

Л.Е. Парамонов, Е.Б. Хромечек, В.В. Абдулкин, В.А. Шмидт

К решению обратных задач на классах эквивалентностиКрасноярский государственный технический университет
Институт биофизики СО РАН, г. Красноярск

Поступила в редакцию 12.01.2004 г.

Рассматривается подход к решению обратных задач, основанный на классификации изотропных ансамблей несферических частиц выпуклой формы. Формулируется и проверяется рабочая гипотеза — эквивалентные изотропные ансамбли частиц имеют близкие по значениям коэффициенты ослабления и поглощения. Результаты иллюстрируются расчетами коэффициентов ослабления хаотически ориентированных эллипсоидальных частиц, гексагональных и круговых цилиндров по точным и приближенным методам.

Оцениваются показатели поглощения смеси фотосинтетических пигментов водоросли *Spirulina platensis* в видимой области спектра ($\lambda = 410 \div 700$ нм), и приводятся их точечные оценки. Оценивается степень разрушения хлоропластов водоросли при ультразвуковом воздействии.

Разнообразие форм несферических частиц, даже без учета их внутренней структуры, делает в большинстве случаев невозможным строгое решение обратных задач по определению микроструктуры (распределение по размерам, форме) ансамблей частиц.

В данной статье рассматривается подход, основанный на классификации ансамблей несферических частиц выпуклой формы по микроструктурным параметрам. К одному классу эквивалентности относятся изотропные ансамбли частиц, имеющие три равных момента распределения, — средние по ансамблю поверхность $\langle S \rangle$, объем $\langle V \rangle$ и квадрат объема $\langle V^2 \rangle$, соответственно второй, третий и шестой моменты распределения. Рассматривается и проверяется рабочая гипотеза — изотропные ансамбли частиц, принадлежащие к одному классу эквивалентности, имеют близкие по значениям коэффициенты ослабления, рассеяния и поглощения, в качестве критерия используется относительная погрешность.

Основанием для формулировки рабочей гипотезы является доказанная в [1, 2] оптическая эквивалентность (в приближениях Рэлея—Ганса—Дебая и аномальной дифракции [3]) хаотически ориентированных ансамблей эллипсоидальных, полидисперсных сфероидальных и сферических частиц, имеющих три равных отмеченных момента распределения. В качестве представителя класса эквивалентности выбирается ансамбль сферических частиц со степенным распределением [2], оптические характеристики которого и будут являться оценкой для любого представителя этого класса. Таким образом, решение обратной задачи может быть сведено к решению на классах эквивалентности и нахождению параметров степенного распределения в той области, где гипотеза принимается.

Корректное применение этого подхода возможно при выполнении следующих необходимых условий: а) однократное рассеяние, б) отсутствие физических полей, ориентирующих частицы, или их равнодействующая равна нулю, в) форма частиц пола-

гается выпуклой, г) ансамбль частиц является изотропным и включает в себя хаотически ориентированные частицы и их зеркальные отражения относительно плоскости рассеяния.

В данной статье оцениваются вариации коэффициентов ослабления в пределах классов эквивалентности, содержащих эллипсоидальные частицы, конечные круговые и гексагональные цилиндры. В качестве приложения с помощью экспериментальных данных оптических спектров поглощения водоросли *Spirulina platensis* оцениваются показатели поглощения смеси пигментов в видимой области.

1. Оптическая эквивалентность изотропных ансамблей эллипсоидальных частиц

В [1, 2], в частности, показано, что в приближениях Рэлея—Ганса—Дебая и аномальной дифракции коэффициенты C ослабления, рассеяния и поглощения хаотически ориентированных эллипсоидальных частиц равны:

1) соответствующим коэффициентам трех различных (за счет перестановок a, b, c) ансамблей полидисперсных хаотически ориентированных сфероидальных частиц

$$\langle C(a, b, c) \rangle = \frac{2a^2 b^2 c^2}{\pi} \int_a^b d\hat{a} \langle C(\hat{a}, \hat{a}, c) \rangle \frac{\hat{a}^{-3}}{\sqrt{(b^2 - \hat{a}^2)(\hat{a}^2 - a^2)}}, \quad (1)$$

где a, b, c — полуоси эллипсоидальной частицы; 2) коэффициентам светорассеяния полидисперсных сферических частиц с весовой функцией, инвариантной относительно перестановки a, b, c :

$$\rho_{eq}(r) = \Theta(c - r)\Theta(r - a) \frac{2a^2 b^2 c^2}{\pi r^5} \times$$

$$\times \int_a^{\min(r,b)} d\hat{a} \frac{\hat{a}}{\sqrt{-(b^2 - \hat{a}^2)(a^2 - \hat{a}^2)(c^2 - \hat{a}^2)(r^2 - \hat{a}^2)}}. \quad (2)$$

Здесь $\Theta(x)$ – функция Хевисайда.

Полученный интеграл после соответствующей подстановки $x = \hat{a}^2$ сводится к полному эллиптическому интегралу 1-го рода в форме Лежандра [2].

Доказанная оптическая эквивалентность имеет более широкую область применения, чем области корректного применения приближений Рэлея–Ганса–Дебая – $|m_r - 1| \ll 1$, $2kr|m_r - 1| \ll 1$ и аномальной дифракции – $|m_r - 1| \ll 1$, $kr \gg 1$, m_r – относительный показатель преломления частицы; r – характерный размер частицы; $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число окружающей среды; λ – длина волны падающего излучения. Об этом свидетельствует представленная на рис. 1 зависимость от m_r и kc ($a : b : c = 1 : 2 : 3$) максимальной попарной относительной погрешности расчета коэффициентов ослабления среди четырех эквивалентных ансамблей частиц и полидисперсных сферических частиц со степенным распределением (см. раздел 2). Эти ансамбли частиц имеют три равных момента распределения: $\langle S \rangle$, $\langle V \rangle$, $\langle V^2 \rangle$. Расчет ядра интегрального оператора в формулах (1), (2) проведен с использованием точных методов – метода Т-матриц и теории Ми.

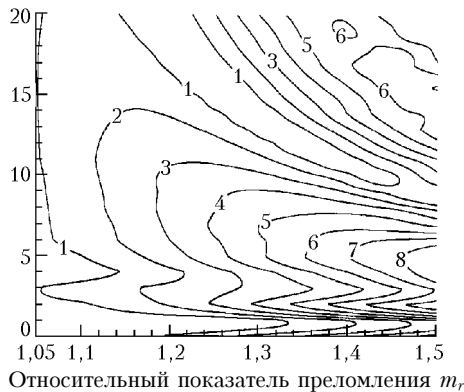


Рис. 1. Максимальная попарная относительная погрешность (в %) коэффициентов ослабления среди эквивалентных хаотически ориентированным эллипсоидальным частицам ансамблей частиц (1), (2) и эквивалентного ансамбля полидисперсных сферических частиц со степенным распределением в зависимости от максимального дифракционного параметра kc и для различных относительных показателей преломления частиц

Логическим продолжением оптической эквивалентности является классификация изотропных ансамблей несферических частиц, которая рассматривается в следующем разделе.

2. Классификация изотропных ансамблей однородных несферических частиц

Равенство трех микроструктурных параметров является отношением эквивалентности и разбивает все изотропные ансамбли на классы эквивалентности. *Изотропные ансамбли частиц, принадлежа-*

щие одному классу, будем называть эквивалентными. В качестве представителя, характеризующего класс, используем полидисперсные сферические частицы со степенным распределением и с функцией плотности распределения вида

$$f(r) = \begin{cases} cr^{-5}, & r_{\min} \leq r \leq r_{\max} \\ 0, & r \notin [r_{\min}, r_{\max}] \end{cases}.$$

Параметры распределения c , r_{\min} , r_{\max} находятся в явном виде из системы уравнений

$$\begin{cases} c\pi \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^{-3} dr = \langle S \rangle, \\ c \frac{4\pi}{3} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^{-2} dr = \langle V \rangle, \\ c \frac{16\pi^2}{9} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r dr = \langle V^2 \rangle. \end{cases}$$

На рис. 2 представлены результаты сравнения коэффициентов ослабления хаотически ориентиро-

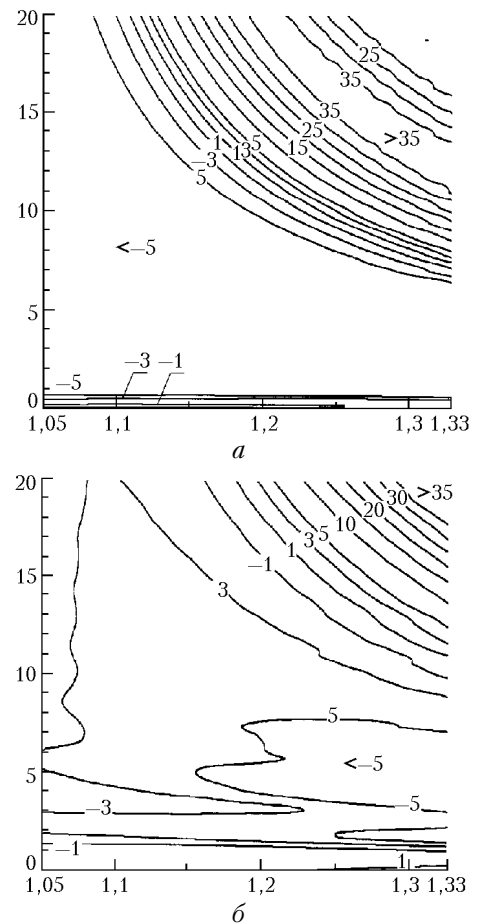


Рис. 2. Относительная погрешность Δ (в %) расчета коэффициентов ослабления ансамбля хаотически ориентированных сжатых ($\epsilon = 2$, а) и вытянутых ($\epsilon = 0,5$, б) круговых цилиндров с помощью эквивалентного ансамбля сферических частиц в зависимости от относительного показателя преломления m_r и максимального дифракционного параметра kc ; ϵ – отношение диаметра основания к длине цилиндра

ванных конечных круговых цилиндров и полидисперсных сферических частиц со степенным распределением в зависимости от относительного показателя преломления частиц. Расчеты проведены с использованием точных методов. Относительная погрешность рассчитывалась по формуле

$$\Delta = \frac{C_{ext}^a - C_{ext}^e}{C_{ext}^e} 100\%,$$

где верхний индекс «а» соответствует расчетам коэффициента ослабления с помощью эквивалентного ансамбля сферических частиц, «е» – точным расчетам с использованием метода Т-матриц.

Гипотеза подтверждается также и для гексагональных цилиндров с соотношением длины L и диаметра d 6 : 1 и относительным показателем преломления $1,311 + 3,11 \cdot 10^{-9}i$. Относительная погрешность расчетов факторов эффективности ослабления для хаотически ориентированных гексагональных цилиндров с помощью FDTD метода (Finite Difference Time Domain Method) [4] и эквивалентного ансамбля сферических частиц со степенным распределением не превышает 10% в диапазоне $6 \leq kL \leq 20$ (рис. 3).

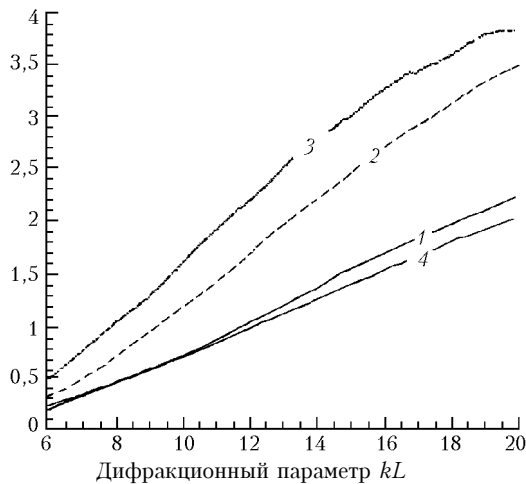


Рис. 3. Фактор эффективности ослабления хаотически ориентированных ледяных гексагональных цилиндров ($L/d = 6$), рассчитанный с использованием FDTD метода (1), эквиволлюсионной (2), эквиволлюсионной (3) сферических частиц [4] и с помощью эквивалентного ансамбля сферических частиц (4)

Среди коэффициентов светорассеяния коэффициент поглощения является наиболее консервативной характеристикой, и для оптически «мягких» частиц возможны упрощения – классы эквивалентности определяются равенством вторых и третьих моментов распределения. В этом случае представителем класса эквивалентности будет и одна частица цилиндрической формы, ориентированная осью симметрии вдоль падающего излучения. Объем и площадь проекции этой частицы совпадают с аналогичными параметрами исследуемой изотропной взвеси частиц, а коэффициент поглощения рассчитывается с использованием приближения аномальной дифракции.

3. Экспериментальный анализ оптических спектров поглощения водорослей (на примере *Spirulina platensis*)

Оценка коэффициента поглощения изотропной биологической взвеси, состоящей из хаотически ориентированных клеток, объемом V и геометрическим сечением S , в приближении однократного рассеяния имеет вид [5]:

$$C_{abs}(\lambda) = [1 - \exp(-\alpha(\lambda)v)]S, \quad (3)$$

где $v = \langle V \rangle / \langle S \rangle$, $\langle V \rangle$, $\langle S \rangle$ – усредненные по взвеси клеток объем и геометрическое сечение соответственно; $\alpha = 4\pi\chi/\lambda$ – показатель поглощения; λ – длина волны падающего излучения; χ – мнимая часть показателя преломления частиц $m_r = n_r + i\chi$.

Используя (3), можно оценить трансформацию спектров поглощения при неизменной массе вещества (или V). Формула для коэффициента трансформации, равного отношению коэффициентов поглощения взвеси клеток и раствора вещества клеток, имеет вид [5, 6]:

$$\eta = (1 - \exp(-\alpha v)) / \alpha v \quad (4)$$

и характеризует удельный коэффициент поглощения в зависимости от дисперсного состава $\alpha\eta = C_{abs}/V$.

При известной микроструктуре взвеси клеток и по измеренным спектрам поглощения взвеси клеток и раствора можно, используя (4), оценить спектр показателей поглощения вещества в рассматриваемом диапазоне длин волн. Однако есть определенные сложности получения раствора пигментов, так как не существует универсального растворителя для всего набора пигментов, который бы растворял одни и не разрушал другие.

Согласно (3) отношение коэффициентов поглощения взвесей, различающихся только геометрическим сечением S , имеет вид

$$k(\lambda) = [1 - \exp(-\alpha(\lambda)v_1)]v_2 / [1 - \exp(-\alpha(\lambda)v_2)]v_1. \quad (5)$$

Чтобы оценить показатели поглощения $\alpha(\lambda)$ смеси пигментов водоросли *Spirulina platensis* с использованием формулы (5), взвесь клеток была подвергнута механическому воздействию с помощью ультразвукового дезинтегратора при частоте 1 МГц, что приводило к изменению S , а объем V оставался неизменным. Данные измерений спектров поглощения для двух отмеченных образцов получены на спектрофотометре СФ-14 и приведены на рис. 4. При измерениях необходимое для корректного применения формулы (3) условие однократного рассеяния достигалось за счет уменьшения концентрации клеток.

Для известных (измеренных) v_i , $i = 1, 2$, и измеренных $k(\lambda)$ показатели поглощения $\alpha(\lambda)$ являются решением нелинейного уравнения (5), которое решается методом простых итераций. Анализ оптических спектров поглощения показал, что меньше

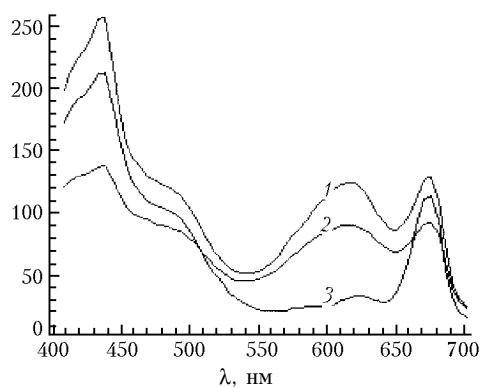


Рис. 4. Оптические спектры поглощения (в условных единицах оптической плотности) для нативных (живых) клеток синезеленой водоросли *Spirulina platensis* (2), клеток после ультразвукового воздействия (3) и восстановленный в результате расчетов спектр поглощения раствора смеси пигментов (1)

всего подвержены отмеченному механическому воздействию пигменты, имеющие максимум поглощения в области $410 \leq \lambda \leq 450$ нм. В дальнейшем все расчеты выполнены в предположении, что пигменты при $\lambda = 415$ нм не теряют свойства поглощать свет и после дезинтеграции клеток.

Микроскопические измерения параметров микроструктуры для образца нативных (живых) клеток водоросли соответствовали $v = 5,73$ мкм, для образца, подвергнутого ультразвуковому воздействию, — $v = 1,61$ мкм. Оценки параметров микроструктуры являются точечными и получены на основании выборочных данных, в качестве модели клетки была использована частица цилиндрической формы.

Способ определения спектра показателей поглощения $\alpha(\lambda)$ включает ряд этапов:

а) определение $\alpha(415)$ из уравнения (5) при известных данных микроскопического анализа v_i , $i = 1, 2$, и измеренном значении $k(415)$;

б) определение $\alpha(\lambda)$ по измеренному отношению (см. рис. 4)

$$\beta(\lambda) = [1 - \exp(-\alpha(\lambda)v)] / [1 - \exp(-\alpha(415)v)] \quad (6)$$

для нативных клеток водоросли ($v = 5,73$ мкм).

Результаты оценок $\alpha(\lambda)$, $\chi(\lambda)$ представлены в таблице.

Спектр поглощения раствора смеси пигментов был восстановлен с помощью расчетов на основе известных $\alpha(\lambda)$ и с использованием (4), результаты представлены на рис. 4.

Известные $\alpha(\lambda)$ позволяют определить параметр микроструктуры v биологической взвеси клеток по данным измерений с последующим восстановлением расчетным путем с помощью формулы (4) спектра показателей поглощения смеси пигментов. Известно [5, 6], что для раствора пигментов ($v \ll 1$) коэффициент поглощения прямо пропорционален объему (биомассе) $C_{abs}(\lambda) = \alpha(\lambda)V$. Использование этого факта, а также сравнение восстановленных спектров поглощения растворов позволяют оценить относительную величину биомассы водорослей, а если

биомасса одного из образцов известна, то и абсолютную величину.

Показатели поглощения смеси пигментов водоросли *Spirulina platensis*

λ , нм	$\alpha(\lambda)$, мкм ⁻¹	$\chi(\lambda) \cdot 10^3$	γ , %
410	0,197	6,42	0,3
415	0,212	7,01	0,0
420	0,222	7,43	0,2
425	0,230	7,76	0,3
430	0,241	8,24	0,8
435	0,255	8,82	1,2
440	0,257	8,99	1,4
445	0,216	7,64	0,9
450	0,180	6,43	1,0
455	0,155	5,59	1,2
460	0,143	5,24	4,4
465	0,135	4,98	7,2
470	0,130	4,88	7,9
475	0,124	4,69	7,8
480	0,121	4,60	8,0
485	0,119	4,58	8,5
490	0,115	4,48	8,5
495	0,111	4,38	10,6
500	0,104	4,14	12,0
505	0,094	3,77	14,2
510	0,083	3,35	17,1
515	0,074	3,04	22,2
520	0,066	2,74	24,0
525	0,059	2,48	27,4
530	0,054	2,28	35,5
535	0,051	2,19	40,2
540	0,050	2,15	46,7
545	0,051	2,23	52,0
550	0,053	2,30	58,9
555	0,055	2,44	62,7
560	0,059	2,64	66,9
565	0,063	2,85	69,0
570	0,072	3,27	71,3
575	0,079	3,64	72,1
580	0,086	3,95	73,6
585	0,092	4,29	74,3
590	0,101	4,72	76,5
595	0,108	5,09	78,0
600	0,111	5,31	78,7
605	0,117	5,62	78,0
610	0,121	5,85	76,2
615	0,122	5,99	74,9
620	0,122	6,04	73,3
625	0,117	5,81	71,9
630	0,111	5,57	71,4
635	0,101	5,08	70,4
640	0,092	4,69	69,9
645	0,086	4,40	66,5
650	0,084	4,35	57,4
655	0,089	4,63	44,5
660	0,099	5,19	28,5
665	0,113	5,98	12,0
670	0,124	6,63	3,4
675	0,127	6,84	3,8
680	0,109	5,92	9,1
685	0,073	4,00	22,9
690	0,044	2,40	25,1
695	0,031	1,69	32,5
700	0,024	1,33	34,1

Коэффициент поглощения взвеси биологических клеток является монотонно убывающей функцией v . Дезинтеграция клеток сопровождается уменьшением

v. Однако в области $510 < \lambda < 660$ нм картина противоположна ожидаемой, что связано с разрушением особых структурных единиц — хлоропластов, где находятся пигменты, взаимодействующие между собой и другими веществами клетки, и как следствие — уменьшение поглотительной способности. Косвенно оценку степени разрушения пигментов γ (%) проведем, оценивая уменьшение поглощения:

$$\gamma = 100[\alpha(\lambda) - \alpha^L(\lambda)]/\alpha(\lambda),$$

где $\alpha^L(\lambda)$ — показатель поглощения, рассчитанный на основе спектра поглощения взвеси клеток после ультразвукового воздействия. Уменьшение поглощения интерпретируется как уменьшение концентрации пигментов. Данные о степени разрушения пигментов представлены в таблице.

Отметим, что оценки показателей поглощения являются точечными и зависят 1) от выбора расчетной формулы коэффициента поглощения, 2) от оценок микроструктурных параметров на основе выборки и 3) от погрешности измерений оптической плотности. Эти факторы вносят погрешность в определение показателей поглощения, их влияние на конечный результат здесь не рассматривается и требует отдельного изучения.

Полученные значения $\alpha(\lambda)$ для *Spirulina platensis* согласуются с аналогичными данными для синезеленой водоросли *Chroococcus sp.* [7].

Знание показателей поглощения пигментов в видимой области спектра может быть использовано для экспрессной оценки концентрации (биомассы) монокультуры водорослей, а также для исследования изменения пигментного состава водорослей в зависимости от внешних условий (света, питания), физиологического состояния клеток.

Заключение

Изложенный в статье подход можно рассматривать в качестве первого приближения при решении обратных задач. При наличии априорной информа-

ции о форме частиц и показателе преломления решение включает следующие этапы.

1. Определение области изменения параметров (размера, формы и показателя преломления частиц), где гипотеза принимается. Критерием является относительная погрешность расчета оптических характеристик с использованием эквивалентного ансамбля полидисперсных сферических частиц.

2. Решение обратной задачи в области принятия гипотезы сводится к нахождению параметров эквивалентного ансамбля со степенным распределением — c , r_{\min} , r_{\max} .

3. Если r_{\min} , r_{\max} найдены, то определяются следующие относительные величины: $\langle V \rangle / \langle S \rangle$, $\langle V^2 \rangle / \langle S \rangle$, характеризующие распределение относительного объема частиц.

Отметим, что наиболее эффективен настоящий подход при исследовании взвесей биологических частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант 4F0296).

1. *Парамонов Л.Е.* Об оптической эквивалентности хаотически ориентированных эллипсоидальных и полидисперсных сферических частиц. Сечения ослабления, рассеяния и поглощения // *Оптика и спектроскопия*. 1994. Т. 77. № 4. С. 660–663.
2. *Парамонов Л.Е.* Рассеяние света эллипсоидальными частицами. I. Препр. / *Ин-т физики СО РАН (Красноярск)*. 2003. № 826. 32 с.
3. *Ван де Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 536 с.
4. *Yang P., Liou K.N.* Finite difference time domain method for light by nonspherical and inhomogeneous particles // *Light scattering by nonspherical particles* / Eds. M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier and L.D. Travis. San Diego: Academic Press, 2000. P. 173–221.
5. *Парамонов Л.Е.* Теоретический анализ оптических спектров поглощения водорослей // *Океанология*. 1995. Т. 35. № 5. С. 719–724.
6. *Шифрин К.С.* Введение в оптику океана. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 278 с.
7. *Kirk J.T.O.* A theoretical analysis of the contribution of algal cells to the attenuation of light within natural waters. II. Spherical cells // *New Phytol.* 1975. V. 75. P. 21–36.

L.E. Paramonov, E.B. Khromechek, V.V. Abdulkin, V.A. Schmidt. On solution of inverse problems on equivalence classes.

An approach to solving inverse problems based on classification of isotropic ensembles of nonspherical particles is considered. The hypothesis that equivalent ensembles have close extinction coefficients is formulated and checked. The results are illustrated by numerical calculations of extinction coefficients for randomly oriented ellipsoidal particles, hexagonal and circular cylinders.

The absorption coefficients for the pigment mixture of *Spirulina platensis* for the photosynthetic waveband ($\lambda = 410–700$ nm) are estimated. The degree of destruction of chloroplasts under mechanical effect is calculated.