

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Хабибуллин Владислав Рафаэлевич

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
МЕТОДОМ ТЕРМОЛИНЗОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С КОНТРОЛЕМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ**

Специальность – 1.4.2 Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н, доц., проф. РАН

Проскурнин М.А.

Москва 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ФОТОТЕРМИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	13
1.1 ФОТОТЕРМИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	13
1.2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЖИДКОСТЕЙ.....	17
1.3. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	20
1.4. ДИФФУЗИОННЫЙ МАССООБМЕН	20
1.5. ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОХИМИИ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ	21
1.5.1. Мониторинг фотохимических и фотоиндуцированных реакций. Определение квантовых выходов.....	21
1.5.2. Сочетание фототермической спектроскопии с флуориметрией.....	21
1.5.3. Тушение флуоресценции	22
1.6. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	23
1.6.1. Мониторинг реакций по изменению оптических свойств	23
1.6.2 Мониторинг реакций по изменению температуропроводности	24
1.7. ТЕРМОЛИНЗОВАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ	25
1.7.1 Одновременное определение концентрации и теплофизических параметров	28
1.7.2. Обнаружение одиночных молекул или частиц	29
1.8. ИК-ТЕРМОЛИНЗОВАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ.....	30
1.9. БИМЕДИЦИНСКИЕ ЗАДАЧИ ТЕРМОЛИНЗОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ.....	31
1.9.1. Теплофизические параметры биологических систем.....	32
1.10. ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ	33
1.11. ТОЧНОСТЬ ТЕРМОЛИНЗОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ	34
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ РАБОТЫ	36
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ	39
2.1. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И РЕАКТИВЫ	39
2.1.1. Реагенты и растворители	39

2.1.2. Образцы	39
2.1.3. Характеристика дисперсий диоксида кремния.....	39
2.1.3. Характеристика наночастиц полистирола	40
2.2. ОБОРУДОВАНИЕ	40
2.2.1. Термолинзовый спектрометр	40
2.2.2. Другое оборудование	44
2.2.3. Дополнительное оборудование.....	44
2.3. ПОСУДА И РАСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	44
2.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ФОТОТЕРМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.....	45
2.4.1. Модель Шена–Снука	45
2.4.2 Термолинзовые измерения гомогенных систем.....	46
2.4.3. Статистический анализ.....	48

ГЛАВА 3. ПРАВИЛЬНОСТЬ ТЕРМОЛИНЗОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМ	49
3.1. УСЛОВИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	49
3.2. ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ	51
3.3. ПОГРЕШНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЛУЧЕЙ	55
3.4. ПОЛОЖЕНИЕ КЮВЕТЫ	57
3.5. ДЕТЕКТОР	59
3.6. ОБРАЗЕЦ	62
3.6.1. Микропримеси и пыль.....	68
3.7. ВРЕМЯ ДОСТИЖЕНИЯ СТАЦИОНАРНОГО ТЕРМОЛИНЗОВОГО ЭФФЕКТА. ЧАСТОТА РАБОТЫ ПЕРЕРЫВАТЕЛЯ	70
3.8. СООТНОШЕНИЕ ЛУЧЕЙ В КЮВЕТЕ	71
3.9. ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ИЗМЕРЕНИЙ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ РАЗВИТИЯ ТЕРМОЛИНЗЫ	74
3.10. АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ ЧИСТЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ.....	75
3.11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ИЗ ГЛАВЫ 3	76

ГЛАВА 4. ПРАВИЛЬНОСТЬ ТЕРМОЛИНЗОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С НИЗКИМ ОПТИЧЕСКИМ ПОГЛОЩЕНИЕМ	80
---	-----------

4.1. ДИСПЕРСИИ ОКСИДА КРЕМНИЯ	80
4.1.1. Результаты термолинзовых измерений	80
4.1.2. Правильность термолинзовых измерений	84
4.1.3. Температуропроводность водной дисперсии SiO ₂ . Сравнение результатов двух методов	88
4.2. АНАЛИЗ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИСТИРОЛА.....	94
4.2.1. Переходные термолинзовые измерения	98
4.2.2. Измерение температуропроводности.....	101
4.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ИЗ ГЛАВЫ 4	104
ГЛАВА 5. ПРАВИЛЬНОСТЬ ТЕРМОЛИНЗОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С ВЫСОКИМ ОПТИЧЕСКИМ ПОГЛОЩЕНИЕМ.....	106
5.1. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ОКСИДА ГРАФЕНА	106
5.2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА ГРАФЕНА	108
5.3. ПРАВИЛЬНОСТЬ НАХОЖДЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ.....	111
5.4. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИНДУЦИРУЮЩЕГО ЛАЗЕРА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСИЙ ОКСИДА ГРАФЕНА	115
5.5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ИЗ ГЛАВЫ 5	117
ГЛАВА 6. ТЕРМОЛИНЗОВАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ	119
6.1. ПЕРЕХОДНЫЕ ТЕРМОЛИНЗОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ. СОЛЬВАТАЦИЯ.....	120
6.2. СТАЦИОНАРНЫЕ ТЕРМОЛИНЗОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ. ФОТООБЕСЦВЕЧИВАНИЕ	124
6.3. ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ. ДЕГРАДАЦИЯ АНАЛИТОВ.....	126
6.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ИЗ ГЛАВЫ 6	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
ВЫВОДЫ	132
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Фототермическая спектроскопия (ФТС) — группа методов молекулярной абсорбционной и одновременно тепловой спектроскопии, в основе которых — превращение поглощенного исследуемым образцом излучения в оптической или ИК-областях в тепло за счет безызлучательной релаксации возбужденных состояний. Это приводит к возникновению оптической анизотропии, т.е. в исследуемом объекте образуется индуцированный тепловым полем оптический элемент. Сигнал в ФТС также зависит от характеристик объекта, определяющих как динамику достижения теплового стационарного состояния под действием излучения, так и само это стационарное состояние. Таким образом, ФТС предоставляет информацию как о светопоглощении, так и о теплофизических свойствах исследуемых объектов. Связь оптических характеристик этого термооптического элемента и концентрации вещества составляет основу применения ФТС в химическом анализе: измерения светопоглощения на уровне оптических плотностей до 10^{-7} и до пикомолярных концентраций в объемах до фемто/нанолитров и в поверхностных слоях.

Одно из основных мест среди методов ФТС занимает термлинзовая спектрометрия (ТЛС), которая основана на фототермически индуцированном изменении показателя преломления исследуемого объекта. ТЛС используется как высокочувствительный метод количественного химического анализа (и как детектор в жидкостной хроматографии и проточных методах анализа), так и для установления спектральных характеристик (коэффициентов поглощения, квантовых выходов и др.), теплофизических параметров (теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность) и термодинамических констант, а также в исследованиях кинетики и механизма химических реакций.

Применение ТЛС в аналитической химии связано в основном с анализом гомогенных систем (истинных растворов). Применительно к жидким гетерофазным объектам: дисперсным системам наноматериалов (углеродным и органическим наноматериалам, высокодисперсным системам наночастиц металлов и их оксидов и квантовых точек), биологическим системам, растворам макромолекул и полимерных нано-/микрочастиц, возможности ТЛС изучены недостаточно, несмотря на обширность исследований в этой области. Во всех этих объектах необходимо определять

соединения разных классов и одновременно оценивать физико-химические характеристики объектов, в том числе нелинейно зависящие от содержаний компонентов. При этом компоненты этих объектов могут участвовать в фото- и термоиндуцированных процессах.

Сложность проблемы дополнительно возрастает из-за того, что факторы, определяющие погрешности термолинзовых измерений в дисперсных системах и фотохимически активных объектах, ранее специально не изучались. Не развиты подходы к анализу и интерпретации результатов фототермических измерений спектральных характеристик и теплофизических параметров для высокодисперсных систем, что часто приводит к противоречивым данным. Отсутствие соответствующих данных не позволяет оптимизировать методики измерений и повысить достоверность результатов анализа дисперсных систем, в частности для медико-биологических исследований. Очевидно, что развитие термолинзовой спектроскопии и ее применение к анализу и исследованию дисперсных систем является актуальным направлением химико-аналитических исследований. В частности, следует рассмотреть факторы точности фототермических измерений, оптимизировать способы измерения сигнала и разработать подходы к фототермическому анализу дисперсных систем.

Целью работы являлось обеспечение точности измерения фототермических сигналов в ходе количественного анализа высокодисперсных систем методом термолинзовой спектроскопии, а также развитие подходов к фототермическому анализу и исследованию свойств этих систем с учетом их физико-химических, морфологических и оптических свойств.

Достижение цели исследования требовало решения следующих **задач**:

1. Выявить и оценить влияние инструментальных факторов на систематическую и случайную погрешность результатов стационарных и времяразрешенных термолинзовых измерений в жидкостях.
2. Предложить обоснованные рекомендации по геометрии оптической схемы термолинзового спектрометра, обеспечивающей высокую точность и чувствительность измерений.
3. Выявить и оценить факторы, связанные с объектом анализа, влияющие на си-

стематическую и случайную погрешность определения компонентов гомогенных и гетерогенных (высокодисперсных) систем по оптическим и теплофизическим параметрам.

4. Дать рекомендации для разработки методик анализа высокодисперсных систем при помощи термолинзовой спектроскопии.

Научная новизна работы

1. Выявлены и систематизированы основные инструментальные факторы, а также факторы, связанные с объектом анализа и параметрами фототермических измерений, и оценены их вклады в систематическую и случайную погрешности результатов измерений светопоглощения и температуропроводности жидкостей методом термолинзовой спектроскопии.
2. Экспериментально получены границы применимости базовой модели стационарных и времяразрешенных термолинзовых измерений светопоглощения и температуропроводности гомогенных (органические растворители, вода) и высокодисперсных систем (золи наночастиц и органические растворы фталоцианинов).
3. Для гомогенных и высокодисперсных систем (золи наночастиц, растворы фталоцианинов, концентрации 0,01–10 мг/мл и характеристические размеры 7–80 нм, соответственно) показано, что температуропроводность является аналитическим сигналом, пригодным для оценки общего массового содержания дисперсной фазы, а также, при известной концентрации, для оценки размера дисперсной фазы и использоваться для контроля процессов сольватации, агрегации/распада и протекания фотоиндуцированных реакций.
4. Выявлены условия фототермического определения компонентов гомогенных растворов и высокодисперсных систем (золи наночастиц и органические растворы фталоцианинов) по измерению светопоглощения и температуропроводности как аналитических сигналов методом термолинзовой спектроскопии, при которых случайная погрешность определения не превышает 5% по светопоглощению и 10% по температуропроводности.

5. Методом термолинзовой спектроскопии выявлены фотохимические превращения водной дисперсии оксида графена, индуцируемые лазерным излучением. Под действием лазерного излучения (532 нм, 200 мВт) в дисперсии протекают процессы восстановления и распада оксида графена.
6. Анализ результатов термолинзовых измерений органических дисперсий замещенных фталоцианинов лютеция и субпорфиразинов бора на уровне 10 нмоль/л выявил протекание фотоиндуцированных процессов, а также процессов сольватации фталоцианинов в течение нескольких месяцев. Для фталоцианинов лютеция установлено влияние заместителей в параположении на скорость фотоиндуцированного процесса.

Практическая значимость работы

1. Полученные результаты позволяют оптимизировать геометрическую и оптическую схему термолинзовых спектрометров и дать рекомендации к выбору условий и параметров измерений температуропроводности и термолинзового сигнала гомогенных и гетерогенных жидкостей с высокой точностью (систематическая погрешность ниже 1%) и относительным стандартным отклонением в условиях воспроизводимости 2% с временем анализа 7–10 мин. Это обеспечивает пределы определения компонентов дисперсной фазы на уровне нмоль/л (мкг/л).
2. Предложены условия проведения анализа и алгоритмы обработки результатов фототермических измерений высокодисперсных систем (золи наночастиц, растворы макромолекул), которые обеспечивают измерение как светопоглощения, так и температуропроводности с систематической погрешностью не более 5%. Предложены критерии и их критические значения, свидетельствующие о значимой систематической погрешности измерений светопоглощения и температуропроводности в таких высокодисперсных системах.
3. Термолинзовая спектроскопия в параллельно-лучевом варианте с рассогласованием мод может применяться в качестве метода оценки концентрации, а также молекулярной массы и размера дисперсной фазы в диапазоне концентраций 0,1–10 мг/л, размеров от нано и микрометров и молекулярной массы

0,5–14 кДа при малом светопоглощении ($A < 0.05$ для водных и $A < 0.035$ для органических сред). Представлены методические рекомендации по выбору параметров термолинзового определения компонентов водных высокодисперсных систем по светопоглощению и температуропроводности.

4. Результаты фототермического измерения температуропроводности водных дисперсий оксида графена демонстрируют их теплоизоляционные свойства в диапазоне концентраций 0,01–1 мг/л и молекулярных масс 0,5–14 кДа.
5. Результаты фототермического измерения водных дисперсий наночастиц диоксида кремния размеров 7–22 нм в низких концентрациях (до 15–25 мг/мл) доказывают их эффективность как теплопроводящих наножидкостей (прирост температуропроводности по сравнению с водой составляет более 30%).

Положения, выносимые на защиту

1. Выбор параметров оптической схемы, режимов фототермических измерений и алгоритмов обработки данных в параллельно-лучевой термолинзовой спектрометрии с рассогласованием мод лучей позволяет снизить систематическую погрешность, вызванную инструментальными факторами, до величин, которые незначимо влияют на результаты стационарных и времяразрешенных термолинзовых измерений в жидкостях.
2. Выбор диапазона оптических плотностей (ниже 0.05 для водных сред и 0.035 для практически важных органических растворителей) и предложенный алгоритм обработки времяразрешенных кривых (снижение вклада эффектов, сопутствующих основному фототермическому эффекту, в суммарный сигнал до 0.001%) в параллельно-лучевой термолинзовой спектрометрии обеспечивают систематическую погрешность, вызванную свойствами среды, на уровне менее 1% при определении компонентов как гомогенных жидкостей, так и дисперсных систем при помощи как оптических (оптическая плотность, закон Бера), так и теплофизических свойств (температуропроводность).
3. Для дисперсных систем с известным составом, диапазоном концентраций и низким светопоглощением температуропроводность служит аналитическим

сигналом термолинзовых измерений, который позволяет в зависимости от задачи оценивать концентрацию дисперсной фазы для частиц известного размера (в диапазоне от нано- до микрометров), устанавливать изменение размера частиц (агрегация, дезагрегация и другие процессы), оценивать молекулярную массу частиц (в диапазоне 0,5–14 кДа), устанавливать протекание фотоиндуцированных процессов в исследуемой системе.

4. Разработанные алгоритмы обработки данных и выбор времени измерений (до 150 мс на один цикл фототермического нагрева) в параллельно-лучевой термолинзовой спектроскопии обеспечивает систематическую погрешность, вызванную гетерогенностью дисперсной системы, для широкого круга объектов (золи наночастиц различной природы, агрегаты макромолекул) на уровне менее 5% при использовании как светопоглощения, так и температуропроводности в качестве аналитического сигнала.
5. Предложенные условия и параметры измерений образца (мощность индуцирующего излучения и диапазон сигнала) в параллельно-лучевой термолинзовой спектроскопии обеспечивает общую случайную погрешность определения компонентов широкого круга водных дисперсных систем (наночастицы различной природы, растворы макромолекул) на уровне относительного стандартного отклонения в условиях воспроизводимости менее 5% (в диапазоне концентраций 0.01–10 мг/л или 0.01–1 мкмоль/л) для светопоглощения как аналитического сигнала.
6. Предложенные условия, параметры измерений и свойства образца (мощность индуцирующего излучения и диапазон оптических плотностей) в параллельно-лучевой термолинзовой спектроскопии обеспечивают общую случайную погрешность определения компонентов широкого круга водных дисперсных систем (золи наночастиц различной природы, растворы макромолекул) на уровне относительного стандартного отклонения в условиях воспроизводимости менее 10% (в диапазоне концентраций 0,1–10 мг/л) при использовании температуропроводности как зависящего от концентрации аналитического сигнала.

Степень достоверности

Степень достоверности результатов проведенных исследований обеспечивалась применением современного спектроскопического и теплофизического оборудования, реагентов высокой чистоты, современных методик проведения анализа и средств обработки результатов экспериментов. На момент проведения измерений все серийно выпускаемое оборудование, оборудование для измерений массы и объема имело свидетельства о периодической поверке.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.2 Аналитическая химия по областям исследований: методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); анализ объектов окружающей среды; анализ пищевых продуктов; анализ лекарственных препаратов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в сборе и анализе литературы по теме научной квалификационной работы. Автор проводил юстировку и оптимизацию параметров работы спектрометра, а также физико-химические исследования гомогенных и гетерогенных образцов, анализ и обработку экспериментальных данных. Участвовал в планировании, подготовке и проведении работ по теме диссертации. Участвовал в обсуждении результатов, подготовке публикаций, представлении результатов работы в периодическую печать и на научные конференции. В экспериментальную часть диссертации входят результаты, полученные непосредственно автором в период с 2019 по 2024 гг. за исключением измерений методом теплового потока (к.х.н. Усольцева Л.О., химический факультет МГУ).

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения полученных результатов (главы 3–6), заключе-

ния, основных выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы и опубликованных работ. Работа изложена на 159 страницах, содержит 60 рисунков и 10 таблиц. Список литературы содержит более 270 работ.

Публикации и сведения об апробации работы

Основное содержание работы в полной мере изложено в 12 публикациях, из них 7 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 Аналитическая химия и 5 докладов на всероссийских и международных конференциях: XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022" (Москва, Россия, 2022), 21st International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (Блед, Словения, 2022), IV Съезд аналитиков России (Москва, Россия, 2022), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, Россия, 2023), Conference On Photonics For Advanced Spectroscopy And Sensing (Кастелланета-Марина, Италия, 2023), Вторая Всероссийская конференция с международным участием «Микропластик в науке о полимерах» (Великий Новгород, Россия, 2024).

ГЛАВА 1. ФОТОТЕРМИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)¹

1.1 Фототермическая спектроскопия

Фототермическая спектроскопия — это группа методов, основанных на регистрации термоиндуцированных изменений в образце, вызванных воздействием электромагнитного излучения, прошедшего через образец. При этом возникают *термооптические* и *оптоакустические* явления, представленные на рис. 1. Фототермическая спектроскопия дополняет другие методы молекулярной абсорбционной спектроскопии, основанные на пропускании *или* отражении электромагнитного излучения.



Рис. 1. Общая схема формирования фототермических и оптоакустических процессов и конкурирующих процессов.

Фототермическая спектроскопия также относится и к теплофизическим методам исследования, поскольку исследуемые эффекты связаны с распределением тепла и зависят от теплофизических параметров исследуемого образца. Так, фототермические методы используются для измерений теплопроводности (k), температуропроводности (D), теплоемкости (C_p), коэффициенте теплового расширения (β),

¹ При подготовке данной главы диссертации использована публикация, выполненная автором лично или в соавторстве, в которой, согласно Положению о присуждении учёных степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Proskurnin M.A., **Khabibullin V.R.**, Usoltseva L.O., Vyrko E.A., Mikheev I.V., Volkov D.S. Photothermal and optoacoustic spectroscopy: current state and outlooks // *Physics Uspekhi*. 2022. V. 65, N. 1. P. 270-312. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.05.038976> (Импакт-фактор по Web of Science 2023 **3.1, Q1** по Web of Science 2023, Scopus CiteScore 2024 **4.3**), 20%.

вязкости (ρ) и др., и получении спектров фототермических свойств, (*фототермические спектры*) исследуемых объектов [1, 2].

Такая двойственная природа регистрируемых сигналов позволяет одновременно измерять оптические и тепловые свойства исследуемого объекта. При этом, ФТС превосходит по чувствительности другие методы оптической и тепловой спектроскопии [3].

ФТС применяется к широкому кругу объектов, как к объемно-поглощающим (растворы, стекла и т.д.), так и к поверхностно-поглощающим образцам (пленкам и слоистым материалам). Возможность изменения параметров измерений (частоты прерывателя, мощности излучения, времени регистрации сигнала и т.д.) позволяет анализ на разной глубине проникновения и профилировать по толщине, а также с различным временным разрешением (от нескольких миллисекунд, до нескольких минут).

Классификация фототермических методов, как правило, проводится по результату нагрева образца индуцирующим лазером и последующей тепловой релаксацией (рис. 1), которая приводит к возникновению следующих эффектов: (1) фототермическая генерация тепловых волн; (2) формирование неоднородного температурного поля, которое проявляется как изменение показателя преломления среды или давления (*термооптическая и фотоакустическая спектроскопии*); (3) испускание вторичного излучения нагретой поверхностью образца (*фототермическая радиометрия*).

Фотоакустическая спектроскопия (ФТС) основана на регистрации звуковых волн, генерируемых в процессе нагрева образца [4]. В настоящее время фотоакустическая спектроскопия является наиболее интенсивно развивающейся областью фототермических методов, достижения в применении ОАС требуют отдельного рассмотрения, что выходит за рамки этого обзора и работы в целом.

Термолинзовая спектрометрия (ТЛС) является наиболее распространенным фототермическим методом исследования жидких сред и чаще других методов ФТС применяется в прикладной и аналитической химии [5, 6]. Термическая релаксация приводит к неоднородному пространственному профилю показателя преломления в образце, действующем как линза (*эффект тепловой линзы*). Ее сила пропорциональна поглощению образца и, следовательно, концентрации хромофора.

Для твердых образцов в оптическом и ИК диапазонах среди термооптических методов наиболее распространена *спектроскопия фототермического отклонения (ФТО)* [5, 7-9]. Модулированный или импульсный фототермический нагрев образца с плоской поверхностью приводит к тепловой релаксации, которая создает температурное поле и тепловые волны не только в самом образце, но и в так называемой контактной среде (воздухе, продувочном газе или контактной жидкости), над образцом. В результате в этой среде возникает градиент показателя преломления, который в свою очередь приводит к отклонению зондирующего луча, распространяющегося в контактной среде параллельно поверхности образца *или* под определенным углом к образцу (эффект миража, *фототермическое зеркало*). Величина эффекта связана с поглощающими и тепловыми свойствами (теплоемкостью, теплопроводностью) поверхности и окружающей среды. Преимущество спектроскопии ФТО, помимо высокой чувствительности, состоит в том, что в большинстве случаев не требуется сложной пробоподготовки поверхности. Небольшое измельчение повышает чувствительность и позволяет избежать спектральных эффектов отражения [7, 10, 11].

Фототермическая радиометрия (ФТР) используется для изучения поглощения поверхностей и слоистых объектов [5, 12]. Частичное поглощение модулированного или импульсного лазерного излучения приводит к тепловым волнам. Фототермически нагретый образец испускает вторичное ИК-излучение из-за тепловой релаксации, которое регистрируется ИК-детектором. Количество излучаемой энергии пропорционально коэффициенту поглощения образца. В ФТР скорость развития сигнала значительно выше, чем в других фототермических методах, что объясняется тем, что для развития деформации поверхности и градиента температуры в окружающей среде требуется значительное время по сравнению со временем тепловой релаксации.

Достоинствами ФТР являются дистанционное зондирование, простота конструкции экспериментальной установки, высокое пространственное и временное разрешение (10^{-6} – 10^{-5} с, до 10^{-8} – 10^{-7} с для импульсных методов) [13-15]. Латеральное пространственное разрешение ФТР определяется фокусировкой индуцирующего излучения и не отличается от такового в других оптико-акустических и фототермических методах. Как и в ОАС и ФТС, величина термодиффузии материала ха-

рактирует предельную глубину проникновения тепловой волны, до которой эффективна ФТР. Временное разрешение метода определяется откликом вторичного излучения, регистрируемым тепловым или инфракрасным детектором, и ограничивается его временем отклика. В целом параметры ФТР позволяют использовать этот метод для контроля быстропротекающих процессов [16-18].

Фототермические и оптоакустические методы также делятся на две основные категории: *бесконтактные*, в которых используется дистанционная система детектирования, и *контактные*, когда образец находится в непосредственном контакте с системой детектирования [19].

Помимо стационарных сигналов, соответствующих установлению теплового равновесия, для рассматриваемых явлений имеют значение нестационарные параметры формирования и диссипации наведенных тепловых полей и волн, в связи с чем принципиально важны измерения переходных фототермических процессов с временным разрешением. В первом приближении амплитуда сигнала в фототермической спектроскопии пропорциональна поглощению света, а скорость изменения сигнала определяется теплофизическими свойствами исследуемого объекта и его динамическими характеристиками, в первую очередь температуропроводностью и тепловой инерцией (эффузией).

Как и в других областях спектроскопии, фототермические методы можно классифицировать по времени анализа.

К первой группе относятся методы, основанные на быстрых (микросекундные и меньшие временные масштабы) фототермических явлениях, такие как ФТР, метод фототермически наведенной термодифракционной решетки с временным разрешением [20, 21], метод импульсного вынужденного теплового рассеяния (ИВТР) [22, 23]. Эти методы применяются для изучения динамики переноса заряда [24, 25], термоупругих свойств [22] и сверхбыстрого переноса тепла внутри наночастиц (НЧ) [26, 27].

Ко второй группе методов относятся ТЛС и ФСО, соответствующие установлению стационарного состояния или переходным измерениям в масштабах от нескольких миллисекунд до нескольких секунд. Эти относительно медленные фототермические методы используются для изучения установившихся равновесий, оценки тепловых макропараметров жидкостей, получения спектров, изучения теплообмена

между фазами дисперсных сред и, таким образом, теплофизических параметров объекта в целом [28, 29].

Предметом рассмотрения в этой работе является термолинзовая спектроскопия. Отсюда, дальнейшее рассмотрение фототермических методов будет ограничено ТЛС. Определение свойств материалов всегда было одной из основных задач при разработке фототермических методов. В последнее время постоянно увеличивается число приложений в этой области, в том числе для изучения свойств и оценки физико-химических параметров многих типов новых материалов. В этом разделе представлены наиболее типичные примеры, такие как определение теплофизических и оптических и спектральных характеристик для материаловедения.

1.2. Теплофизические параметры жидкостей

Коэффициенты температуропроводности и теплопроводности являются основными теплофизическими параметрами. Теплопроводность имеет значение при решении многих технических задач: теплообмен в электронных устройствах, ядерных реакторах, самолетах и космических аппаратах и т. д. [28, 30]. Стационарные или равновесные методы определения коэффициента теплопроводности реализуются преимущественно в установках и оборудовании для твердых образцов с фиксированными геометрическими параметрами. Нестационарные методы определения температуропроводности в настоящее время получили широкое распространение из-за быстроты измерений (коэффициент теплопроводности рассчитывается косвенным путем). Однако для получения достоверных результатов нестационарными методами следует строго соблюдать условия измерений, а при расчете коэффициента теплопроводности на основе температуропроводности учитывать погрешность определения плотности и теплоемкости сторонними методами. Фототермические методы, выделенные среди нестационарных, относятся как к оптической молекулярной, так и к тепловой спектроскопии и обеспечивают высокую точность и прецизионность.

Стандартные методы измерения теплопроводности жидкостей (метод горячих пластин, метод коаксиальных цилиндров, метод горячей проволоки, метод 3ω , метод *горячего* диска, метод колебаний температуры, метод лазерной вспышки) известны давно. В настоящее время на процесс выбора большое влияние оказывает наличие коммерческого решения, что значительно упрощает получение результатов.

Кроме того, преимуществом является наличие относительно недорогого оборудования, позволяющего проводить экспресс-измерения, например, прибора KD2 Pro (Decagon Devices, Inc., США) на основе метода горячей проволоки, обеспечивающего точность измерения теплопроводности $\pm 5\%$ в диапазоне от 0,2 до 2 Вт $(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$. Однако когда предметом изучения являются сложные объекты, такие как коллоидные системы, простота и универсальность могут быть источниками неверных данных.

Оценка фототермических методов определения теплопроводности жидкостей показывает, что они перспективны для комплексного анализа как гомогенных, так и гетерогенных сред [31]. В основном их задачей является определение коэффициента температуропроводности или тепловой эффузии. Преимущество коллоидных растворов состоит в том, что сигнал в фототермической спектроскопии зависит от теплофизических свойств объекта и его термической неоднородности.

Среди методов ФТС наиболее распространенным и универсальным методом для жидких сред является ТЛС. В последние годы акцент на его использовании для характеристики материалов сместился в сторону более сложных многокомпонентных систем и гетерогенных сред [32-37]. Как для однородных, так и для неоднородных сред температуропроводность получается из характеристического времени (несколько миллисекунд) развития термолинзы, которое определяется как подгоночная переменная при аппроксимации экспериментальных данных теоретическим уравнением нестационарного термолинзового сигнала для однородной среды. Для расчетов нужен только радиус зондирующего лазерного луча в образце, измерение которого может внести погрешность; поэтому измерения иногда используют относительно эталонного образца с известной температуропроводностью, воды, этанола, ацетонитрила и др. растворителей [38]. Иногда теплопроводность получают из установившегося сигнала, но в этом случае температурная производная показателя преломления должна быть известна для каждого образца [39].

В основном имеющиеся данные относятся к определению температуропроводности двухфазных систем и теплопроводящих наножидкостей, содержащих НЧ металлов и их оксидов. Увеличение температуропроводности обычно наблюдается с увеличением концентрации [40-42] и размера [28, 43] наночастиц; однако известны результаты с противоположными закономерностями [44, 45]. Исследования НЧ Ag

различной формы, стабилизированных мицеллами бромидом цетилтриметиламмония, показали, что наиболее эффективно улучшают температуропроводность НЧ палочковидной формы [46]. Следует отметить, что для близких по составу коллоидных растворов приросты коэффициента теплопроводности сильно различаются, а закономерности зависимостей теплофизических свойств от концентрации и размера не совпадают. Такая ситуация характерна для дисперсных систем, независимо от того, используются ли тепловые или оптические методы, и может быть связана с различными физико-химическими свойствами двухфазных жидкостей. Тем не менее, эти разногласия могут быть следствием получения некорректных данных из-за использования стандартных однородных моделей термолинзового сигнала, которые, вероятно, нуждаются в корректировке, как это сделано в работе [47].

В заключение данного раздела подчеркнем следующие ограничения и недостатки термолинзовой спектроскопии в определении теплофизических параметров жидкостей:

(1) ТЛС, как и все нестационарные методы, позволяет определять температуропроводность (для расчета коэффициента теплопроводности необходимы сторонние методы определения плотности и теплоемкости исследуемого объекта).

(2) Любой фототермический спектрометр характеризуется определенным динамическим диапазоном коэффициента поглощения; поэтому для измерения высококонцентрированных (сильно рассеивающих) растворов необходимо уменьшать либо длину оптического пути, либо мощность индуцирующего лазера. Оба эти фактора приводят к потере точности измерения.

(3) Обработка большого количества данных для дисперсных систем требует значительного времени и учета дополнительных факторов.

Наконец, есть ограничение, которое, кажется, одним из важнейших: теоретическая основа многих фототермических методов и в особенности ТЛС основана на моделях для гомогенных сред; таким образом, для гетерогенных жидкостей требуется достаточно значительное развитие более сложных моделей фототермических эффектов.

1.3. Теплофизические параметры твердых тел

Фототермические методы являются одним из немногих бесконтактных методов исследования теплофизических и оптических свойств твердых материалов (полимерных нанокомпозитов, стекол и кристаллов) [48-50]. ФТС применяют для непрозрачных образцов с гладкой и шероховатой поверхностью и прозрачных веществ, в том числе пленок, а также для исследования границ раздела [51].

ТЛС, как метод с достаточно простой аппаратной конструкцией, используется для измерения термооптических параметров материалов для оптических устройств. Например, применение ТЛС в определении температуропроводности и температурного коэффициента длины оптического пути (ds/dT), описывающий тепловое искажение лазерного луча при его прохождении через образец [52], для стекол легированных Er_2O_3 и Nd_2O_3 [53-55]. Метод позволяет проводить измерения при различных температурах [54]; ограничения связаны с толщиной образца и светопропусканием (можно использовать тонкие пластины до 0,3 см с коэффициентом поглощения до 0,2) [56]. В работе [57] изучались кристаллы фторидов (CeF_3 , KTb_3F_{10} и др.) в качестве потенциальных оптических изоляторов вместо обычных кристаллов. Термооптический коэффициент кристаллов измерен путем сравнения крутизны фазового сдвига зондирующего луча в зависимости от мощности излучения [58]. Показано, что расчеты смещения фокуса с помощью ТЛС хорошо согласуются с теорией. Различия наблюдаются только в области больших мощностей из-за изменения формы пучка. Следует отметить, что эффект тепловой линзы, возникающий в твердотельных лазерных кристаллах при достижении высоких значений мощности, требует детального понимания физики этих процессов, и термолинзовая спектрометрия в настоящее время является основным инструментом в таких исследованиях [59, 60].

1.4. Диффузионный массообмен

Сигнал термолинзы для жидких образцов плохо описывается теоретической моделью из-за термически индуцированного градиента концентрации (диффузионного массопереноса). Этот эффект хорошо выражен для многокомпонентных объектов. ТЛС позволяет определить массовый коэффициент диффузии D_m , связанный с динамической вязкостью [61]. Значение D_m можно использовать для контроля каче-

ства таких материалов, как топливо и продукты питания. Эффект Соре (концентрационный градиент, вызванный разностью температур), дающий дополнительный сигнал, особенно в случае минимальной добавки второго растворителя, может составлять 25% сигнала. Характеристическое время термофореза в 200–400 раз превышает время развития термолинзы [5], что позволяет разделить сигнал на составляющие.

1.5. Исследования фотохимии и флуоресценции

Этот раздел содержит описание приложений и объектов, в которых наряду с тепловым квантовым выходом (т. е. собственно фототепловым эффектом) существуют альтернативные каналы диссипации поглощенной энергии (см. рис. 1). Если параметры полосы поглощения известны с высокой точностью, то условия фототермических измерений, особенно в случае лазерноиндуцированных вариантов, можно использовать в более сложных экспериментах: для процессов, конкурирующих с фототермическими, которыми чаще всего являются фотохимические превращения.

1.5.1. Мониторинг фотохимических и фотоиндуцированных реакций. Определение квантовых выходов

Если существуют процессы, конкурирующие с тепловой релаксацией образцов, нагретых излучением, то сила фототермического эффекта уменьшается из-за уменьшения теплового квантового выхода. Это используется для изучения таких процессов и оценки квантовых выходов [62-66]. В работе [67] разработана модель, описывающая фотообесцвечивание при различных температурах эозина Y, используемого в качестве цитоплазматического красителя и фотосенсибилизирующего агента для генерации синглетного молекулярного кислорода. Эта модель использовалась для количественной оценки скорости молекулярной диффузии, фотообесцвечивания и квантового выхода флуоресценции эозина Y.

1.5.2. Сочетание фототермической спектроскопии с флуориметрией

Двулучевую ТЛС можно рассматривать как альтернативу флуоресцентной спектроскопии. Поскольку ТЛС можно использовать как в образцах большой толщины, так и в тонких пленках, этот метод имеет преимущество перед флуориметрией [68]. В этом методе используются лазерные лучи с поперечной лазерной модой,

близкой к TEM_{00} , и образцы с высокой однородностью показателя преломления (исключаются непрозрачные и высокодисперсные системы) [52]. Первоначальные исследования в этой области проведены для оценки квантовых выходов флуоресценции Φ и сравнения их с флуориметрическим определением [69, 70]. ТЛС использовалась для реакций, в которых участвуют оригинальные флуоресцентные материалы [71-78].

Квантовый выход является одним из важнейших оптических свойств люминесцентных стекол, особенно тех, которые используются в качестве активных лазерных сред. Особое внимание уделяется стеклам, легированным редкоземельными металлами (Nd, Yb, Eu и др.) [53, 55, 62, 79, 80]. Во многих случаях данные для легированного стекла сравнивают с данными для эталонного образца. Эталоном является образец, содержащий в своем составе тот же элемент. Двухлучевая ТЛС показала, что квантовая эффективность флуоресценции уменьшается с увеличением концентрации редкоземельных элементов [55] и температуры [54, 81]. Сравнение результатов показало хорошее согласие с расчетами по теории Джадда–Офельта для стекол, легированных Nd [79] и керамики, легированной Eu^{3+} и Tm^{3+} [82].

1.5.3. Тушение флуоресценции

Фототермическая спектроскопия используется для изучения тушения флуоресценции и передачи энергии от флуоресцентных соединений к другим молекулам. Снижение эффективности флуоресценции при добавлении тушителя должно приводить к одновременному увеличению выделяемой образцом тепловой энергии. Таким образом, можно ожидать, что фототермический сигнал будет изменяться более значительно, чем интенсивность флуоресценции, так как он пропорционален количеству выделяющегося тепла [72, 83]. Однако полное тушение может привести к неверным значениям квантового выхода. Этот эффект изучался в ряде работ [72, 80, 84] в различных средах, включая этанол, воду и водные мицеллярные растворы. Результаты фототермических измерений согласуются с данными флуоресцентной спектроскопии только в ограниченном диапазоне концентраций тушителя. Авторы в [72] сообщили об оценке квантового выхода в водных и мицеллярных растворах родамина 6G с поглощением $A < 0,01$. В этих условиях зависимость между термолинзовым сигналом и долей поглощенной энергии в координатах «доля поглощенного света ($1 - 10^{-A}$) – фототермический сигнал θ » носит линейный характер [69]. В

противном случае тепловая энергия, производимая реакцией тушения, больше, чем связанные с этим потери энергии излучения. Такие отклонения являются серьезным недостатком при использовании фототермических методов для изучения реакций, приводящих к тушению флуоресценции.

1.6. Изучение химических реакций

В разделе 1.3 представлен ряд примеров того, как ТЛС используется в исследованиях фотохимических реакций. Однако сфера применения термолинзовой спектроскопии шире. Прежде всего, поскольку реакции могут изменять полосы поглощения или теплофизические параметры образца, для непосредственного контроля этих реакций можно использовать ТЛС. Однако, кроме того, этот метод может быть использован для определения теплот образования переходных соединений и свободных радикалов, так как все химические реакции сопровождаются выделением или расходом теплоты. В результате, выделяющееся в таких процессах тепло вызывает тепловое расширение исследуемого раствора и, следовательно, изменение показателя преломления,

В значительной части публикаций, посвященных фототермической спектроскопии, относительно мало внимания уделяется возможности использования этого метода для изучения химических реакций. Исследования, посвященные этой проблеме, лишь детально рассматривают особенности применения тех или иных методов [18, 85-87]. Таким образом, вопрос систематизации существующих проблем и подходов к их решению в этой области остается актуальным. Ниже будут рассмотрены некоторые особенности, связанные с механизмом или условиями протекания конкретных химических реакций, которые изучены методом ТЛС.

1.6.1. Мониторинг реакций по изменению оптических свойств

ТЛС чаще всего используются в качестве методов абсорбционной спектроскопии для наблюдения за химическими реакциями. Изучена димеризация умеренно флуоресцентного соединения с более высокой, чем у родамина 6Ж, константой димеризации тетракарбокситаллоцианиндиамида цинка (ZnTCPC) в водном растворе. Подтверждено, что фототермические измерения более чувствительны, чем измерения с помощью спектрофотометрии и флуоресцентной спектроскопии (при условии

правильного выбора длины волны) [83]. Если мономер и димер поглощают при одной длине волны, то измерения оптической плотности и флуоресценции в случае малой константы димеризации (родамин 6Ж) приводят к отклонению от линейности зависимости сигнала от концентрации. Результаты, полученные ТЛС с импульсным лазерным излучением, таких отклонений не обнаруживают. Это может быть связано со временем формирования тепловой линзы. В экспериментах с непрерывным лазерным излучением образование происходит в течение значительного времени, обычно за несколько миллисекунд или секунд. В экспериментах с импульсным лазером образец облучается кратковременно (5–10 нс), а формирование линзы происходит за время от нескольких микросекунд до нескольких сотен микросекунд. В этом случае характеристическое время, описывающее скорость теплообмена, находится в широком диапазоне, от нескольких сотен микросекунд (хлороформ, вода, нитробензол) [88] до 1 пс – 10 нс (для нанообъектов размером до 100 нм) [89]. Поэтому ТЛС с импульсным лазерным излучением менее чувствительна к наличию медленных химических и/или физических процессов, препятствующих формированию тепловой линзы [84].

Изучение межмолекулярных взаимодействий позволяет предсказывать механизмы химических реакций и описывать устойчивость коллоидных систем. Создана модель для описания жидких бинарных смесей (CH_3OH , CCl_4 , CH_2Cl_2 , ДМСО) с учетом изменения физических параметров и молекулярных свойств этих растворителей, таких как взаимодействия между молекулами, водородные связи и др. [90].

1.6.2 Мониторинг реакций по изменению температуропроводности

Зная теплофизические параметры исследуемых объектов, можно изучить механизм реакций, при которых спектры поглощения претерпевают слабые изменения. Двухлучевая ТЛС в ближней инфракрасной области использовалась для управления реакцией переэтерификации при производстве биодизеля для улучшения качества производимого топлива [91, 92]. Использование метода способствует оптимизации производства биодизеля, указывая наилучшее время для остановки реакции (рис. 2). Температуропроводность D как функция времени реакции сильно зависит от вязкости [93], что позволяет использовать D и термооптические параметры для определения содержания биодизеля в смесях. Фотохимические реакции можно изучать, наблюдая за изменениями D и оптической плотности A . ТЛС в параллельно-лучевом

режиме с непрерывным облучением использовали для оценки окислительной стабильности различных масел при синтезе биодизеля [92] и при контроле качества растительных масел [94].

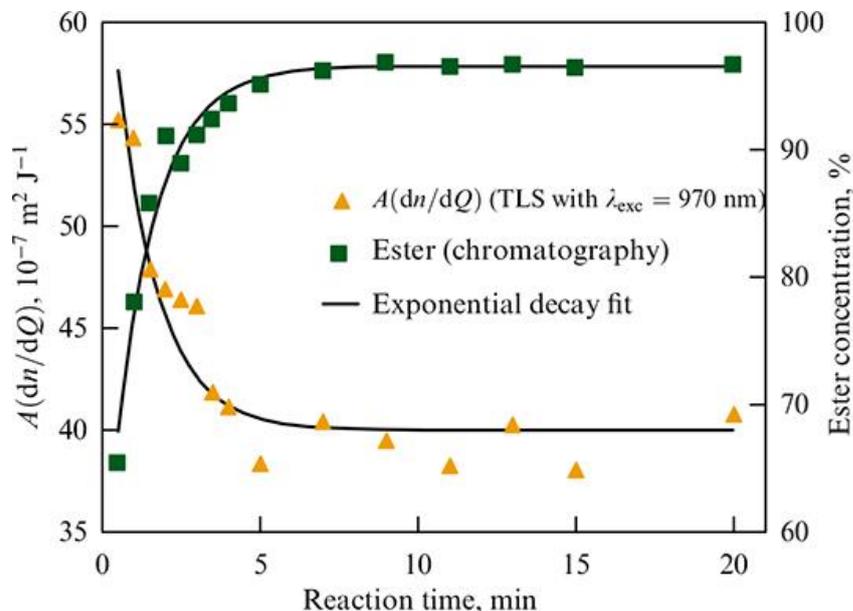


Рис. 2. Производство коэффициента поглощения A и производной показателя преломления по величине теплоты ($A \, dn/dQ$) при $\lambda_e = 970$ нм и концентрации сложного эфира, определенной хроматографически, в зависимости от времени реакции [91]

На основании измерений D и коэффициента теплопроводности k бариевых стекол с различным содержанием TiO_2 авторы [95] пришли к выводу, что TiO_2 играет ключевую роль в стеклообразовании, которую не удалось выявить стандартными методами.

1.7. Термолинзовая спектроскопия в аналитической и прикладной химии

В этом разделе представлены наиболее актуальные примеры применения ТЛС в качестве высокочувствительных методов спектроскопии молекулярного поглощения в спектроскопическом химическом анализе и микрофлюидике, а также в некоторых мультидисциплинарных исследованиях.

ТЛС используется для измерения сверхнизких поглощений различных объектов: газообразных и жидких образцов, объемов твердых тел и поверхностей, при этом большое количество исследований до сих пор связано с измерениями в видимой и ближней УФ областях [5, 96]. Фототермическая спектроскопия применяется также как неразрушающий метод анализа и контроля различных материалов и как

детектор в современных методах разделения [6, 97, 98]. Поскольку в большинстве фототермических методов на сигнал довольно слабо влияет светорассеяние и неравномерное распределение хромофоров в образце [99], это используется при химическом анализе коллоидных растворов и в медико-биологических задачах.

Исторически ФТС рассматривалась в аналитической химии как расширение спектрофотометрии и ее методологических подходов [100-102]. Иными словами, считалось, что важнейшей задачей является повышение чувствительности определения без особого акцента на цели анализа, наличии конкурентных методов или целевых групп определяемых соединений (ионы металлов, анионы, органические вещества и др.) [103, 104]. Основное внимание уделялось определению неорганических катионов и анионов в водных и водно-органических смесях [5]. Эта область по-прежнему является наиболее развитой. Однако удельный вес разработок методов фототермического определения неорганических соединений неуклонно снижается по сравнению с таковым в 1980–2000 гг. в связи с появлением более совершенных технологических решений для неорганического анализа, в первую очередь, атомно-эмиссионной спектроскопии и элементной масс-спектрометрии.

В результате использование ТЛС сместилось в области, связанные с молекулярным анализом: (1) органический анализ; (2) определение элементного состава; (3) анализ без пробоподготовки, в частности, *in situ* и *in vivo*; (4) анализ материалов в нанохимии и супрамолекулярной химии. Методы, основанные на новых подходах к пробоподготовке, обеспечивающих высокую чувствительность и селективность определения конкретных целевых веществ, менее востребованы. Примеры анализа веществ в объектах окружающей среды включают определение Cr(VI) в воде с помощью термолинзовой микроскопии [105]; определение Fe(II)/Fe(III) [106]; экстракция Co(II) при температуре помутнения [107]; определение следовых количеств свинца с предварительным концентрированием (микроэкстракцией) и пределом обнаружения 0,01 мкг/л, по чувствительности определения не уступающее чувствительности масс-спектрометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии с сорбционным концентрированием [108].

Схема проточного фототермического детектирования хроматографически разделенных красителей (индигокармин, желтый закат, красный аллурин А, хромотроп

2R и др.) основана на разнице температур до и после точки освещения. Для регистрации изменения температуры использовалась термопара диаметром 25 мкм с двумя переходами. Для метиленового синего предел обнаружения составил 30 нМ, что соответствует 120 амоль в облучаемом объеме; константа димеризации красителя оценивалась на основании экспериментальных данных [109].

Как отмечалось выше, акцент в прикладных исследованиях смещается в сторону более сложных гетерогенных объектов: мицеллярных растворов, дисперсий НЧ, природных и синтетических макромолекул [97, 110]. Интерес представляют микрофлюидные и микропланшетные технологии, в которых ряд последовательных процессов (смешивание, химическая реакция, разделение и др.) происходит в малом объеме (в микропотоке или в полимерной матрице) [111-114]. Для обнаружения и зондирования компонентов смеси в микроканале требуются высокочувствительные системы обнаружения. Из-за малой длины оптического пути в микроканале используемые пропускающие детекторы обладают недостаточно высокой чувствительностью, а применение флуоресцентной спектроскопии ограничено флуорофорами [115]. В результате ФТС более широко применяется в микрофлюидных химических системах [116-119] (рис. 3).

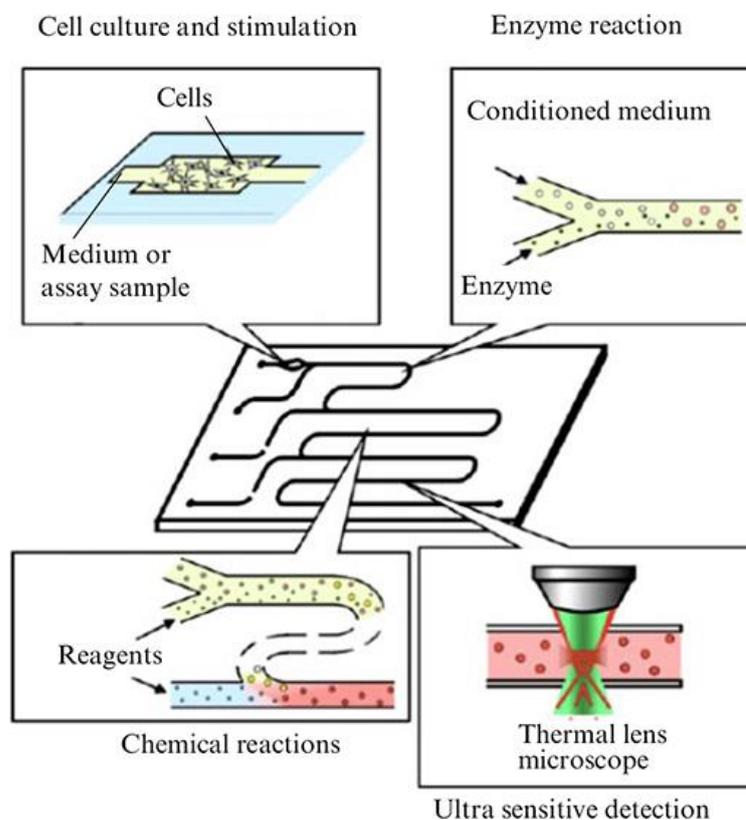


Рис. 3. Схема биотестирования микрофлюидного чипа с использованием ТЛС. Культура клеток, химические реакции и обнаружение встроены в стеклянный микрофлюидный чип [119].

Основная трудность таких исследований связана с технологией анализа и заключается, помимо изготовления микрометровых коллекторов (100 – 200 мкм), в фокусировке пучков по трем направлениям.

На основе термолинзовой спектроскопии разработан подход к неинвазивному определению рН среды [120]. Суть метода заключается в поглощении видимого света хромофором, который вводят в образец, если он там отсутствует или хромофор изначально присутствует, например, в природных объектах, растительных клетках. Термические изменения, возникающие в результате поглощения света хромофором, измеряются с помощью датчика на волоконно-оптической брэгговской решетке. По мере изменения рН меняются поглощение света и тепло, выделяемое хромофорами. Диапазон измерений рН определяется подбором хромофора, в чем и состоит основная трудность и отсутствие универсальности этого метода [120].

Для получения более полной информации об объекте, ТЛС используется совместно с другими спектроскопическими методами. Например, комбинированное использование лазерноиндуцированной флуоресцентной спектроскопии и термолинзовой спектроскопии дает расширенную информацию об анализируемом образце. Это позволяет исследовать два аспекта: (1) количественную регистрацию флуорофоров и (2) регистрацию фототермического сигнала, генерируемого безызлучательной релаксацией других компонентов образца. Этот подход использован при изучении молекулярных процессов в микрообъемах сырой нефти [121].

1.7.1 Одновременное определение концентрации и теплофизических параметров

Именно в связи с тем, что фототермические методы зависят не только от оптических, но и от теплофизических свойств исследуемых объектов, в ряде исследований в качестве источников сигналов используются тепловые параметры веществ. Некоторые из этих примеров приведены выше.

Существует ряд исследований, в которых компоненты пищевых продуктов изучаются с помощью ТЛС. В работе [94], где исследовалась фотостабильность образ-

цов соевого масла, определены коэффициенты температуропроводности и теплопроводности. Кроме того, с помощью измерений с временным разрешением показана разница между фотостабильностью чистого масла и масел с добавлением природных и синтетических антиоксидантов. По анализу коэффициента температуропроводности проводилась оценка качества сыров [122].

1.7.2. Обнаружение одиночных молекул или частиц

В целом, число работ по термооптическому определению НЧ в растворах пока невелико. Однако чувствительность и селективность, присущие фототермическим методам, привлекательны для этой цели. ФТС, особенно его микроварианты, обеспечивает чувствительность и контрастность, достаточную для обнаружения одиночных нанообъектов и крупных органических молекул, например, азокрасителей с низким квантовым выходом флуоресценции [123].

Исследованы термические свойства смол для лазерной литографии при изготовлении трехмерных (3D) печатных образцов с использованием ТЛС и открытой оптико-акустической ячейки [124], биодизельного топлива [125].

Об определении термооптического потока НЧ Au с использованием микроскопического варианта термолинзовой спектроскопии впервые сообщили японские исследователи под руководством Т. Китамоори [126] в 1998 г. Позже эта же группа опубликовала данные об успешном определении субмолекулярных количеств веществ [127], которые во многом основаны на исследованиях одиночных НЧ с использованием микрофлюидных чипов (микрочипов). Показано детектирование отдельных НЧ Au в канале микрочипа и продемонстрирован эффект иммобилизации частиц на поверхности канала под действием лазерного излучения [128]. Статьи [129, 130] указывают пути повышения эффективности определения НЧ в растворе за счет увеличения как скорости анализа [129] (частота индуцирования термооптического элемента 0,5–60 кГц), так и объема, в котором может происходить определение без потери чувствительность [130] (увеличение анализируемого объема в 200 раз). В работе [131] представлены аналитические характеристики растворов НЧ Au, полученные методом термолинзовой спектроскопии. Предел обнаружения для конфигурации спектрометра, оптимальной для измерения молекулярных растворов, составляет 100 НЧ Au (размер около 250 нм) [131].

1.8. ИК-термолинзовая спектроскопия

Количество работ, посвященных *ИК термолинзовой спектроскопии*, относительно невелико [132-134]. По сравнению с большинством работ в видимом диапазоне, в измерениях ближнего ИК-диапазона широко распространено использование перестраиваемых в ИК-диапазоне лазеров, позволяющих регистрировать спектры сигнала термолинзы. Разработан термолинзовый спектрометр для измерения поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне (860–1060 нм, перестраиваемый титан-сапфировый лазер). Эффект тепловой линзы исследовался в видимом диапазоне с помощью гелий-неонового лазера. Данные, полученные с помощью методов многомерной калибровки, используются для неразрушающего бесконтактного определения химических и изотопных примесей в растворителях. Вода в D₂O и тетрагидрофуран можно обнаружить на уровнях 0,006 и 0,3 об. %, соответственно. ИК-ТЛС использовалась для анализа топлива [91, 135]. Обертон 4 ν C–H при $\lambda = 916$ нм характерен для биодизеля, дизельного топлива и их смесей. Это позволило использовать ТЛС в ближнем инфракрасном диапазоне для контроля качества биодизеля [93].

Недостатки ИК-ТЛС заключаются в следующем.

(1) При измерении термолинзовых спектров возможен только сканирующий вариант, как и в спектрофотометрии (минимальное время 30 мин для всего диапазона 700–2300 нм с разрешением 2 нм и накоплением 200 кривых для одной длины волны), а не интерферометрический вариант, как в ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием или в ИК-ОАС. Таким образом, невозможно быстро измерить спектры в широком диапазоне или с высоким разрешением; при использовании максимально возможного разрешения лазера 0,1 нм время увеличивается до 10 ч, а при регистрации слабых и зашумленных сигналов — до 2 суток.

(2) Если в видимом диапазоне доступны достаточно высокие мощности лазерного излучения, то в ИК-диапазоне, особенно в микроспектральном варианте, использование больших мощностей (>1 Вт) и энергий (100 мДж в импульсе) для повышения чувствительности измерений вряд ли возможно. Это связано с большим числом термических процессов, связанных с сильным светопоглощением самих растворителей, возможными термохимическими процессами и т. д. Таким образом, возможности значительного увеличения чувствительности обнаружения за счет мощностной составляющей ограничены.

1.9. Биомедицинские задачи термолинзовой спектроскопии

Традиционные методы абсорбционной спектроскопии в биомедицине включают спектроскопию пропускания (спектрофотометрию), спектроскопию отражения и лазерную спектроскопию, которые чаще всего используются для измерения поглощения света кровью или тканями, насыщенными гемоглобином [136, 137]. Эти методы долгое время были основными при изучении компонентов биологических систем (белков, особенно гемовых) и связанных с ними заболеваний и патологий. Однако с появлением альтернативных методов (в первую очередь флуоресцентной спектроскопии), способных проводить анализ *in vivo*, особенно в потоке, роль и значение абсорбционной спектроскопии уменьшились [138].

Внедрение фототермических методов позволило значительно расширить круг медико-биологических задач спектроскопии, в первую очередь спектроскопии поглощения, как с точки зрения чувствительности измерений, так и спектрального разрешения [139-141]. Преимущества ФТС заключаются в том, что, в отличие от флуоресцентной микроскопии и спектроскопии, эту группу методов можно использовать без флуорофоров или контрастных сред, агентов или веществ, которые могут разрушаться, метаболизироваться или влиять на свойства образца [142, 143]. Преимущества фототермической спектроскопии для биомедицинских приложений можно резюмировать следующим образом:

- мониторинг в реальном времени с использованием мультисигнальных и мультиспектральных данных [144];
- способность отличать поглощение света молекулами и наноразмерными объектами от естественного (биологического или физиологического) фона [142, 145, 146];
- возможность определять светопоглощение и теплофизические свойства веществ и проводить глубинное профилирование также по фону, в том числе по фоновому светопоглощению природного происхождения [145, 147];
- высокая чувствительность измерений, позволяющая работать с малыми количествами токсичных веществ, не требуя при этом дорогостоящих реагентов.

Ранее рассмотрены микроспектроскопические приложения ФТС, рассмотрены механизмы реакций биологически активных веществ, представлены приложения,

связанные с определением теплофизических и оптических параметров и осуществлением фототермической диагностики и тераностика.

1.9.1. Теплофизические параметры биологических систем

Интерес к теплофизическим свойствам биологических систем, живых организмов и тканей постоянно растет. Например, теплофизические свойства могут быть использованы как эффективный инструмент для анализа конформационной динамики белков [148]. Различие между потоками энергии и тепла в белках является ключом к пониманию того, как поддерживается оптимальная температура в биологических системах. Выявление механизмов, управляющих эффективной и быстрой диссипацией и переносом энергии, позволяет понять сложные биологические процессы, регулирующие жизнедеятельность организмов [149]. Моделирование тканей человека и животных в медицинских целях, в частности, проведение радиочастотной абляции сердца, внутритканевых операций с использованием СВЧ-инструментов и т. д., требует решения уравнений теплопереноса, включающих температуропроводность и удельную теплоемкость среды. Во многих случаях значения этих коэффициентов также рассчитываются, тогда как экспериментальные данные могут быть гораздо более точным инструментом для построения моделей.

Еще одним развивающимся направлением медицины, требующим определения теплофизических параметров, является терапия с использованием наноматериалов, на основе которой разрабатываются комплексные подходы, прежде всего тераностика. Типичным примером является использование одностенных углеродных нанотрубок в качестве материала для селективного разрушения раковых клеток. Терапия и тераностика часто требуют моделей переноса и рассеяния тепла в клетках с введением наноматериалов [150].

Исследования различных типов материалов, в том числе рассмотренных ранее, показывают, что ТЛС позволяют определять необходимые экспериментальные теплофизические параметры целевых биомедицинских материалов в широком диапазоне веществ, концентраций и объемов образцов. Некоторые примеры использования термолинзовой спектроскопии для определения теплофизических параметров и обнаружения различных биомолекул приведены в табл. 1. ТЛС решает одновременно несколько задач: определение компонента, описание его теплофизических па-

раметров и наблюдение за конформационной динамикой в различных процессах. Основным определяемым параметром является температуропроводность, а основной задачей является количественное описание образца [151-153]. Например, в исследовании [154] изучалась денатурация гемоглобина, альбумина и плазмы крови человека. Температурное поведение коэффициента температуропроводности зависит от конкретного участка, что однозначно указывает на начало денатурации. Данные коррелируют с данными, полученными другими методами (например, дифференциальной сканирующей калориметрией), описывающими конформационные изменения образцов.

Таблица 1. Некоторые параметры и условия использования термолинзовой спектроскопии для количественного определения биологически активных соединений.

Целевое соединение	Параметры индуцирующего излучения		Ист.
	λ , нм	Мощность, мВт	
Виды гемоглобина в растворе	488,0; 514,5	1 – 120	[143]
Билирубин в растворе	476	120	[151]
Билирубин в присутствии биливердина в эндотелиальных клетках	457,9	130	[152]
Билирубин в плазме	457,9	130	[153]
Билирубин в присутствии биливердина	407	115	[97]

1.10. Оптические параметры и количественные измерения

Более многочисленны примеры использования ФТС для определения оптических и спектральных параметров биологических систем и для высокочувствительного биомедицинского анализа (клетки, биологические жидкости, ткани). Эти объекты, как правило, изучают с помощью фототермической микроскопии и оптико-акустической микроспектроскопии, а компоненты и микрокомпоненты (вплоть до

одиноким молекулам) изучаются как с помощью быстрой фототермической спектроскопии во временной области, так и с помощью термолинзовой спектроскопии.

Фототермическая спектроскопия, особенно ТЛС, используется для получения спектров поглощения белков как чувствительный метод количественной оценки параметров концентрации белков в растворах и, как обсуждалось выше, для наблюдения за фотохимическими реакциями [142, 155, 156]. Для определения различных видов гемоглобина использовали ТЛС, и для всех исследованных видов термооптический отклик линейно зависит от мощности лазерного излучения в диапазоне 1–50 мВт [143]. Точность измерений термолинзовых спектров поглощения некоторых белков гема подходит для изучения как растворов, так и состава клеточных компонентов [155]. Описано влияние изменения среды на сигнал термолинзы, что однозначно указывает на целесообразность использования в качестве модификатора некоторых веществ (например, полиэтиленгликоля) [157]. Пределы обнаружения форм гемоглобина находятся на уровне наномолярных концентраций [142].

Для разделения и определения компонентов биологического объекта использовали ТЛС в сочетании с другими методами. Так, совместное использование ТЛС и ВЭЖХ позволяет определить несколько наномолей билирубина, образующихся при расщеплении белков гема [152, 153], одновременно присутствующих билирубина и биливердина [97]. ФТС и ОАС использовали для выявления эндогенных и экзогенных антиоксидантов в биологических жидкостях и эндотелиальных клетках сосудов, определения биомаркеров сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний, антител и вирусов, а также для характеристики многослойных биомедицинских аэрогелей, состоящих из лекарственного средства и природного полимера, с помощью фототермической микроскопии и его сочетание с жидкостной хроматографией [97, 152, 158].

Таким образом, ТЛС позволяет анализировать и характеризовать биологические объекты как на микроуровне, так и на макроуровне и открывают новые возможности как для изучения основных биологических процессов, так и для решения практических задач клинико-лабораторной диагностики и терапии.

1.11. Точность термолинзовых измерений

В практике термолинзовых измерений вопросам точности уделяется довольно мало внимания, а имеющиеся результаты носят несистемный характер [159, 160]. В

прикладных исследованиях основной упор делается на прецизионность результатов, неправильно рассматривая ее как единственный фактор, определяющий точность [35, 161, 162]. Некоторые аспекты правильности термолинзовых измерений рассматриваются в контексте оптимизации условий определения конкретного анализируемого вещества (и, как правило, только по отношению к амплитудному сигналу светопоглощения), в рамках которой строится экспериментальная установка спектрометра, и оптимизируются ее рабочие параметры [163, 164]. Например, на примере количественного определения ионов перманганата в воде оптимизирована геометрия двулучевого спектрометра с рассогласованием мод [165]. В рамках задачи изучалось влияние на сигнал положения перетяжки зондирующего луча, конфокального расстояния и положения детектора [165]. Приведены независимые исследования влияния источника излучения (с ТЕМ₀₀ поперечной модой или цилиндрического некогерентного источника света) [160, 166] и расходимости пучка на сигнал термолинзы; проанализированы некоторые источники шума (источники света, образец, детектор); предложено оптимальное отношение радиуса апертуры к радиусу луча для максимального отношения сигнал/шум [160]. Однако значения систематических погрешностей, возникающих при юстировке и настройке оптических компонентов спектрометра и, главное, количественное влияние этих погрешностей на результаты измерений изложены недостаточно и не в полной мере.

Постановка задачи работы

Существующие данные показывают, что методы фототермической спектроскопии зарекомендовали как высокочувствительные и селективные инструменты, способные решать широкий круг задач аналитической химии и химического анализа. Термолинзовая спектрометрия как наиболее разработанный, чувствительный и одновременно наиболее технически простой фототермический метод, дает возможность измерять оптические характеристики объектов с чувствительностью, на 2–3 порядка выше, чем классические методы оптической спектроскопии. Однако наиболее важное отличие фототермической спектроскопии от многих других методов молекулярной спектроскопии — возможность одновременно регистрировать теплофизические и оптические параметры на низком уровне содержания компонентов, что открывает дополнительные возможности в анализе высокодисперсных систем (золи, биологические системы, многокомпонентные растворы и т.д.).

В таких объектах, изменение качественного и количественного состава, либо в небольшой степени, либо практически не влияет на оптические свойства и светопоглощение. Это делает нецелесообразным или даже невозможным применение методов, основанных на светопоглощении (фотометрия). С другой стороны, теплофизические параметры таких систем (теплопроводность, температуропроводность и т.д.) при изменении состава меняются значительно. Однако существующие методы измерения теплофизических характеристик не обладают достаточной чувствительностью, позволяющей рассчитывать на установление состава достаточно разбавленных дисперсных, особенно высокодисперсных систем. Кроме того, они чаще всего не позволяют различить гомогенные и гетерогенные системы.

В этой связи, фототермическая спектроскопия, и термолинзовая спектрометрия как основной метод ФТС, обладающая достаточной чувствительностью как при измерениях светопоглощения, так и температуропроводности, может быть одним из решений этой проблемы. Анализ существующих данных тем не менее показывает, что использования температуропроводности в качестве аналитического сигнала в термолинзовой спектрометрии практически нет. Кроме того, практически полное отсутствие изучения измерений систематической и случайной погрешности фототер-

мических измерений оптических и теплофизических свойств, и, следовательно, правильности и прецизионности аналитического определения методом термолинзовой спектроскопии значительно сужает область применения ТЛС.

Таким образом исходя из достижений в области термолинзовой спектроскопии и существующей аппаратной реализации метода (параллельно-лучевой ТЛС с расфокусированием мод лучей), задача разработки методологии химического анализа высокодисперсных систем методом термолинзовой спектроскопии с учетом физико-химических, морфологических и оптических свойств этих систем с обеспечением высокой точности фототермических измерений требует решения следующих проблем:

1. Выявить и количественно оценить влияние факторов, связанных с прибором и параметрами фототермических измерений, на систематическую и случайную погрешность результатов стационарных и времяразрешенных термолинзовых измерений.
2. Установить влияние природы объекта и алгоритма обработки результатов на систематическую погрешность измерений светопоглощения и температуропроводности гомогенных растворов и высокодисперсных систем различной природы.
3. Разработать условия проведения анализа и алгоритмы обработки результатов измерений высокодисперсных систем методом термолинзовой спектроскопии для применения температуропроводности как аналитического сигнала в оценке концентрации, размера и молекулярной массы дисперсной фазы, а также контроля протекания физико-химических процессов.

Выбор объектов для решения поставленных задач должен определяться, с одной стороны, их специфическими особенностями, позволяющими отработку условий термолинзового определения высокодисперсных систем с существенно различающимися характеристиками светопоглощения и теплопередачи, а, с другой стороны, их потенциальной востребованностью в различных прикладных областях. Используются:

1. Водные дисперсии диоксида кремния (7–22 нм), растворы наночастиц с низким оптическим поглощением, потенциальные теплоотводящие жидкости («наножидкости» с высокой теплопроводностью).

2. Водные дисперсии оксида графена (1–14 кДа), растворы наночастиц с большим оптическим светопоглощением, потенциальные сорбенты.
3. Наночастицы полистирола (65–80 нм), полимерные частицы, пример искусственного нанопластика.
4. Наночастицы смешанного оксида железа (магнетит) со средним размером 10 ± 3 нм, сорбент в магнитной твердофазной экстракции
5. Растворы замещенных фталоцианинов, целевые вещества с фотохимической активностью, востребовано биомедицинское применение соединений этого класса после направленного синтеза.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Исследуемые образцы и реактивы

2.1.1. Реагенты и растворители

Этанол (C_2H_5OH , CAS: 64-17-5, х.ч, «Химреакт», Клин, Россия)

Хлороформ ($CHCl_3$, CAS: 67-66-3, ч.д.а, «Химреакт», Клин, Россия)

Толуол ($C_6H_5CH_3$, CAS: 108-88-3, чда, «Ленреактив», С.-Петербург, Россия).

Деионизированная вода (Milli-Q Reference, Millipore SAS, Molsheim, Франция)

Ферроин (комплекс 1,10-фенантролина с железом(II), $Fe(C_{12}H_8N_2)_3SO_4$, 596,27 г/моль, CAS: 14634-91-4, чда, «Ленреактив», С.-Петербург, Россия)

Судан 1 ($C_{16}H_{12}N_2O$, $M_r = 248,28$ г/моль, CAS: 842-07-9, ч, «Реахим», Москва, Россия).

2.1.2. Образцы

В качестве модельных растворов использовались чистые органические растворители: ацетонитрил, толуол, этанол, хлороформ. В качестве образцов сравнения использовали растворы Судана I в этаноле с концентрацией 0,1 мкмоль/л и водный раствор ферроина с концентрацией 2,5 мкмоль/л. Для изучения систематической погрешности, обусловленной концентрацией растворов, готовили водные растворы Ферроина в диапазоне концентраций 1,0–50,0 мкмоль/л.

2.1.3. Характеристика дисперсий диоксида кремния

Дисперсии наночастиц SiO_2 трех различных марок Ludox (SM, HS, TM), приобретенные в компании Merck (паспортные характеристики представлены в табл. 2.).

Таблица 2. Характеристика образцов диоксида кремния

Марка Ludox	Средний диаметр частиц, нм	Концентрация, %	Плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /г
SM-30	7	30	1220	350
HS-40	12	40	1310	220
TM-50	22	50	1400	140

2.1.3. Характеристика наночастиц полистирола

Дисперсии наночастиц полистирола представлены несколькими типами, характеристика которых представлена в табл. 3.

Таблица 3. Параметры дисперсий наночастиц полистирола

Частицы	Состав*	Средний размер частицы, нм	Функциональные группы	PDI	ζ-потенциал, мВ NaCl 10 ⁻³ мол/л	Концентрация, масс. %
MD-10	П(С _T -ССН-МАК)	80	-SO ₃ , -COOH	0,02	-72	0,025–0,15
MD-10-R		80				0,0005–0,003
MD-11	П(С _T -ССН-МАК)	65	-SO ₃ , -COOH	0,03	-75	0,025–0,15
MD-11-R		65				0,0005–0,003

*ССН — стиролсульфонат натрия, МАК — метакриловая кислота.

2.2. Оборудование

2.2.1. Термолинзовый спектрометр

Схема двулучевого термолинзового спектрометра представлена на рисунках 4 и 5. Тепловая линза создается в кварцевой кювете ($l = 10,00$ мм) излучением твердотельного лазера MGL-FN-532 (Changchun New Industries). Optoelectronics Tech. Co., Ltd, Чанчунь, Китай, режим TEM₀₀) с длиной волны 532,0 нм (TEM₀₀). Лазерзонд представлял собой гелий-неоновый лазер HNL050L (ThorLabs, Newton, NJ, USA) с длиной волны 632,8 нм (TEM₀₀, 5,0 мВт). Параметры лазеров представлены в табл. 4 и 5.

Излучение индуцирующего лазера проходит через модулятор (затвор). Затвор (модель SH05, ThorLabs, Ньютон, Нью-Джерси, США) управляется с помощью платы аналого-цифрового и цифро-аналогового преобразователя (АЦП-ЦАП), модель c8051Fх-DK (Silicon Labs, Бостон, Массачусетс, США), подключенной к персональному компьютеру. Запись сигнала фотодиода начинается в момент открытия затвора, синхронно. После закрытия затвора сигнал с фотодиода продолжает записываться в течение того же периода. В момент очередного открытия затвора запись сигнала прекращается и начинается новый цикл. Персональный компьютер получает данные от АЦП в самодельное программное обеспечение (программирование на

C++, Borland Corp., Остин, Техас, США), в котором все циклы измерений формируются, отображаются и сохраняются в виде кривых переходных процессов (интенсивность сигнала в зависимости от времени) [167]. Для проверки мощности лазеров использовался измеритель мощности Optronics Nova II (Ophir Optronics Solutions, Иерусалим, Израиль) с высокочувствительным термоэлектрическим датчиком 3А. Рабочие параметры измерений приведены в табл. 5.

Таблица 4. Параметры индуцирующего лазера

Модель MGL-FN	
Параметр	Значение
Длина волны, нм	532±1
Мощность излучения, мВт	(10.0 - 500.0)±0.3
Поляризация	>100:1
Мода TEM ₀₀	>95%
Микроколебания расходимости луча (<10 мин)	<1%
Кратковременные колебания расходимости луча (~1-2 часа)	8%
Долговременные колебания в расходимости (~8-10 часов)	24%

Таблица 5. Параметры зондирующего лазера

Модель HNL050L	
Параметр	Значение
Длина волны, нм	632.8
Мощность излучения, мВт	5.00±0.01
Расхождение луча в кювете	<1%
Поляризация	>500:1
Мода TEM ₀₀	>95%

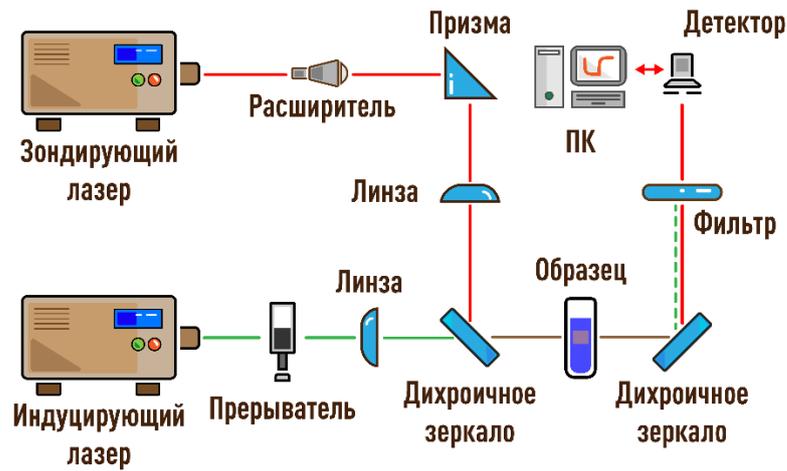


Рис. 4. Схема узкофокусной установки

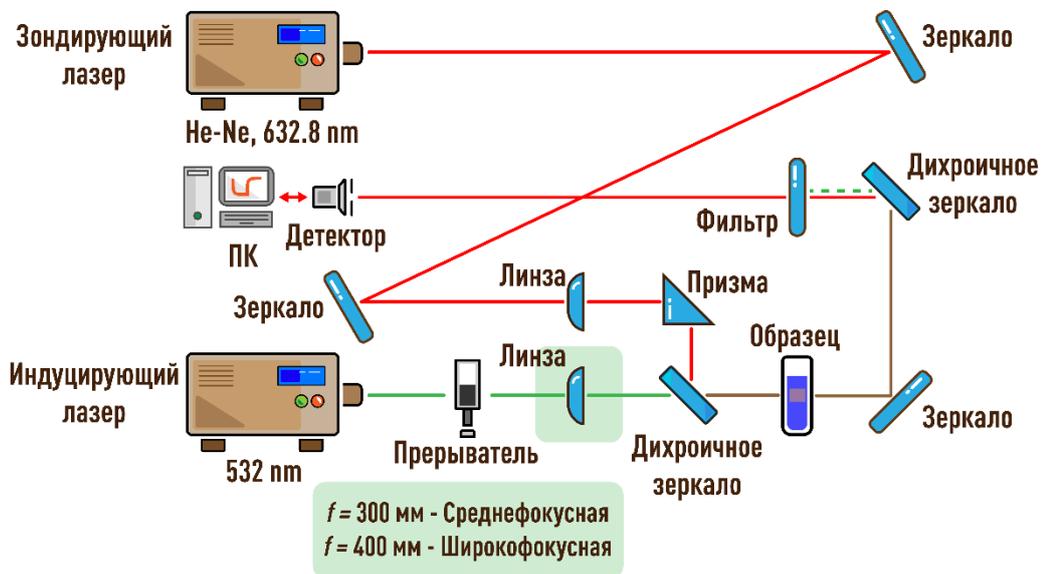


Рис. 5. Схема средне- и широкофокусной установок.

Размеры лазерных пучков измерялись методом движущегося лезвия, подробно описанным в [168-170]. Измерения проводили перед каждым экспериментом 5–7 раз с интервалом 5–10 мин; для этого использовали цифровой микрометр (типа МКЦ, ООО НПП ЧИЗ, г. Челябинск, Россия, соответствующий ГОСТ 6507-90 ГОСТ РФ) с абсолютной погрешностью ± 2 мкм и измеритель мощности Nova 2 (Ophir Optronics Solutions, Иерусалим, Израиль). Все оптические и механические компоненты приобретены в компании Thorlabs (Ньютон, Нью-Джерси, США), за исключением индуцирующего лазера (CNI, Чанчунь, Китай). Параметры лазеров представлены в табл. 3 и табл. 4. Для фокусировки лучей использовались двояковыпуклые линзы с фокусным расстоянием 20,0, 30,0 и 40,0 см.

Таблица 6. Параметры термолинзовых измерений

Параметр	Значение		
	Узкофокус- ная	Среднефокус- ная	Широкофокус- ная
Фокусное расстояние линзы индуцирующего лазера (f_e), мм	200.0	300.0	400.0
Радиус индуцирующего лазера в перетяжке (ω_{e0}), мкм	33±1	42±1	82±1
Длина Релея для индуцирующего лазера (Z_{ce}), мм	6.6±0.5	10.4±0.5	39.7±1.0
Фокусное расстояние линза зондирующего лазера (f_p), мм	200.0	300.0	
Радиус зондирующего лазера в перетяжке (ω_{p0}), мкм	14.5±0.5	23.5±0.5	
Длина Релея для зондирующего лазера (Z_{cp}), мм	1.0±0.5	2.7±0.5	
Радиус зондирующего лазера в кювете (ω_p), мкм	60.0±1.0	60.0±1.0	100±1.0
Расстояние источник-образец для зондирующего лазера, м	1.0	4.2	
Расстояние источник-образец для индуцирующего лазера, м	0.7	1.2	
Расстояние образец-детектор, м	0.60	2.3-3.1	
Мощность индуцирующего лазера, мВт	20.0±0.3	200.0±0.3	
Мощность зондирующего лазера, мВт	4.95±0.01	7.10±0.01	
Частота прерывателя, Гц	1		
Длина кюветы, l (мм)	10,00 и 5,00		

2.2.2. Другое оборудование

Для регистрации спектров UV/Vis использовали спектрофотометр Agilent Cary 4000 (Agilent, Mulgrave, Австралия), $l = 1-10$ мм, объем ячейки $0,3-3$ см³. Спектрофотометрические измерения растворов проводили с шагом регистрации 1 нм со скоростью 600 нм/мин в диапазоне от 350 до 700 нм.

Измерение теплопроводности (k) проводили методом теплового потока с применением анализатора теплового потока FOX50 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) [171]. Устройство основано на стандартном методе испытаний ASTM E1530. Анализатор теплового потока прямо определяет значение теплопроводности жидкости. Измерения теплопроводности проводили в температурном диапазоне $10-70^{\circ}\text{C}$ с разницей между нагревающей и теплоотводящей поверхностью в 20°C .

Для измерения плотности дисперсий (ρ) использовали вибрационный измеритель плотности жидкостей «ВИП-2МР» (Термэкс, Томск, Россия), погрешность определения плотности составляет $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Устройство основано на стандартном методе испытаний ASTM 4052 и ASTM 5002.

Для измерения изобарной удельной теплоемкости (C_p) дисперсий применяли метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения теплоемкости проводили в узком температурном диапазоне $15-40^{\circ}\text{C}$. Для этого использовали сканирующий калориметр Mettler DSC 30 (Mettler Toledo, Toledo, Ohio, США). Расчет теплоемкости образцов из данных ДСК осуществляли согласно международному стандарту ASTM E 1269-11.

2.2.3. Дополнительное оборудование

Приготовление растворов проводили с помощью ультразвуковой ванны Град 28-35 и 180-35 (ООО «Град Технолоджи», Россия; частота 35 кГц, Мощность 260 Вт, объемы 2.5 л). Взвешивание реактивов проводилось на аналитических весах Ohaus Explorer Pro (Швейцария; предел взвешивания 120 г, $\delta = 0.1$ мг) Перемешивание растворов проводилось с использованием лабораторного шейкера модели ПЭ-6410 («ЭКРОСХИМ», С.-Петербург, Россия)

2.3. Посуда и расходные материалы

Для приготовления водных и органических растворов применились стаканы, цилиндры и мерные стеклянные колбы объемом 25, 50 и 100 мл 2 класса (ЛАБТЕХ,

Россия). Для приготовления рабочих растворов использовали пластиковые пробирки на 10 мл (Ахуген, Мексика). Во время приготовления образцов использовали 1-канальные автоматические пипетки Eppendorf Research Plus, 20-200/100-1000/500-5000/500-10000 мкл.

2.4. Обработка результатов фототермических измерений

2.4.1. Модель Шена–Снука

В ТЛС градиент показателя преломления, возникающий при облучении образца лазерным излучением, действует как линзоподобный элемент, называемый тепловой линзой (или термолинзой) [6, 31, 172, 173]. Если образец имеет отрицательный температурный коэффициент показателя преломления (dn/dT), то тепловая линза расширяет проходящий пучок. В двулучевой ТЛС используют источник индуцирования (накачки) фототермических явлений, представляющий собой мощный лазер для генерации (индуцирования) тепловой линзы, и зонд, маломощный лазер, которым регистрируется развитие и диссипация тепловой линзы. Шен и др. представили надежную и широко используемую модель [174] описания сигнала для высокочувствительного двулучевого термолинзового спектрометра с рассогласованием мод, в котором перетяжка индуцирующего луча находилась в центре образца, а перетяжка зондирующего луча находилась на небольшом расстоянии (z_1) до ячейки с пробой. Модель разработана для пучков с гауссовым распределением интенсивности поперечной моды (TEM₀₀). Для получения наибольшего сигнала радиусы зондирующего (ωp_1) и индуцирующего (ωe_0) лучей в образце не должны быть равными (т. н. *рассогласование мод*). Шен и др. также вывели уравнение изменения интенсивности зондирующего луча во времени $I(t)$, которое регистрируется детектором, расположенным на расстоянии z_2 от образца, уравнение (1) ниже. При этом расстояние между образцом и детектором должно быть намного больше конфокального расстояния ($z_2 \gg z_{cp}$). Интенсивность зондирующего луча в основном зависит от: (а) интенсивности зондирующего луча в момент времени $t = 0$, $I(0)$, (б) параметра рассогласования мод m , показывающего отношение радиусов зондирующего и индуцирующего лучей в образце, (в) геометрического параметра V , который зависит от конфигурации, (г) характеристического времени формирования термолинзы t_c , и (е) θ , термооптического сигнала.

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \arctg \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2, \quad (1)$$

где параметры m , V и t_c определяются как

$$m = (\omega_{p1}/\omega_{e0})^2, \quad (2)$$

$$V = \frac{z_1}{z_{cp}} + \frac{z_{cp}}{z_2} \left[1 + \left(\frac{z_1}{z_{cp}} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где z_{cp} длина Рэлея ($z_{cp} = \pi\omega_{p0}^2/\lambda_p$) для зондирующего луча (мм); ω_{p0} – радиус перетяжки зондирующего луча (мкм),

$$t_c = \omega_{e0}^2/4D, \quad (4)$$

и

$$\theta = \frac{P\alpha l}{k\lambda_p} \left(-\frac{dn}{dT} \right). \quad (5)$$

Здесь α — линейный коэффициент поглощения образца; l — оптическая длина пути (см); P — мощность индуцирующего излучения (Вт); λ_p и λ_e — длины волн зондирующего и индуцирующего лазеров (нм) соответственно; k — теплопроводность образца (Вт/(м·К)); dn/dT — температурный коэффициент показателя преломления (термооптическая постоянная).

Стационарный термолинзовый сигнал находится с помощью следующего уравнения:

$$\vartheta = \frac{I(0) - I(\infty)}{I(0)}, \quad (6)$$

где, $I(\infty)$ - значение интенсивности зондирующего луча при полном развитии термолинзы (в стационарном состоянии).

Первичные экспериментальные данные представляют собой переходные (временноразрешенные) кривые $I(t)$ подгоняется с использованием уравнения (1). Параметры t_c и θ , из которых рассчитывается температуропроводность, находятся из уравнений (4) и (5) с использованием внешних измерений или теоретических значений.

2.4.2 Термолинзовые измерения гомогенных систем

Зная геометрические параметры конфигурации (V и m), мощность индуцирующего лазера, теплофизические и оптические параметры объекта, по форме переходной кривой можно найти характеристическое время. Поскольку параметры m и

V являются константами установки термолинзы, уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$I(t) = I(0)[1 - 0.5\theta \operatorname{arctg}(a/(b(t_c/2t) + c))]^2, \quad (7)$$

где a, b, c — константы: $a = 2mV$, $b = (1+2m)^2 + V^2$, $c = 1 + 2m + V^2$. Теоретическая кривая переходного процесса рассчитывалась по уравнению (1), где параметры θ и t_c найдены из справочных теплофизических данных и измерений оптической плотности.

Для нахождения характеристического времени и температуропроводности использовалось полное развитие термолинзы и переход системы в стационарное состояние. Это означает, что вместо $I(t)$, использовано $I(\infty)$ - интенсивность зондирующего луча при достижении стационарного состояния тепловой линзы.

Принимая во внимание вышеизложенное, характерное время можно вывести из уравнения (7), представив его как функцию времени:

$$\tilde{t}_c(t) = \left[\left(a / \operatorname{tg} \left[2 \cdot \frac{1 - \sqrt{I(t)/I(\infty)}}{\vartheta} \right] \right) - c \right] \cdot \frac{2t}{b}, \quad (8)$$

где $I(\infty)$ - интенсивность зондирующего луча при достижении стационарного состояния тепловой линзы

$$\vartheta = 2 \left[1 - \frac{I(\infty)}{I(0)} \right] / \operatorname{arctg}(a/c). \quad (9)$$

Таким образом, в каждый момент t развития переходной кривой $I(t)$, получаем эффективное характеристическое время. Температуропроводность ($\tilde{D}(t)$, называемый эффективной температуропроводностью) рассчитывается для каждого значения $\tilde{t}_c(t)$ во время t . Для перехода от эффективных t_c и D к истинным значениям, найдено среднее значение за первые 100 мс функций $\tilde{t}_c(t)$ и $\tilde{D}(t)$, соответственно.

Дополнительно переходные кривые нормировали: либо на наибольшее значение $I(t)/I(0)$, либо к диапазону $0 \div 1$. В последнем случае применялось следующее уравнение:

$$\tilde{I}(t) = [I(t) - I(\infty)] / [I(0) - I(\infty)] \quad (10)$$

Кривая переходного процесса рассеивания тепловой линзы, $I_a(t)$, также представлена в двух формах нормировки с использованием следующего уравнения:

$$\tilde{I}_a(t) = [I_a(t) - I_a(0)] / [I_a(\infty) - I_a(0)] \quad (11)$$

где $\tilde{I}_a(t)$ – интенсивность зондирующего луча в момент времени t ; $I_a(0)$ – интенсивность зондирующего луча при $t = 0$ (в момент закрытия шторки прерывателя) –

наименьшее значение; $I_d(\infty)$ — интенсивность зондирующего луча в стационарном состоянии, которая получается усреднением последних ~ 300 мс переходной кривой в состоянии полной диссипации тепловой линзы и возврата луча до уровня чистого растворителя.

2.4.3. Статистический анализ

Погрешность рассчитывается по следующему уравнению:

$$\Delta = \frac{X_{mes} - X_{true}}{X_{true}} \cdot 100\%, \quad (12)$$

где X_{mes} значение полученное экспериментально, X_{true} истинное значение, полученное расчетными методами либо из справочных данных.

В качестве меры воспроизводимости использовалось относительное стандартное отклонение (RSD), которое находили следующим образом:

$$RSD = \frac{s}{\bar{D}}, \quad (13)$$

в котором s — стандартное отклонение, найденное по уравнению:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n-1}}, \quad (14)$$

где D_i — значение найденной теплопроводности, \bar{D} — среднее значение теплопроводности, найденное как $\bar{D} = \sum_{i=1}^n D_i / n$, где n — общее число измерений. Во всех экспериментах, за исключением исследования влияния индуцирующего изучения, число параллельных измерений составляло 3–5.

ГЛАВА 3. ПРАВИЛЬНОСТЬ ТЕРМОЛИНЗОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМ²

В этой главе рассмотрены несколько основных групп факторов, которые вызывают систематическую погрешность термолинзовых измерений. Поскольку основными измеряемыми параметром в ТЛС является характеристическое время и температуропроводность, то факторы будут рассмотрены с позиции количественного влияния на эти два параметра. Количественное влияние факторов продемонстрировано на примере работы трех термолинзовых установок. Выбор рабочих параметров основан на анализе литературы за последние десятилетия и, в целом, учитывают основные используемые параметры для двулучевой термолинзовой спектроскопии. В заключение приведена общая диаграмма с оценкой влияния каждого фактора на правильность термолинзовых измерений, сформулированы рекомендации к снижению систематической погрешности.

3.1. Условия исследования

Уравнение для сигнала термолинзы входят геометрические параметры установки (размеры лучей, расстояния и т.д.), химические и оптические параметры анализируемой системы (концентрация, теплопроводность, температурный коэффициент показателя преломления и т.д.). В упрощенном виде, уравнение для интенсивности сигнала можно представить в следующем виде:

$$I(t) = B(t) \cdot P \cdot E \cdot a, \quad (15)$$

² При подготовке данной главы диссертации использованы публикации, выполненные автором лично или соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении учёных степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Khabibullin V.R., Franko M., Proskurnin M.A. Accuracy of measurements of thermophysical parameters by dual-beam thermal-lens spectrometry // *Nanomaterials*. 2023. V. 13, № 3. P. 430. <https://doi.org/10.3390/nano13030430> (Импакт-фактор по Web of Science 2023 **4.4, Q1** по Web of Science 2023, Scopus CiteScore 2024 **8.4**), 70%.

Khabibullin V.R., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. Features of High-Precision Photothermal Analysis of Liquid Systems by Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry // *Nanomaterials*. 2024. V. 14, N. 19. P. 1586. doi:10.3390/nano14191586 (Импакт-фактор по Web of Science 2023 **4.4, Q1** по Web of Science 2023, Scopus CiteScore 2024 **8.4**), 40%.

Khabibullin V.R., Usoltseva L.O., Galkina P.A., Galimova V.R., Volkov D.S., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. Measurement precision and thermal and absorption properties of nanostructures in aqueous solutions by transient and steady-state thermal-lens spectrometry // *Physchem*. 2023. V. 3, № 1. P. 156–197. <https://doi.org/10.3390/physchem3010012> (Scopus CiteScore 2023 1.4, CiteScore 2024. **1.9**), 30%.

где $B(t)$ — геометрический фактор, в который входят все геометрические параметры установки, а именно: $B(t) = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t/t_c) + 1 + 2m + V^2} \right)$, P — мощность индуцирующего лазера, E — термооптическая константа $E = \frac{(-dn/dT)}{\lambda_{ek}}$, в которую включены теплофизические параметры системы и a — линейный показатель поглощения.

При этом в параметр $B(t)$ входит характеристическое время, которое при изменении геометрии оптической схемы установки, а именно перетяжки индуцирующего луча, меняется. Отсюда, основным отличием установок термолинзовых спектрометров является размер перетяжки индуцирующего луча ω_{e0} . Для снижения систематической погрешности, вызванной колебаниями оптических компонентов установки (линзы, зеркала, призмы и т.д.), до незначимого уровня выбран общий масштаб установок. В рамках общего масштаба взяты следующие значения перетяжек индуцирующего луча (ω_{e0}): 33, 42 и 82 мкм (геометрические параметры представлены в табл. 6). Таким образом, при прочих усредненных значениях геометрических параметров получили разницу в перетяжке индуцирующего лазера более чем в два раза. Для простоты восприятия каждой установке присвоено название в соответствии с величиной перетяжки. Так, установка с $\omega_{e0} = 33$ мкм называется «узкофокусная», 42 мкм - «среднефокусная» и «широкофокусная» где перетяжка составила 82 мкм.

По форме переходной кривой, зная геометрические параметры установки, мощность индуцирующего лазера, константы E и a , можно найти характеристическое время. Отсюда, в качестве критерия правильности используется соотношение экспериментальной переходной кривой и теоретической. При этом, значения характеристического времени (полученного из экспериментальной переходной кривой и рассчитанного теоретически по уравнению (4)) использовали в качестве критерия оценки влияния каждого фактора на правильность измерений. Для этого эксперименты проводили на образцах с точно известными физико-химическими свойствами. При этом рассматривали только истинные растворы, в которых нет химических превращений. В качестве таких образцов использованы водные растворы комплекса 1,10-фенантролина с железом (II) и растворы красителя Судан I в этаноле.

Химические реакции и дисперсные системы (мицеллярные растворы, дисперсии наночастиц и квантовых точек и т.п.), а также факторы, связанные с дисперсностью растворов, которые влияют на t_c и D , в этой главе рассматриваться не будут.

Ниже приведена схема (Рис. 6. Основные группы факторов, влияющие на систематическую погрешность нахождения теплофизических параметров.) основных рассматриваемых источников, влияющих на систематическую погрешность нахождения t_c и D . Условно, их можно разделить на пять групп. Среди которых: лазеры (или источники излучения), кювета, детектор, образец и параметры измерений. Структура главы построена таким образом, что каждый раздел или фактор, влияющий на результат измерения теплофизических параметров, является независимым друг от друга и может рассматриваться отдельно от остальных. При этом изложение каждой группы идет последовательно, согласно принципиальной схеме спектрометра, начиная с лазеров и заканчивая отдельными вопросами в отношении параметров измерений на примере конкретных объектов. В заключение дается общая схема ошибок с оценкой влияния каждой группы факторов на точность нахождения теплофизических параметров.

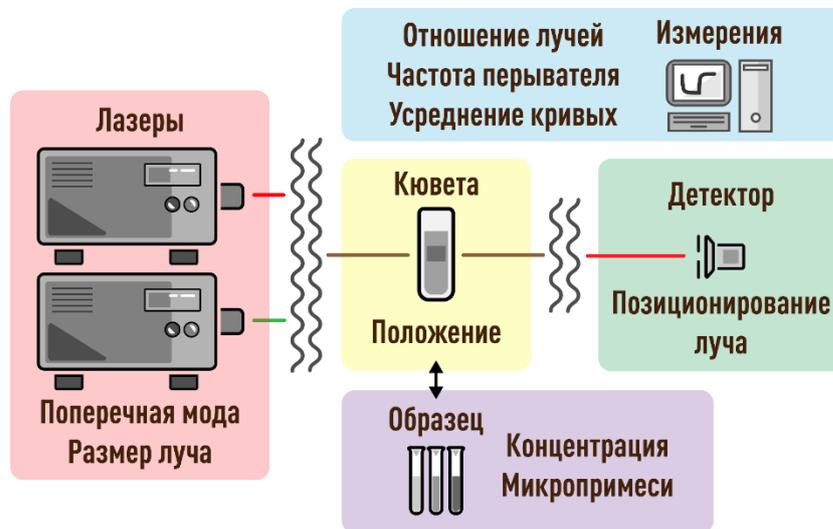


Рис. 6. Основные группы факторов, влияющие на систематическую погрешность нахождения теплофизических параметров.

3.2. Источники излучения

Периодические изменения в интенсивности и расходимости луча зондирующего лазера вносят несущественную погрешность в расчетах теплофизических па-

раметров и не будут рассматриваться в работе. Изменения в расхождении луча зондирующего лазера до 10%, приводят к погрешности не более 1%, которая является незначительной в отношении определения характеристического времени и температуропроводности. Этого нельзя сказать в отношении индуцирующего лазера, где изменения в поперечной пространственной моде оказывают сильное влияние на нахождение t_c и D . Рассмотрим этот фактор подробнее.

От стабильной работы индуцирующего луча, главное, его расходимости, зависит стабильность температурного градиента в образце и, как следствие, правильность нахождения теплофизических параметров анализируемого объекта. Изменения в расходимости луча приводят к тому, что размер перетяжки и ее положение меняются, а это, в свою очередь, приводит к изменению характеристического времени. Отсюда главными требованиями для индуцирующего луча является его стабильность в расходимости и, но уже в меньшей степени, в интенсивности. Влияние интенсивности индуцирующего лазера будет рассмотрено в следующих разделах. Здесь его влиянием пренебрегаем.

Изменения размера луча порядка $<1\%$ являются незначительными, поскольку не превышают погрешности нахождения характеристического времени и температуропроводности в 1%. Изменения в расходимости луча $>1\%$, наоборот, вносят значительный вклад в систематическую погрешность. Рассмотрим долговременные колебания (> 10 мин), которые в силу продолжительности, могут быть незаметны при единичном измерении размера луча. Такое поведение индуцирующего лазера выявляется на долгосрочных измерениях перетяжки луча. Но часто этим могут пренебречь, принимая факт стабильной долговременной работы прибора без дополнительной проверки. Тогда в случае, если необходимы долгосрочные термолинзовые измерения, продолжительные изменения расходимости луча могут проявиться на разреженных кривых в виде изменения характеристического времени и температуропроводности объекта. Для индуцирующего лазера колебания в расходимости луча даже в пределах 5% оказывают серьезное влияние на точность нахождения t_c и D . Перейдем к рассмотрению конкретных примеров.

В случае *узкофокусной* установки (схема установки представлена на рис. 4, параметры работы указаны в табл. 6), погрешность характеристического времени в

± 0.6 мс соизмерима со значением самого t_c (для водного раствора ферроина с концентрацией $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л $t_c^{теор} = 1.93$ мс). Проводя измерения в таких условиях, нельзя получить корректные результаты — значения теплофизических параметров сильно отличаются от теоретических (рис. 7).

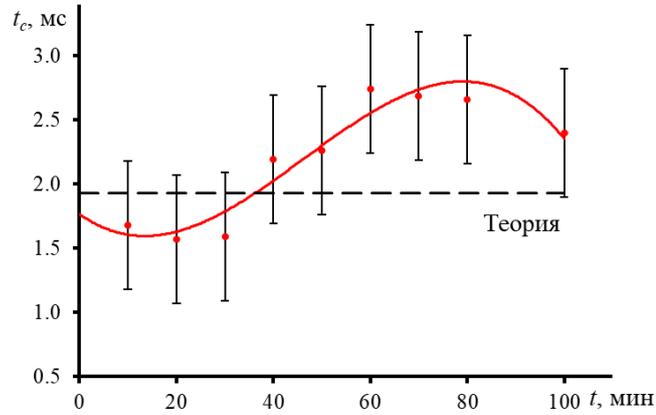


Рис. 7. Изменение характеристического времени водного раствора ферроина ($2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) случае *узкофокусного* двулучевого термолинзового спектрометра ($\omega_{e0} = 33$ мкм, Рис. , Таблица 6).

Отклонения от $t_c^{теор}$ на указанном периоде являются неприемлемыми, поскольку достигают более 40%, а температуропроводности — 30%.

В случае *широкофокусной* установки (табл. 5), где для того же образца при $\omega_e = 82 \pm 1$ мкм $t_c^{теор} = 11.55$ мс (рис. 8) такая погрешность приводит к значительной погрешности t_c 10%.

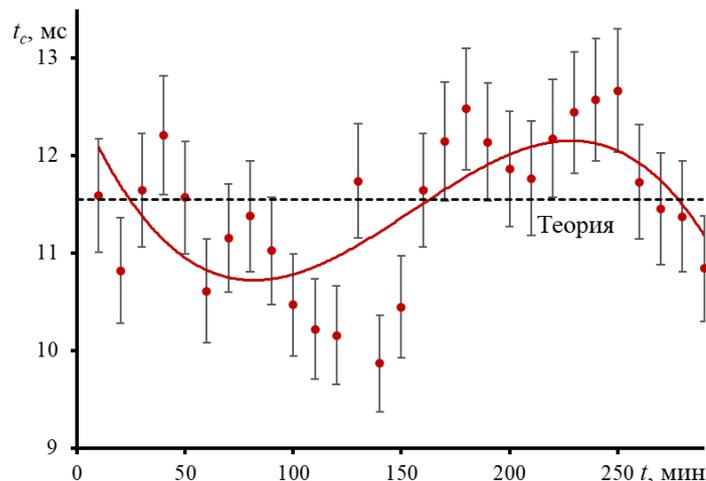


Рис. 8. Поведение характеристического времени водного раствора ферроина (2.5 мкмоль/л) с ходом измерений, *широкофокусная* установка ($\omega_{e0} = 82$ мкм).

При наличии более продолжительного дрейфа с периодом колебания свыше 100-150 мин, анализ времяразрешенных кривых первых 30–60 мин эксперимента может не выявить отклонений в расходимости луча индуцирующего лазера. В таком случае результаты, полученные спустя 5-6 ч, могут расходиться с начальными. На рис. 9 показано поведение характеристического времени в течение суток измерений на *широкофокусном* ТЛ спектрометре с тем же объектом.

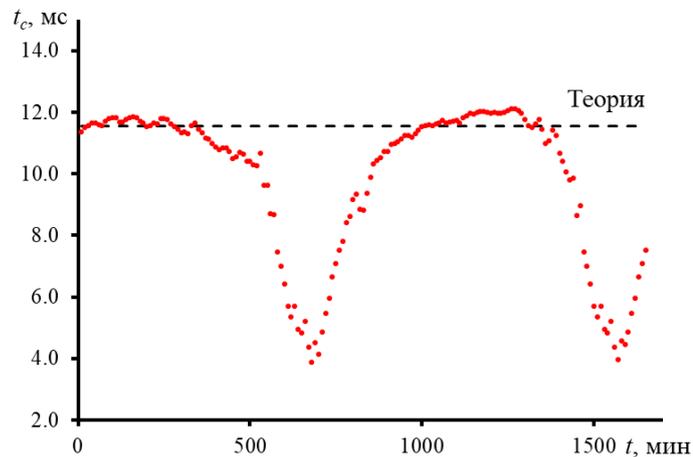


Рис. 9. Поведение характеристического времени водного раствора ферроина (2.5 мкмоль/л) с ходом измерений, *широкофокусная* установка ($\omega_{e0} = 82$ мкм).

Первые 300–350 мин t_c колеблется около теоретического значения, рассчитанного исходя из найденного размера луча индуцирующего лазера в кювете перед началом измерений, которое составило 164 ± 2 мкм. При этом наблюдаются ранее описанные колебания t_c в 10%. В дальнейшем, характеристическое время уменьшается, достигая минимального значения (4.1 ± 0.4 мс) спустя примерно 13 ч. В этом случае размер индуцирующего луча составил 104 ± 2 мкм. Затем экспериментальное значение t_c вновь возвращается в начальное положение и колеблется около теоретического значения (11,55 мс). При этом размер луча также возвращается в начальное состояние (диаметр 164 ± 2 мкм) спустя 12 ч. Отсюда истинный размер перетяжки луча составляет 134 ± 2 мкм, а найденное перед измерениями значение размера является максимальным. Таким образом, обнаружены изменения в расходимости с периодом в сутки. Суммируя сказанное можно сделать заключение о том, что, имея лазер с долгосрочным систематическим изменением в расходимости в $\sim 22.4\%$ и кратковременными колебаниями в 10% получим отклонение в теплофизических параметрах более 50%, что является неприемлемым для аналитических и технических приложений.

Таким образом, изменения в расходимости индуцирующего лазера вносят значимую погрешность в расчет теплофизических параметров образцов. Для получения правильных результатов необходим либо стабильный индуцирующий лазер с изменениями в расходимости не более 10% за 12 ч, либо проводить перед каждым анализом измерение размера луча (периодичность измерений не менее 1 раза в 30 мин), измерения при этом не должны занимать более 2 ч (при этом, усреднение времяразрешенных кривых должно проводиться по всем измерениям, выполненным в течение 2 часов). Другой путь — проводить каждые измерения с использованием внутреннего стандарта, относительно стандартного эталонного объекта с известными теплофизическими параметрами (анализ и усреднение кривых в таком случае не должен занимать больше 10 мин), но в этом случае увеличится доверительный интервал у найденных значений, т.к. уменьшится число времяразрешенных кривых для усреднения.

3.3. Погрешность измерения размеров лучей

Погрешность в размере зондирующего лазера в центре кюветы является несущественной, поскольку не влияет на форму кривой и на сигнал. Так, погрешность в размере зондирующего луча в 20% приводит к погрешности измерений характеристического времени и температуропроводности в <1%. Заметно это проявляется в том случае, если реальный размер в два и более раз отличается от найденного экспериментально. Но здесь этот случай рассматриваться не будет.

Погрешность в размере индуцирующего луча (ω_e) в кювете приводит к неправильному расчету теплофизических параметров. Как установлено выше, изменения в расходимости луча влияют на размер перетяжки, что приводит к изменению характеристического времени. Иными словами, общая проблема — погрешность измерения размера индуцирующего луча. Рассмотрим эту проблему на примере работы *узкофокусной* установки (рис. 4, табл. 6), где проводились измерения водного раствора ферроина (2.5 мкмоль/л). При отсутствии погрешности в размере луча в кювете, мы получим полное соотношение экспериментальной и теоретической кривых. В противном случае, мы бы наблюдали их несоответствие друг другу. При этом если истинный размер луча больше кажущегося, наблюдается отрицательное отклонение (рис. 10, а) — экспериментальная кривая лежит ниже теоретической и полученное характеристическое время будет меньше эталонного значения.

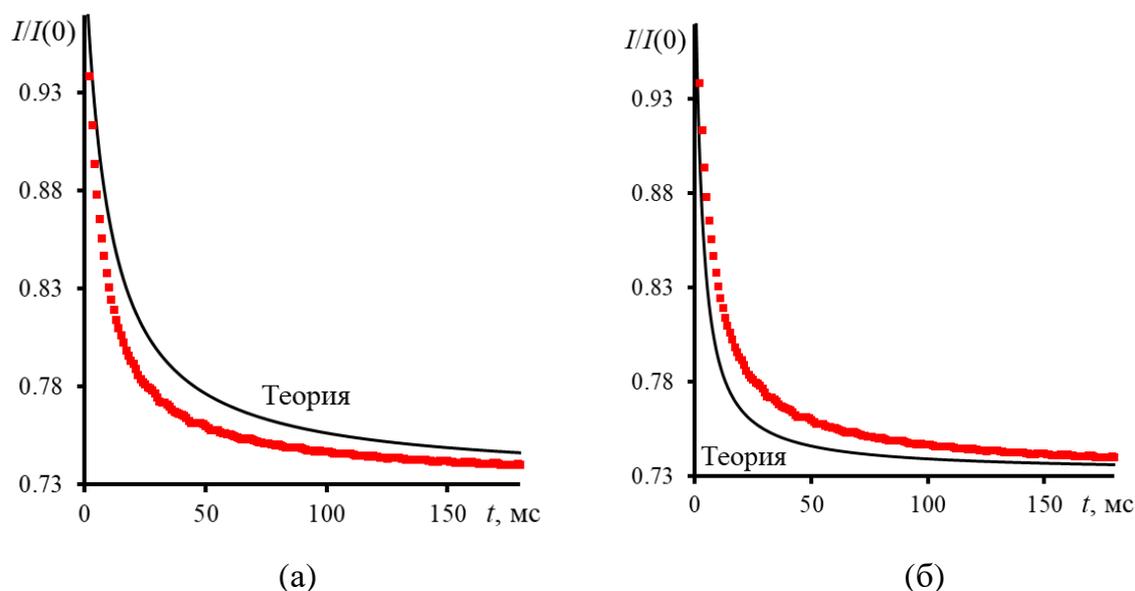


Рис. 10. Переходные кривые для водного раствора Ферроина ($2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при неправильном измерении размера луча в образце, где: а – истинный размер индуцирующего луча меньше измеренного, б – истинный размер индуцирующего луча больше измеренного. Узкофокусная установка ($\omega_{e0} = 33$ мкм, Рис. 4, табл. 6).

В другом случае, если кажущийся размер больше истинного (рис. 10, б), положительное отклонение, экспериментальная кривая лежит выше теоретической, и полученное характеристическое время будет больше эталонного. Погрешность измерения размера индуцирующего луча в 1% является высокой, поскольку приводит к погрешности t_c и D в 5–10%.

Для снижения систематической погрешности необходимо: (1) проверить совпадение центров перетяжки индуцирующего луча и кюветы — центр кюветы может не совпадать с центром перетяжки луча (более подробно рассмотрено в следующем разделе); (2) найти и измерить перетяжку луча. Погрешность ± 1 мкм в случае широкофокусной установки дает погрешность в расчетах t_c и D не более 5%. Однако если $\omega_e < 60$ мкм (величина оценочная) погрешность составит $>5\%$. Даже при точном измерении луча могут наблюдаться незначительные искажения экспериментальных от теоретических результатов. В этом случае необходимо иметь эталонный образец, с точно известными теплофизическими параметрами и проводить его измерения перед каждым исследованием.

3.4. Положение кюветы

В этом разделе рассмотрены погрешности, возникающие из-за неправильного позиционирования кюветы, на примере двух кювет с разной длиной оптического пути (1.0 и 0.5 см).

Уменьшение размера кюветы не приводит к систематической погрешности определения теплофизических параметров, но увеличивает ее случайную погрешность. При этом наблюдается снижение сигнала ТЛ при переходе от большей к меньшей кювете при прочих равных условиях (мощность облучения, образец и т. д.). В результате измерений на *среднефокусной* установке (рис. 5, табл. 6) этанола получено, что для кюветы с оптической длиной в 1.0 см стандартное отклонение характеристического времени составило 0.3 мс, в то время как для кюветы с $l = 0.5$ см, $t_{c,exp} = 0.8$ мс. Однако это не значит, что для измерений необходимо использовать только кюветы с $l = 1.0$ см.

Для получения максимального сигнала, перетяжка индуцирующего луча должна находиться в центре кюветы с образцом. Смещение центра кюветы вдоль оси распространения луча приводит к уменьшению сигнала или, в крайнем случае, к изменению характеристического времени. Последнее происходит, когда перетяжка луча находится за пределами кюветы. В этом случае в центре образца другой размер индуцирующего луча, что приводит к изменению размера термолинзы. При использовании кюветы с длиной оптического пути, большей, чем величина ее смещения (например, $l = 5.0$ см, а смещение около 0.5–1 см) влияние на правильность установления теплофизических параметров незначительное.

Однако если размер кюветы соразмерен ее смещению, степень влияния будет пропорциональна этому смещению. Рассмотрим эту проблему на примере использования двух кювет с одним и тем же образцом, но с разной длиной оптического пути. Первая кювета – эталонная с $l = 1.0$ см. Вторая – контрольная с $l = 0.5$ см. Образец – чистый раствор Судан I в этаноле ($1.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Эксперимент проводился на *среднефокусной* установке (рис. 5, табл. 6).

При правильном размещении двух кювет (рис. 11) перетяжка индуцирующего луча в центре) теплофизические параметры одного и того же образца будут одинаковым — переходные кривые в нормированном виде полностью согласуются друг с

другом. При смещении контрольной кюветы относительно центра перетяжки индуцирующего луча на 5 мм, в центре кюветы уже другой фактический размер индуцирующего лазера ω_{e0}' (рис. 11).

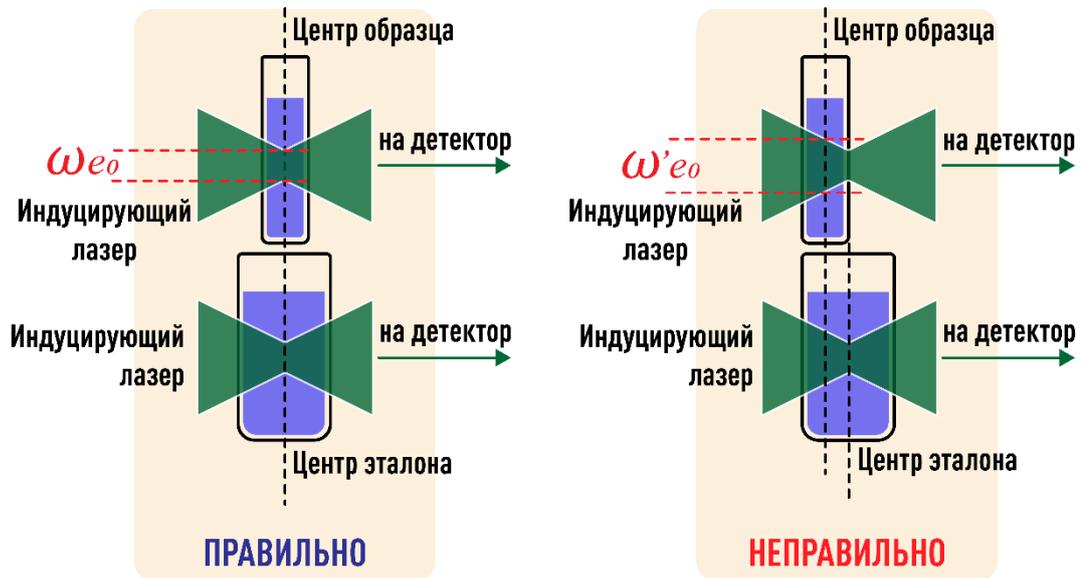


Рис. 11. Схема расположения контрольной и эталонной кювет.

Как пример, при размещении контрольной кюветы так, что ее фронтальная грань соосна с эталонной, получили $\omega_{e0}' > \omega_{e0}$ - ($\omega_{e0} = 42 \pm 1$ мкм, $\omega_{e0}' = 60 \pm 1$ мкм). Переходные кривые в нормированном виде не соотносятся друг с другом (рис. 12), и характеристическое время для одного и того же образца в эталонной и контрольной кюветах составило 4.95 ± 0.08 и 10.10 ± 0.5 мс, соответственно. Погрешность в этом случае составила более 100 %, и таким образом является неприемлемой.

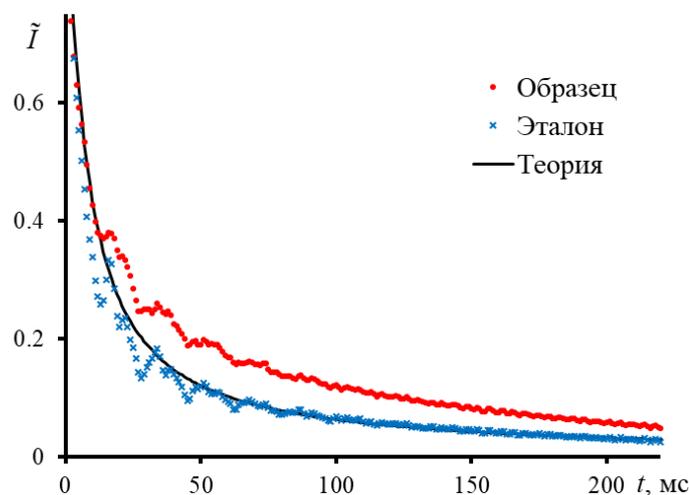


Рис. 12. Нормированные переходные кривые для раствора Судан I в этаноле ($1.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л) в эталонной и контрольной кюветах. Среднефокусная установка ($\omega_{e0} = 42$ мкм, рис. 5, табл. 6).

В итоге, для снижения погрешности следует перед каждым измерением анализируемого объекта проводить анализ эталона. В случае различий в нормированных времяразрешенных кривых необходимо удостовериться о правильности расположения кювет и при необходимости передвинуть контрольную кювету относительно эталонной вдоль распространения луча до тех пор, пока кривые не совпадут.

3.5. Детектор

Расстояние от кюветы до детектора не влияет форму кривой и на систематическую погрешность измерений, но влияет на сигнал, что имеет отношение к чувствительности. Выбор расстояния от образца до диафрагмы (и детектора в конечном счете) — вопрос компромисса. Чем меньше апертура диафрагмы, тем меньше может быть Z_2 и наоборот — большая ширина щели требует большего расстояния до детектора. Этот выбор прямо связан с расхождением зондирующего луча после образца и размером светочувствительной области самого детектора. В [165], Ханначи проводил оптимизацию двулучевой установки и выявил, что при $Z_p = 0.88$ см положение $Z_2 < 150$ см погрешность сигнала ТЛ находится в пределах 5–8 %, а при $Z_2 > 150$ см погрешность превышает 15 %. Эти изменения автор связывает в основном с увеличением зондирующего луча при увеличении Z_2 , что затрудняет его центрирование в апертуре детектора. Как правило, детектор устанавливают на расстоянии больше метра от образца. Более близкое расположение влечет снижение сигнала, поскольку отклонение луча недостаточно, и большая часть излучения попадает на светоприемник. В то же время, большее Z_2 также нежелательно, поскольку в этом случае из-за расхождения луча на детекторе будет малая интенсивность излучения и появление термолинзы в образце может не обнаруживаться, либо детектироваться с высокой долей шума.

На рис. 13 представлены переходные кривые водного раствора Ферроина, снятые на *среднефокусной* установке ($Z_p = 2.7$ мм), но с разным значением Z_2 : 310, 270 и 230 см. Во всех случаях определение теплофизических параметров характеризуется близкой величинами погрешности (табл. 7).

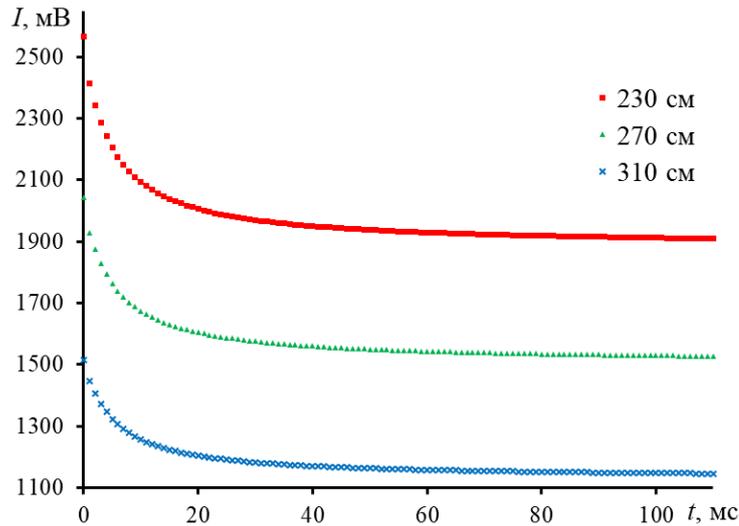


Рис. 13. Влияние расстояния образец-детектор на времяразрешённые кривые для водного раствора Ферроина ($2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Среднефокусная установка ($\omega_{e0} = 42$ мкм, Рис. 5, табл. 6).

Таблица 7. Теплофизические параметры водного раствора Ферроина с концентрацией 2.5 мкмоль/л ($n = 5$, $P = 0.95$)

Z_2 , см	t_c , мс	RSD, %	D , мм ² /с	RSD, %
230	3.12 ± 0.05	1.6	0.141 ± 0.004	2.8
270	3.03 ± 0.07	2.3	0.145 ± 0.004	2.8
310	3.13 ± 0.07	2.2	0.141 ± 0.003	2.1

Поскольку этот параметр, как уже сказано, не влияет на правильность термолинзовых измерений, нельзя строго указать оптимальную величину расстояния аналит-детектор. К примеру, в работе Шена и др она составляет ~ 6 м [175]. В работе [176], где проводился анализ биодизельных смесей $Z_2 \sim 4$ м (при $Z_p = 0.113$ м), в работе [94] $Z_2 = 4.5$ м ($Z_p = 1.4$ см), в работе [177] детектор находился на расстоянии 0.120 м от пробы (при $Z_p = 0.31$ см).

Неправильное позиционирование зондирующего луча в центре детектора вносит высокую, а в некоторых случаях, неприемлемую погрешность в определении характеристического времени. Для снижения систематической погрешности необходимо, чтобы центр зондирующего лазера проходил через центр диафрагмы, и сигнал детектора был максимален (рис. 14).

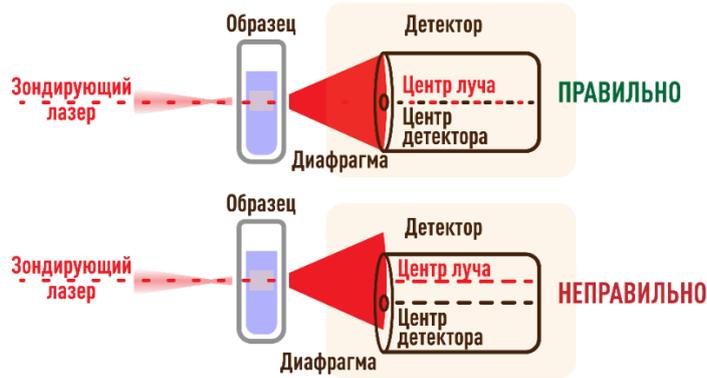


Рис. 14. Схема падения луча на диафрагму детектора

При этом малые отклонения центра зондирующего лазера от центра детектора ведет к наглядным и грубым погрешностям, которые видны по форме времяразрешенных кривых. Однако сигнал может не меняться. На рис. 15 представлен крайний случай, когда луч проходит через апертуру с краю детектора.

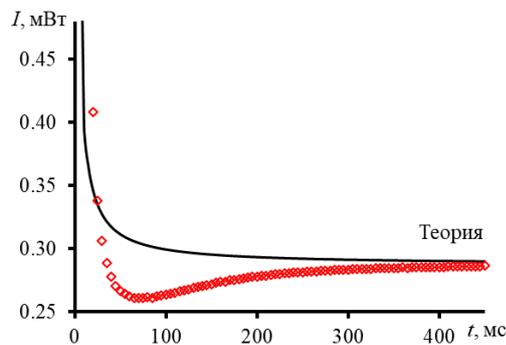


Рис. 15. Переходная кривая водного раствора ферроина (2.5 мкмоль/л) при несовпадении центра диафрагмы детектора и максимума интенсивности луча зондирующего лазера. Узкофокусная установка ($\omega_{e0} = 33$ мкм, Рис. 4, табл. 6).

В этом случае, погрешность является неприемлемой ($>100\%$). Отличным индикатором служит функция характеристического время, которая в этом случае до 70 мс монотонно уменьшается до отрицательного значения, после чего увеличивается до теоретического значения. Но не стоит путать представленный случай с термодиффузией, проявляющейся после 300–400 мс [178, 179].

Для снижения систематической погрешности, вызванной неправильным позиционированием луча на детекторе, необходимо проверить прохождение максимума интенсивности зондирующего луча в центре детектора. Проверку необходимо осуществлять перед каждым измерением.

3.6. Образец

Термолинзовые измерения в видимой области спектра возможны только для окрашенных растворов. Для анализа бесцветных образцов (вода, этанол и т.п.) применяют красители [45, 180-182]. Молекулы красителя, поглощая излучение индуцирующего лазера, инициируют возникновение поля градиента температуры или термолинзу. Для наибольшего сигнала, максимум поглощения красителя должен быть равен или близок к длине волны индуцирующего лазера.

В уравнение (15) для сигнала термолинзы $I(t) = B(t)PE(t)a$, временная зависимость определяется геометрией и теплофизическими характеристиками, входящими в факторы $B(t)$ и $E(t)$. При этом параметры P и a , не должны влиять на форму времяразрешенной кривой. Однако в некоторых случаях наблюдается изменение формы кривой с увеличением показателя поглощения или мощности облучения. Рассмотрим этот случай подробнее. Показатель поглощения α , который из закона Бугера–Ламберта связывает интенсивность прошедшего света к падающему по следующему уравнению:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (16)$$

где I — интенсивность прошедшего через образец света, I_0 — интенсивность падающего на образец света, l — толщина образца (или длина оптического пути), можно выразить как:

$$\alpha = 2.303 \varepsilon c, \quad (17)$$

в котором ε — молярный коэффициент поглощения (величина постоянная для каждого красителя) и c — молярная концентрация аналита. Таким образом, при постоянном и точно известном значении ε получим, что показатель поглощения зависит от концентрации красителя в образце. При этом вопрос концентрации — это вопрос расстояния между молекулами вещества в растворителе. Среднее расстояние между молекулами d_{av} (нм) можно оценить через грубую геометрическую модель, используя радиус сферы по известному выражению:

$$d_{av} \approx (3 \cdot 10^{24} / 4\pi c N_a), \quad (18)$$

которое упрощается до следующего выражения:

$$d_{av} \approx 0.735 c^{-1/3}. \quad (19)$$

Таким образом, на сигнал термолинзы ϑ при постоянном значении температурного коэффициента показателя преломления dn/dT , коэффициента теплопроводности k , длины волны зондирующего излучения, длины оптического пути l и мощности индуцирующего лазера P , влияет показатель поглощения, или, другими словами, расстояние между молекулами поглощающего вещества. При этом, согласно модели [175], изменение мощности и показателя поглощения должно приводить только к изменению сигнала и не влиять на время возникновения теплового поля. Однако, в то же время, при высоких значениях α (помимо изменения сигнала) наблюдается изменение формы времяразрешенной кривой, что свидетельствует о том, что меняется механизм теплопередачи вследствие влияния как высокой концентрации, так и сольватных оболочек молекул красителя. Такое поведение, ранее обнаружено, только для дисперсных систем (фуллерены и наноалмазы) [47, 183]. В то же время, при малом значении d_{av} , увеличение мощности облучения приводит к локальному перегреву области облучения и изменению температуропроводности, что также находит отражение в изменении формы переходной кривой.

Поскольку, по форме переходной кривой проводится нахождение теплофизических свойств, то ее изменение вследствие высокой концентрации красителя в образце, приводит к погрешности нахождения характеристического времени и температуропроводности. Из всех ошибок, концентрационная является самой трудно выявляемой, т.к. в явном виде не проявляется в ходе измерений (нет видимых аномалий в поведении времяразрешенных кривых). Иными словами, важно правильно подобрать диапазон оптического поглощения, или, другими словами, концентрационный диапазон красителя, в пределах которого, форма переходной кривой образца остается неизменной.

Проводя измерения только одного раствора, можно получить неправильные результаты без видимых на первый взгляд отклонений. Эту погрешность можно выявить, если проводить серии измерений нескольких растворов с разной концентрацией при одних и тех же условиях. Индикатором служит разность нормированных времяразрешенных кривых между собой (рис. 16). Проводя измерения на *узкофокусной* установке с водными растворами ферроина установлено, что все растворы выше концентрации $5.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л ($d_{av} \sim 45$ нм) имеют разное поведение в нормированном виде (индикатором служит то, что $t_c^{эксн}$ и $t_c^{теор}$ полностью соотносятся и составляют

6.15 мс). При $c > 5.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л характеристическое время уменьшается. Наибольшая погрешность (88%) наблюдалась для наиболее концентрированного раствора с $c = 5.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($t_c^{эксн} = 0.73 \pm 0.08$ мс, $d_{av} \sim 20$ нм). Погрешность для $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л составила 35% ($t_c^{эксн} = 4.05 \pm 0.09$ мс, $d_{av} \sim 34$ нм). Таким образом можно заключить, что неправильно подобранный концентрационный диапазон объекта анализа вносит неприемлемую погрешность измерения теплотехнических свойств.

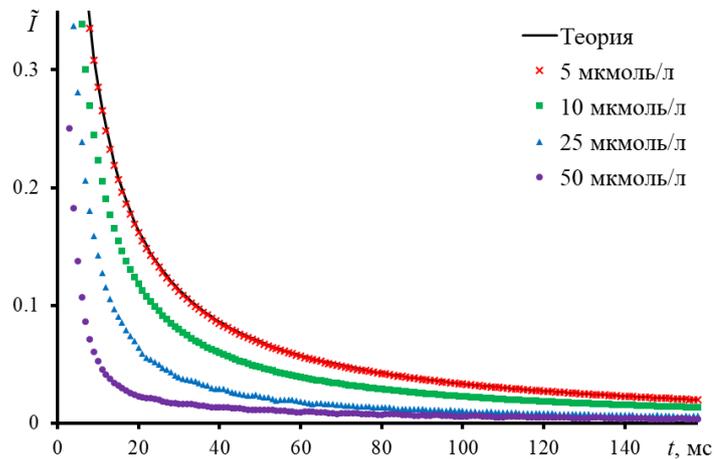


Рис. 16. Нормированные переходные кривые водных растворов Ферроина с концентрацией. Узкофокусная установка ($\omega_{e0} = 33$ мкм, рис. 4, табл. 6).

Другим индикатором, как сказано выше, может служить переходные кривые одного и того же образца, полученные при разных мощностях индуцирующего луча. Рассмотрим этот случай на примере *среднефокусной* установки, где проводились измерения раствора Судан I в этаноле с концентрацией $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л (рис. 17).

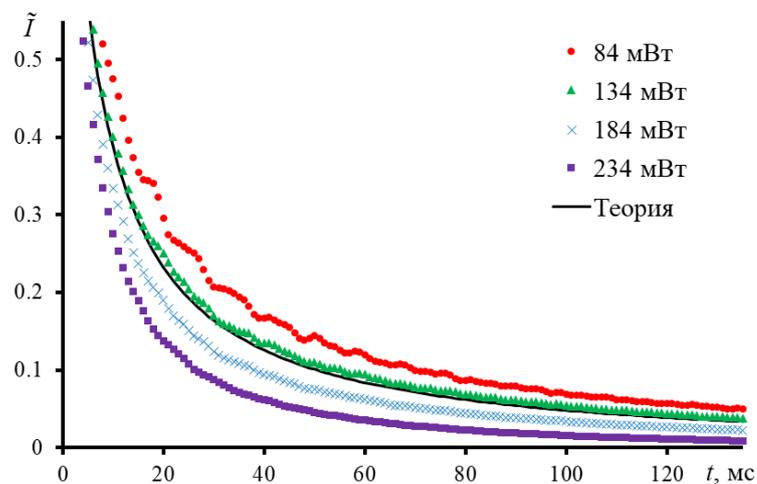


Рис. 17. Переходные кривые в нормированном виде раствора Судан I в этаноле ($2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л), полученные при разной мощности индуцирующего лазера.

Среднефокусная установка ($\omega_{e0} = 42$ мкм, Рис. 5, табл. 6).

Видно, что с увеличением мощности индуцирующего лазера от 84 до 234 мВт, форма кривой изменяется, что приводит к изменению характеристического времени. Такого поведения кривых не должно быть, поскольку в нашем случае нет изменений в составе раствора (фазовых переходов, химических реакций и т. д.). При этом, если в первом случае, где рассматривалось поведение переходных кривых для образцов с разной концентрацией (заведомо высокой), эксперимент соотносился с теорией только в случае сильно разбавленных растворов ($c < 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л), то здесь получена экспериментальная переходная кривая, которая хорошо согласуется с теоретической (при $P = 134$ мВт). Погрешность в характеристическом времени составила $< 1\%$ и можно заключить, что условия эксперимента близки к оптимальным, и установка работает с высокой точностью. Расстояние между молекулами в рассматриваемом случае составляет ~ 90 нм. Однако эти выводы неверны.

Отметим, что для органических растворителей (в частности для этанола) граница допустимой к использованию в ТЛС концентрации лежит на порядок ниже, чем для воды ($5 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, для воды и этанола соответственно), при условии, что расстояния между молекулами ориентировочно в 5 раз больше, чем в воде (45 и 215 нм для воды и этанола, соответственно, при указанных концентрациях). Можно заключить, что основным фактором здесь является уже не расстояние между поглощающими излучение частицами, а рассматривать этот вопрос следует с позиции наличия свободных, не включенных в сольватную оболочку, молекул растворителя в контексте расстояния между частицами. При этом под частицами необходимо понимать уже не отдельные молекулы, а систему молекула — сольватная оболочка. При низкой концентрации красителя, нагретая частица передает тепло свободным молекулам растворителя в растворе, незадействованным в сольватные оболочки других поглощающих излучение молекул красителя. В случае увеличения концентрации, в растворе остается меньше свободных молекул растворителя – все переходят в сольватные оболочки и механизм теплопередачи от возбужденной молекулы изменяется. Механизм теплопередачи, становится схожим с теплопередачей в дисперсных системах (рис. 18).

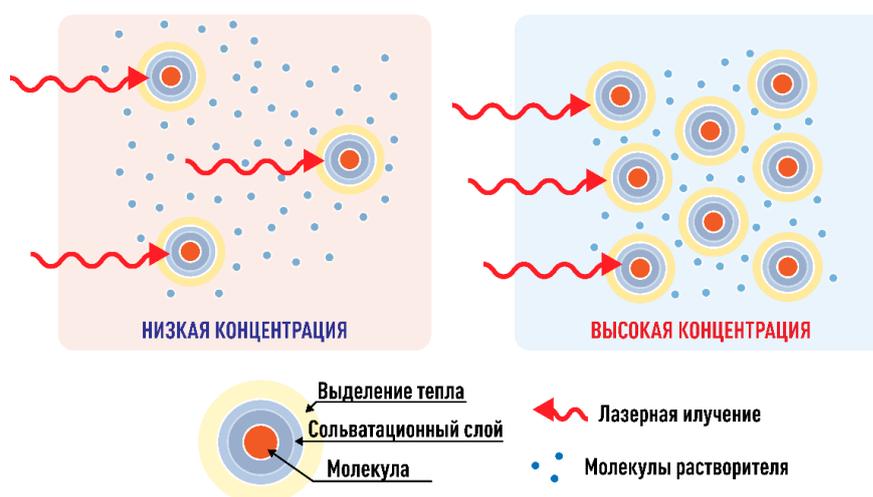


Рис. 18. Схема теплопередачи в растворах красителей с низкой и высокой концентрацией.

При этом, стоит отметить, что сольватная оболочка молекулы красителя в водном растворе меньше, чем органическом растворителе. Размер молекулы этанола в ~ 1.6 больше размера молекулы воды (0,28 и 0,44 нм соответственно). Следовательно, для раствора этанола концентрационный порог будет ниже.

Другой вероятной причиной наблюдаемого изменения переходной кривой с концентрацией может быть большой фазовый сдвиг при распространении зондирующего луча. При выводе основного уравнения для кривой термолинзы с временным разрешением Шен и др. использовали предположение, что фазовый сдвиг, возникающий в результате изменения показателя преломления, мал ($|\Phi| \ll 1$) [174]. Фазовый сдвиг зависит от изменения показателя преломления раствора (Δn) согласно следующему уравнению:

$$\Phi = 2\pi\Delta n/\lambda_p, \quad (20)$$

где λ_p — длина волны зондирующего лазера. Как известно, изменение показателя преломления Δn , в свою очередь, зависит от изменения температуры [174]:

$$\Delta n = \Delta T \cdot (dn/dT) \quad (21)$$

и, таким образом, при константе λ_p и dn/dT , фазовый сдвиг Φ зависит от изменения температуры раствора.

Следуя дальнейшим рассуждениям, можно рассмотреть уравнение для оценки изменения температуры образца в ходе термолинзового эксперимента:

$$\Delta T = P\alpha/4\pi k \cdot \ln(1 + 2t/t_c), \quad (22)$$

где t — время генерации тепловой линзы. Отсюда следует, что в момент t при постоянной теплопроводности k и характеристическом времени t_c , изменение температуры зависит от мощности индуцирующего излучения P и α , которая, в свою очередь, зависит от абсорбции или концентрации светопоглощающего вещества. Таким образом, можно сделать вывод, что на фазовый сдвиг влияют оптическая плотность образца и мощность индуцирующего лазера.

В табл. 8 представлены оценки изменения температуры и фазового сдвига в результате облучения индуцирующим лазером при времени проявления термолинзы 10 мс для водных растворов ферроина, измеренные в узкофокусной конфигурации. Таблица 8. Оценка фазового сдвига для водных растворов Ферроина при постоянной мощности индуцирующего лазера (20 мВт) для *узкофокусной* конфигурации ($\omega_{e0} = 33$ мкм, рис. 4, табл. 6)

Концентрация Ферроина (мкМ)	A	ΔT , К	$ \Phi $
0.01	0.00011	0.0002	0.0015
0.1	0.0011	0.002	0.015
1	0.011	0.02	0.15
5	0.055	0.08	0.74
10	0.073	0.11	0.98
25	0.190	0.28	2.55
50	0.395	0.59	5.30

Из таблицы видно, что условие $|\Phi| \ll 1$ выполняется при концентрациях ферроина менее 0,1 мкмоль/л, а при концентрациях выше 10 мкмоль/л фазовый сдвиг становится выше 1. Это может быть причиной наблюдаемых изменений формы кривых временного разрешения при значениях оптической плотности выше 0,07 (табл. 8 и рис. 16), в то время как для 5 мкмоль/л (поглощение 0,05) экспериментальная кривая соответствует теории. Таким образом, с точки зрения фазового сдвига можно предложить использовать концентрации красителей, обеспечивающие фазовый сдвиг менее 1.

При сравнении обеих вероятных причин — эффекта влияния сольватной оболочки на близких межмолекулярных расстояниях и общего фазового сдвига — кажется, что они действуют совместно. Оценка концентрационного порога сольватных оболочек совпадает с таковой для фазового сдвига (раствор ферроина в воде с концентрацией 5 мкмоль/л). На наш взгляд, это связано с влиянием как общего повышения температуры при высоких концентрациях (табл. 8), так и изменением скорости теплообмена при раннем развитии термолинзы из-за возникающей неоднородности системы (межмолекулярных расстояний). Однако это явление сложное и требует более подробного рассмотрения в отдельном исследовании, выходящем за рамки этой работы.

Замечание о повышении общей температуры справедливо и для выбора мощности индуцирующего излучения для эксперимента с постоянной концентрацией красителя: уменьшение кажущегося характеристического времени также наблюдается при увеличении мощности индуцирующего лазера. Это также хорошо согласуется с общим увеличением теплоотдачи для более высоких мощностей и появлением неоднородного теплового поля при более высоком нагреве отдельных источников тепла (сольватированных молекул красителя).

Тем не менее, с практической точки зрения, для устранения смещения, вызванного высокой концентрацией поглощающих частиц в растворе, необходимо определить диапазон концентраций. Для этого необходимо измерить серию из 4–5 растворов разной концентрации, но в одинаковых условиях, и сравнить нормированные переходные кривые. Если все кривые показывают одинаковое поведение, то измерение можно проводить на любом растворе. Кроме того, не следует превышать концентрацию красителя 5 мкмоль/л для водных растворов и 0,1 мкмоль/л для органических растворителей. Если концентрация красителя недостаточна для обнаружения ТЛС, необходимо увеличить мощность индуцирующего луча.

3.6.1. Микропримеси и пыль

Наличие микропримесей, случайных загрязнителей, частиц из окружающей среды в исследуемых образцах сильно влияет на поведение термолинзы. Это присутствие влечет за собой появление шума, ярко выраженных отклонений на времяразрешенных кривых. Это продемонстрировано на рис. 19, где представлены измерения водного раствора ферроина с концентрацией 2.5 мкмоль/л на *узкофокусной*

установке (рис. 4, табл. 6). Случайные высокодисперсные частицы вызывают хаотичные флуктуации на переходной кривой. Однако в силу того, что при расчете теплофизических параметров обсчет происходит по усредненной времяразрешенной кривой, усреднение проводится для большого числа кривых (>200), а частота появления случайных флуктуаций на переходных кривых низкая и погрешность является незначительной. Но при усреднении менее 20 кривых это вносит большую погрешность и отчетливо наблюдается в достижении стационарного состояния и нахождения характеристического времени.

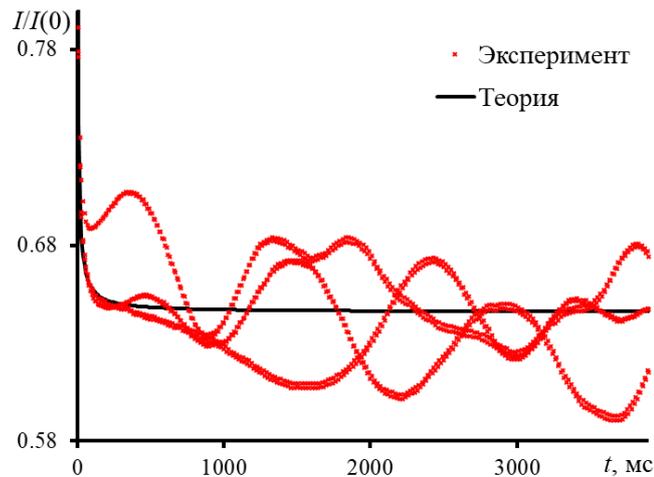


Рис. 19. Флуктуации в отдельных времяразрешенных кривых раствора ферроина ($2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Узкофокусная установка ($\omega_{e0} = 33$ мкм, рис. 4, табл. 6).

Как установлено [184], время, необходимое для выхода на стационарное состояние, для однолучевой и двухлучевой с согласованием мод схем составляет $> 20 t_c$, для двухлучевой схемы с высоким значением m (≈ 50) $t > 100 t_c$. Для водного раствора $t_c^{теор} = 6.15$ мс. Но в эксперименте стационарное состояние не достигается даже спустя 4 с развития термолинзы. Как правило, подобная картина измерений наблюдается в том случае если раствор дисперсный. В этом случае в образце присутствуют микрочастицы пыли. Похожая картина флуктуаций наблюдалась в работе [185], где проводился анализ наночастиц CdSe с размерами 4.6–5.1 нм.

В итоге, для снижения погрешности, связанной с наличием в растворе дисперсных частиц необходимы измерения на свежих, только что приготовленных образцах с использованием чистых растворителей. Также перед измерениями необходимо отфильтровывать анализируемую пробу. Выбор материала мембраны фильтра

и размера пор в таком случае в каждом случае индивидуален и зависит от растворителя и анализируемой пробы [186-188].

3.7. Время достижения стационарного термолинзового эффекта.

Частота работы прерывателя

Расчет теплофизических параметров происходит при достижении стационарного состояния времяразрешенной кривой. Чем больше диаметр индуцирующего луча (равно как и параметра m), тем больше времени требуется для достижения стационарного состояния [163] (как установлено ранее для двулучевого варианта с высоким значением m $t > 100t_c$ [184]). Иными словами, работать в таких условиях на высоких частотах нецелесообразно из-за недостижения стационарного состояния. Компромисс в случае работы *узкофокусной* установки достигается при $m \approx 4$. Это позволило быстро установить тепловое равновесие линзы и повысить чувствительность. Здесь не будет рассматриваться время, необходимое для релаксации термолинзы и соотношение времен открытого и закрытого состояния шторки прерывателя. Основываясь на данных [189] выбрано равное соотношение времен (50/50 %) открытого и закрытого состояний шторки.

На рис. 20 показан результат измерения характеристического времени водного образца раствора Ферроина (2.5 мкмоль/л) на *узкофокусной* установке (рис. 4, табл. 6) при разных частотах прерывателя. При частоте в 0.02 Гц разница между экспериментальным и теоретическим t_c лежала в пределах 4%. Такая погрешность является средней.

При более низкой частоте это отличие уменьшается, и эксперимент полностью соотносится с теорией. С другой стороны, при более высокой частоте кривая не успевает достичь стационарного состояния, что приводило к увеличению погрешности в расчете теплофизических параметров (при частоте в 0.2 Гц погрешность составила более 60%, рис. 21).

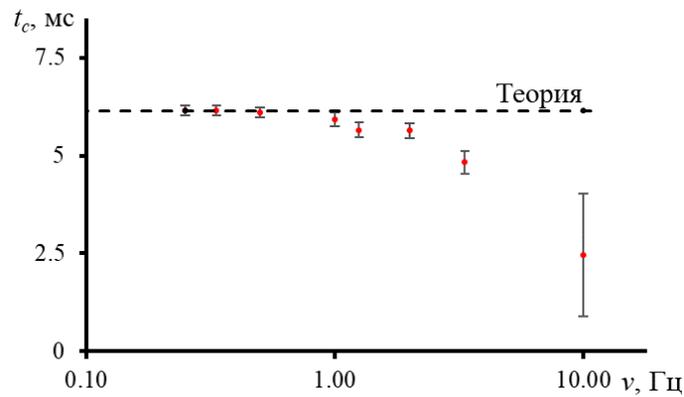


Рис. 20. Измерение характеристического времени водного раствора ферроина (2.5 мкмоль/л) в зависимости от частоты прерывателя. Узкофокусная установка ($\omega_{e0} = 33$ мкм, рис. 4, табл. 5).

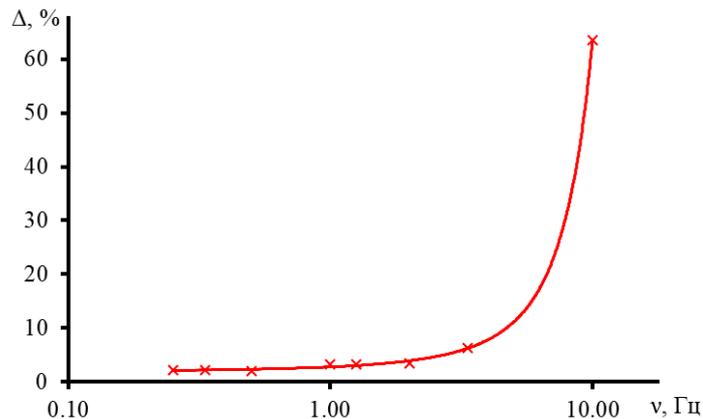


Рис. 21. Погрешность измерения характеристического времени с ростом частоты прерывателя водного раствора ферроина (2.5 мкмоль/л). Узкофокусная установка ($\omega_{e0} = 33$ мкм, рис. 4, табл. 6).

Чтобы снизить погрешность измерения теплофизических параметров за счет неправильной работы прерывателя, необходимо провести серию измерений эталонного объекта с разной частотой работы шторки и выявить граничные условия. В нашем случае частота < 0.02 Гц, является оптимальной для распространенных типов растворителей (вода, этанол, толуол, ацетонитрил и пр.)

3.8. Соотношение лучей в кювете

В этом разделе рассмотрено влияние степени рассогласования мод на погрешность измерения теплофизических параметров. Рассмотрим работу узкофокусного термолинзового спектрометра (схема представлена на рис. 4 с геометрическими параметрами, приведенными в табл. 6).

Модель Шена и Снука предсказывает, что термолинзовый спектрометр с большим рассогласованием мод имеет высокую чувствительность и поэтому рекомендуется для применения в химическом анализе. Так, двулучевой термолинзовый спектрометр с рассогласованием мод полностью использует изменение показателя преломления среды, когда m велико ($m > 10$) [175].

При $m < 1$ термолинза в несколько раз превышает размер зондирующего луча (рис. 22), что приводит к некорректным результатам.

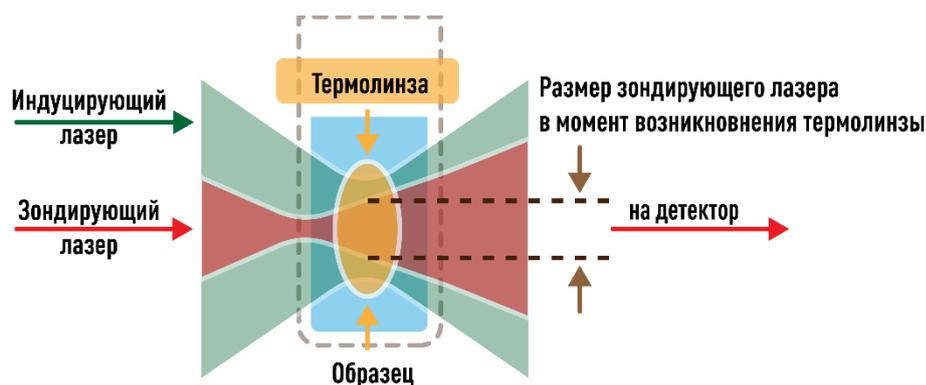


Рис. 22. Схема распространения лучей через образец при степени рассогласования мод < 1 .

На рис. 23 представлены нормированные переходные кривые растворов ферроина в воде (2.5 мкмоль/л) для случая, когда диаметр зондирующего луча меньше, либо равен индуцирующему (30 ± 1 , 45 ± 1 и 60 ± 1 мкм). Наглядно это похоже на случай, когда имеется погрешность в размере индуцирующего луча, а именно измеренный размер индуцирующего луча больше истинного. Характеристическое время при этом более чем в два раза превышает теоретическое значение ($t_c^{эксн} = 4.7 \pm 0.8$ мс, а $t_c^{теор} = 1.9$ мс). Экспериментальные кривые в нормированном виде согласуются друг с другом, что свидетельствует о совпадении прочих условий эксперимента. Однако теоретическая кривая, смоделированная для рассматриваемого случая, сильно отличается от эксперимента.

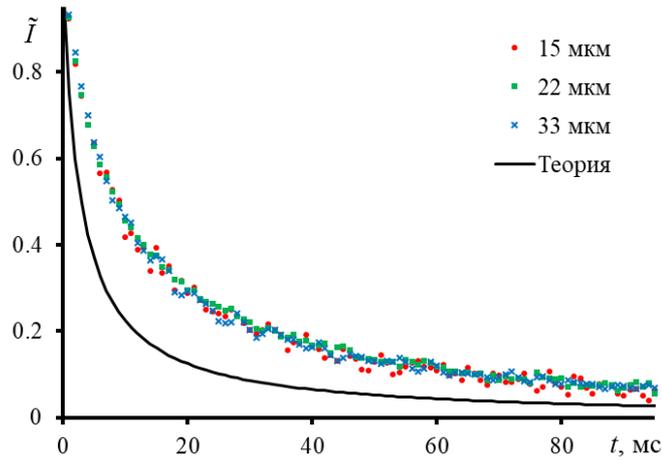


Рис. 23. Переходные кривые при степени рассогласования мод $m \leq 1$ на примере водного раствора ферроина (2.5 мкмоль/л). Узкофокусная установка ($\omega_{e0} = 33 \text{ мкм}$, рис. 4, табл. 6).

При увеличении ω_p и m наблюдается сближение экспериментальных времязрешенных кривых и теоретической. Характеристическое время (рис. 24) при этом снижается и также приближается к расчетному значению. Так, при $m = 5.8$ отклонение экспериментального времени от теоретического t_c составило 11%, в то время как при $m < 2$ оно в несколько раз превышало расчетное. В обоих случаях погрешность является неприемлемой.

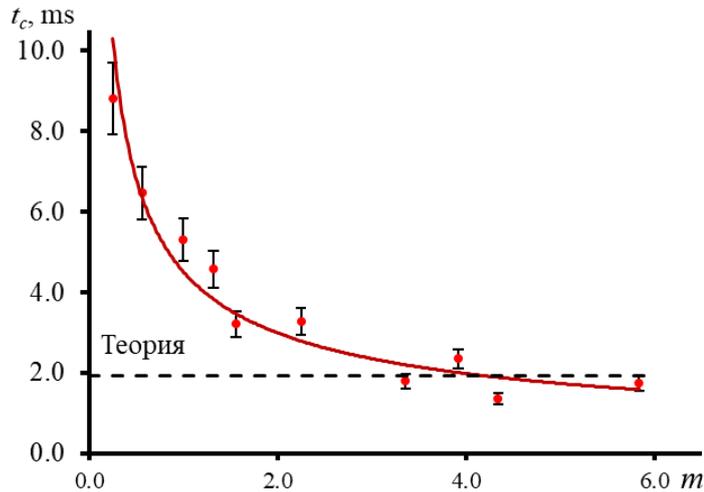


Рис. 24. Поведение характеристического времени для водного раствора ферроина ($2.5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$) с увеличением рассогласования мод. Узкофокусная установка ($\omega_{e0} = 33 \text{ мкм}$, рис. 4, табл. 6).

Чтобы снизить или избежать погрешности вследствие неверно выбранного соотношениям лучей в объекте необходимо перед измерением удостовериться в величине параметра t и перепроверить размеры лучей в центре кюветы. При этом следует перепроверять размеры лучей в кювете не реже одного раза в 3 месяца.

3.9. Влияние времени измерений на точность определения характеристического времени развития термолинзы

Накопление переходных кривых ведет к более точным результатам нахождения характеристического времени и температуропроводности, однако увеличивает время анализа. Отсюда необходимо определить оптимальное количество времяразрешенных кривых для нахождения t_c и D с заданной точностью. Рассмотрим влияние фактора на примере работы *среднефокусной* установки с частотой модулятора 1 Гц (рис. 5, табл. 6), с применением раствора Судан I в этаноле ($1 \cdot 10^{-7}$ моль/л). При усреднении 30 переходных кривых (1 минута измерений) систематическая погрешность определения t_c составила выше 5%, а при усреднении 3600 (два часа непрерывных измерений) — снизилась до 1%. При этом с увеличением времени эксперимента и накоплением времяразрешенных кривых снижается погрешность (рис. 25). Так, в первом случае $t_c^{\text{эксн}}$ составила 5.22 ± 0.20 мс (RSD = 3,8%), а в последнем — 4.90 ± 0.09 мс (1,8%) при условии теоретического значения – 4.95 мс. Дальнейшее увеличение числа переходных кривых (и увеличение времени анализа) незначительно увеличивает правильность полученных данных.

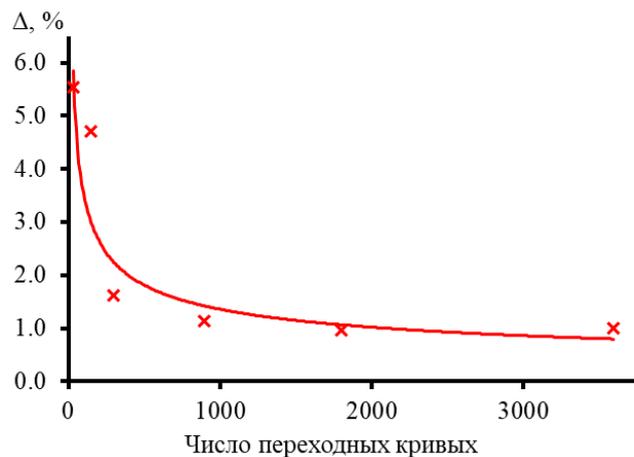


Рис. 25. Изменение погрешности измерения характеристического времени от времени проведения одного измерения на примере раствора Судан I в этаноле (0,1 мкмоль/л). *Среднефокусная* установка ($\omega_{e0} = 42$ мкм, рис. 5, табл. 6).

Таким образом, выбор времени измерений и количества кривых зависит от поставленной задачи. Для оценки теплофизических величин объекта требуемое количество усредненных кривых невелико – достаточным будет провести усреднение первых 5–10 мин эксперимента (200–300 кривых). Для решения исследовательских задач, где требуется высокая точность полученных величин, необходимы длительные измерения и обсчитывать большое количество кривых (время эксперимента более часа, число кривых >1000).

3.10. Анализ температуропроводности чистых растворителей

На рис. 26 представлены переходные кривые для водного раствора ферроина в нормированном виде. Измерения проводились с учетом всех рекомендаций, в оптимальных условиях. График в логарифмических координатах более нагляден (чем в линейном виде) дает представление о поведении переходной кривой со временем. Во всех случаях, мы наблюдали полное развитие тепловой линзы и выход переходной кривой на стационарное состояние, что указывает на отсутствие эффекта Соре и тепловой конвекции. Экспериментальные переходные кривые хорошо согласуются с модельным приближением.

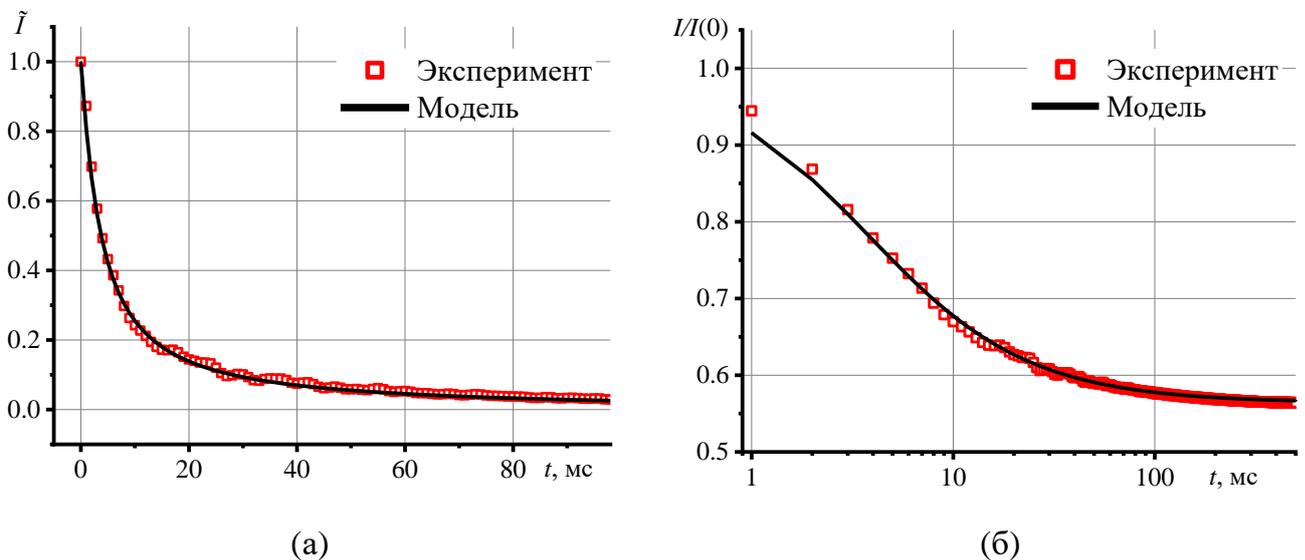


Рис. 26. Нормированные переходные кривые для водного раствора ферроина (0.1 мкмоль/л) в нормальном виде (а) и в логарифмических координатах (б)

Измерение характеристического времени и температуропроводности показало хорошее согласие с литературными значениями (табл. 9). Высокая точность и достоверность экспериментально найденных t_c и D указывают на оптимальный выбор условий измерений.

Таблица 9. Теплофизические параметры чистых растворителей

Растворитель	Характеристическое время, мс		Температуропроводность, мм ² /с	
	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
Вода	3.07	3.04±0.04	0.143	0.147±0.004
Этанол	4.95	4.96±0.03	0.089	0.089±0.004
Хлороформ	5.33	5.27±0.10	0.083	0.083±0.010
Толуол	4.82	5.02±0.23	0.091	0.090±0.014

3.11. Заключение из главы 3

Схема влияния каждого рассмотренного фактора на правильность измерений светопоглощения и нахождения характеристического времени t_c и температуропроводности приведена на рис. 27.



Рис. 27. Влияние источников систематической погрешности фототермических измерений светопоглощения и температуропроводности.

В рамках рассмотренных установок, можно сделать ряд заключений, изложенных ниже. Наибольшую систематическую погрешность в нахождение теплофизических параметров вносят следующие источники: поперечная пространственная мода

и размер перетяжки для индуцирующего лазера, а также концентрационный диапазон образца. В рамках поперечной моды выявлены два вида изменений — кратковременные, с периодом в час-полтора, и долговременные, с периодом в сутки. При этом установлено, что долговременные вносят значительный вклад в величину погрешности, помимо сложности обнаружения. Изменения в расходимости индуцирующего лазера приводят к изменению размера и положения перетяжки луча. Выявлены изменения в перетяжке луча в 22.4 % с периодом в сутки, которые приводили к погрешности нахождения характеристического времени в 50%, что неприемлемо.

Другим источником является концентрационный диапазон анализируемого окрашенного образца. Эта погрешность выявляется либо при измерении серии образцов с разной концентрацией, либо если образец при разной мощности облучения показывает изменение формы времяразрешенной кривой. Систематическая погрешность в нашем случае достигала более 100%.

Ощутимое влияние на правильность оказывают такие факторы, как положение кюветы, позиционирование зондирующего луча на детекторе, частота работы прерывателя и параметр t . Во всех случаях систематическая погрешность в среднем составляет 5–10%, что можно считать большим значением. В случае положения кюветы систематическая погрешность обнаруживается только при наличии второй кюветы с другой, отличной от первой, длиной оптического пути. Необходимо понимать, что при использовании кюветы с длиной оптического пути l , большей, чем величина ее смещения (вдоль распространения индуцирующего луча), влияние на правильность незначительное. Но если размер кюветы соразмерен ее смещению, степень влияния будет пропорциональна этому смещению, и в крайних случаях может достигать 100%.

Погрешность в позиционировании зондирующего луча на детекторе, в предельном случае также способна вносить неприемлемую погрешность. Однако когда апертура детектора находится в границах возникновения и диссипации термолинзы, максимум интенсивности луча смещен на 2–5 мм от центра апертуры, и погрешность определения характеристического времени t_c составляет до 10 % (в зависимости от величины смещения). Эту величину можно снизить, если проверять положения максимума интенсивности зонда в центре детектора перед каждым измерением, не реже 1 раза в сутки.

От выбора частоты работы прерывателя, зависит выход переходной кривой на стационарное состояние, и как следствие, правильность нахождения характеристического времени. Рассматривая работу установки с радиусом перетяжки $\omega_{e0} = 33$ мкм на примере водного раствора ферроина, получили, что на частоте в 0.02 Гц погрешность нахождения характеристического времени составила не более 4%, а увеличение частоты в десять раз привело к погрешности в 60%.

Последним представленным фактором, оказывающим высокую систематическую погрешность, является неправильно выбранное соотношение лучей в кювете. На примере работы узкофокусной установки получили, что при степени рассогласования мод $m < 1$, характеристическое время более чем в два раза отличается от теоретического. И только при $m > 3$, значение характеристического времени t_c становится близко к теоретическому.

Изменения в поперечной лазерной моде, а также погрешность определения размера луча для зондирующего лазера оказывают незначительное влияние на определение характеристического времени t_c и температуропроводности D . Погрешность в 5% для размера зондирующего луча в кювете вносит погрешность определения $< 1\%$. Случайные флуктуации, вызванные наличием в растворе дисперсной фазы, также не оказывает существенного влияния на нахождение теплофизических параметров t_c и D . Усреднение большого числа кривых (200–300) приводит к сглаживанию всех хаотичных флуктуации и не оказывают ощутимого влияния на нахождение характеристического времени. Однако отсюда вытекает другая проблема, — неверно выбранное количество времязрешенных кривых для усреднения. Здесь погрешность, вносимая в расчет теплофизических параметров, составляет 1–5% (опускаем предельные случаи, когда усреднение ведется по 2-10 кривым и погрешность может достигать 30–40%), и оценивается как средняя. Отсюда, по нашим данным, при частоте 1 Гц оптимальным количеством переходных кривых для усреднения является 300-400 (10–12 мин. измерений). Погрешность в этих условиях не превышала 5%. Дальнейшее увеличения числа переходных кривых до 1800 (1 час измерений) уменьшает систематическую погрешность определения t_c и D до 1 %.

Подводя итог, проблема систематической погрешности в термолинзовой спектрометрии является значимой. Рассмотрены наиболее существенные источники систематической погрешности, присутствующие при измерении характеристического

времени и температуропроводности жидких образцов методом ТЛС в двулучевом варианте. Среди рассмотренных факторов выявлены несущественные, систематическая погрешность которых мала и ей можно пренебречь: погрешность в размере зондирующего луча и микропримеси в образце. При этом систематическую погрешность большинства факторов можно снизить до низкого или даже незначительного уровня, среди которых: кювета, детектор и параметры измерений. Исключение составляет нестабильная работа индуцирующего лазера, где систематические изменения самого луча (расхождение, размер перетяжки) в нашем случае велики, что необходимо каждый раз учитывать при измерении теплофизических свойств и делать соответствующие корректировки (правильно подбирать временной диапазон измерений). Вопрос концентрационного диапазона пробы стоит особняком, поскольку требует для каждой системы (поглощающая частица–растворитель) отдельного рассмотрения. Но в качестве вывода и как общее правило, можно заключить, что не следует выходить за пределы концентраций красителя в $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л для водных и органических систем, соответственно.

ГЛАВА 4. ПРАВИЛЬНОСТЬ ТЕРМОЛИНЗОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С НИЗКИМ ОПТИЧЕСКИМ ПОГЛОЩЕНИЕМ³

В этой главе рассматриваются вопросы правильности термолинзовых измерений и анализа температуропроводности гетерогенных, высокодисперсных систем. В рамках решения этой задачи проводится разработка общих подходов в анализе гетерогенных систем и адаптация математической модели Шена–Снука. В качестве объектов анализа использовались коммерческие наножидкости Ludox с точно известными физико-химическими параметрами и дисперсии наночастиц полистирола. Глава разбита на разделы, в рамках каждого из которых рассматривается отдельная система. Исследования проводятся в широком диапазоне концентраций и размеров частиц. Результаты термолинзовых измерений сравниваются с результатами, полученными методом теплового потока (как пример классического теплофизического метода анализа). При этом параметры измерений методом ТЛС оптимизированы согласно рекомендациям, сделанным в главе 3.

4.1. Дисперсии оксида кремния

4.1.1. Результаты термолинзовых измерений

Водная дисперсия наночастиц оксида кремния представляет собой систему, в которой происходят несколько типов взаимодействий с падающим излучением. Помимо частичного поглощения, в большей степени происходит рассеивание света в различных направлениях. Это влияет на оптические свойства образцов (рис. 28) из-за отсутствия линейной зависимости A от c при длине волны индуцирующего лазера 532 нм.

³ При подготовке данной главы диссертации использованы публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении учёных степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Khabibullin V.R., Usoltseva L.O., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. Thermal diffusivity of aqueous dispersions of silicon oxide nanoparticles by dual-beam thermal lens spectrometry // *Nanomaterials*. 2023. V. 13, N. 6. P. 1006. <https://doi.org/10.3390/nano13061006> (Импакт-фактор по Web of Science 2023 **4.4**, Q1 по Web of Science 2023, Scopus CiteScore 2024 **8.4**), 70%.

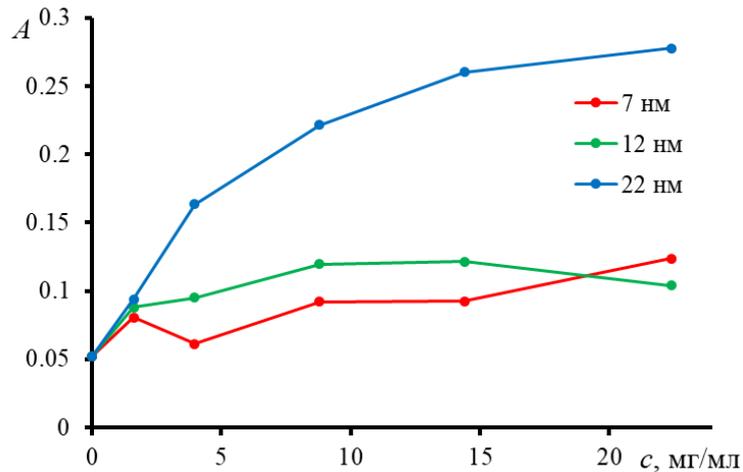


Рис. 28. Зависимость оптической плотности при $\lambda = 532$ нм от концентрации наночастиц в дисперсиях Ludox с разным размером частиц 7, 12 и 22 нм.

В ТЛС поглощенное излучение преобразуется в тепловое, и в дисперсных системах тепло распространяется иначе, чем в истинном растворе. Эти эффекты влияют на развитие тепловой линзы и теплофизические свойства. Однако для всех анализируемых дисперсий наблюдалась похожая динамика развития переходных кривых, что указывает на одинаковые тепловые эффекты. Для наглядной демонстрации рассмотрим результаты на примере конкретных дисперсий.

Рассмотрим результаты термолинзовых измерений дисперсий НЧ SiO_2 с размером 12 нм (рис. 29 а, серия HS). С ростом концентрации твердой фазы в растворе все больше проявляются указанные выше эффекты. Это отражается в появлении перегибов на переходной кривой и в недостижении стационарного состояния. Для наиболее концентрированной дисперсии (22.4 мг/мл, красная кривая) конвекционные эффекты проявляются в значительной степени в сравнении с разбавленным образцом (1.60 мг/мл, зеленая кривая). При этом классическая форма представления результатов (рис. 29, а) не способна в полной мере отразить поведение переходных кривых. Для более детального рассмотрения различий, переходные кривые представлены в двух нормированных формах и логарифмическом масштабе (рис. 29, б). Нормировка выполнялась с использованием уравнения 9 с небольшими изменениями. Согласно уравнению (9) $I(\infty)$ представляет собой интенсивность зондирующего луча в стационарном состоянии. Однако, в зависимости от присутствия/отсутствия термофореза, $I(\infty)$ находился, либо путем аппроксимации (в таком случае это $I'(\infty)$), либо как усреднение последних 300 мс переходной кривой (истинное $I(\infty)$).

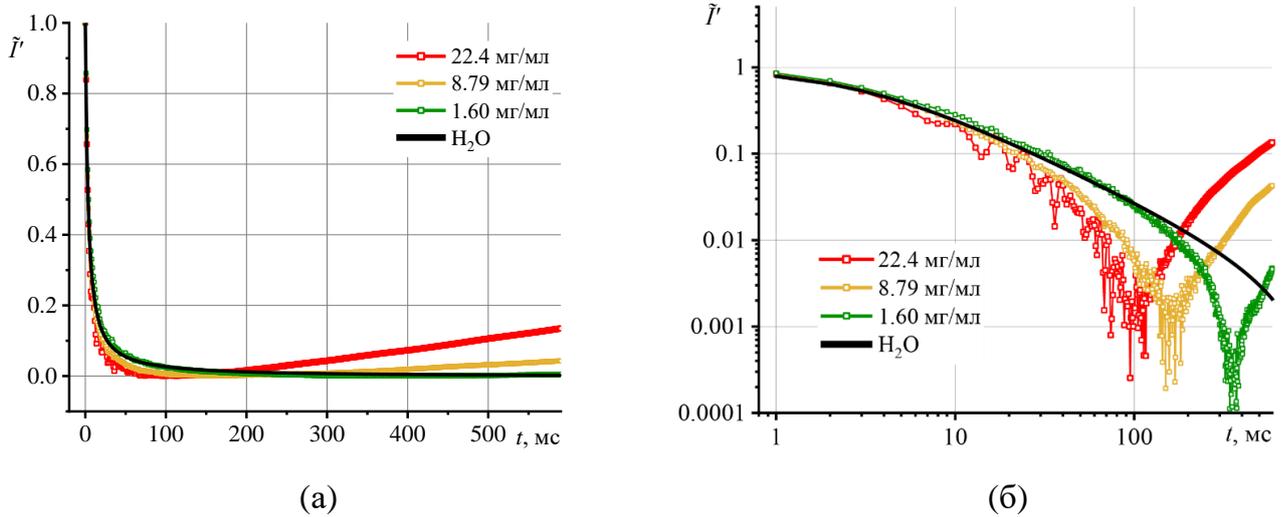


Рис. 29. Переходные кривые для различных концентраций дисперсии наночастиц оксида кремния (марки Ludox серии HS, $d_{NP} = 12$ нм) в нормированном виде (уравнение 7), в линейном (А) и логарифмическом масштабах (Б).

Такая форма позволяет сделать два вывода:

1. Термолинза развивается быстрее в наиболее концентрированном образце, чем в холостом растворе сравнения, о чем свидетельствует больший начальный наклон экспериментальной переходной кривой.

2. Через ~ 100 мс характер переходной кривой меняется и появляется возрастающая функция, что указывает на преобладание термофореза (эффекта Соре) вследствие перегрева. Такая форма представления переходных кривых позволяет с высокой точностью вывить дополнительные тепловые эффекты.

Похожее поведение переходных кривых наблюдалось при исследованиях биодизеля, где это связано либо с эффектом Соре, либо с фотохимическими или термохимическими процессами [94, 125]. Однако в рассматриваемом случае фотохимические и термохимические процессы отсутствуют. Такое поведение переходных кривых продемонстрировано ранее в [190], где авторы, используя серию Ludox ТМА ($d_{av} = 11$ нм), наблюдали значительный рост интенсивности после достижения минимума. зафиксировано уменьшение расходимости зондирующего луча из-за эффекта Соре для дисперсии с массовой долей всего 2,5%. Таким образом, в образце появилась собирающая линза.

В наиболее разбавленной пробе (1,60 мг/мл) наблюдается аналогичное развитие теплового поля; индуцирующий лазер вызывает перегрев и термофорез (но значительно позже, чем для более концентрированного). Однако до ~ 80 мс переходная кривая проходит выше эталонного раствора, что свидетельствует о более медленном

росте теплового поля по сравнению с чистой водой и об уменьшении температуропроводности в сравнении с чистой водой.

Когда затвор опущен, индуцирующий лазер перестает нагревать образец, и начинается диссипация тепловой линзы. Это важная часть цикла измерений, где наблюдается скорость охлаждения и исчезновение температурного градиента. Согласно уравнению (10) $I_d(\infty)$ — значение интенсивности при полной диссипации термолинзы. В классическом варианте это — усредненное значение последних примерно 300 мс переходной кривой охлаждения. В нашем случае это интенсивность зондирующего луча в равновесном состоянии (значение интенсивности около 80–120 мс). Для этого нормированную интенсивность зондирующего пучка обозначим $\tilde{I}'_d(t)$ (с апострофом).

На рис. 30 показаны переходные кривые второй части цикла для серии HS-40 с концентрацией 22,4 мг/мл. Наблюдается выраженный перегрев дисперсии, проявляющийся в первые 200 мс, с охлаждением до температуры окружающей среды в конце цикла. Такое поведение кривой нестационарной диссипации указывает на теплоаккумулирующие свойства дисперсии.

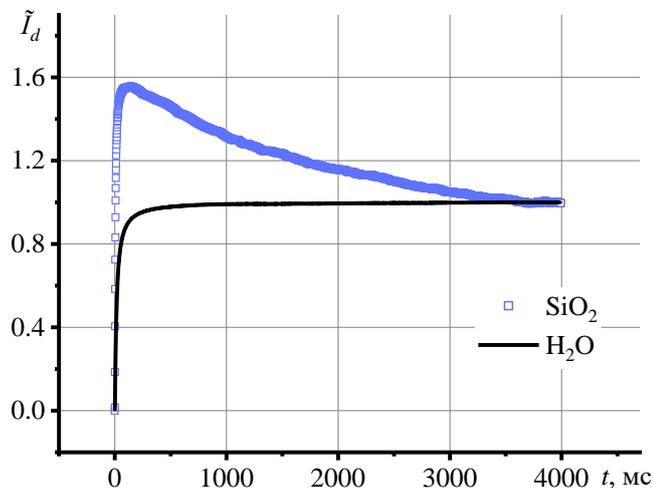


Рис. 30. Кривая переходного процесса рассеивания тепловой линзы, уравнение (10), для образца Ludox (HS, $d_{\text{ср}} = 12$ нм) с концентрацией 22,4 мг/мл.

Для корректной интерпретации данных приведем кривые переходной диссипации в другом виде. На рис. 31 показаны первые 900 мс охлаждения образца SM. С увеличением концентрации твердой фазы теплоаккумулирующие свойства дисперсии возрастают. Для корректного описания тепловой линзы необходимо использовать начальный участок кривых переходного процесса до 200 мс (рис. 31, вставка).

Это связано с тем, что после 200 мс переходные кривые диссипации приобретают качественный характер, описывающий не диссипацию тепловой линзы, а медленное охлаждение всей системы из-за значительной теплоемкости. На рис. 31 (вставка) наблюдается охлаждение дисперсной фазы, которое происходит быстрее, чем для чистой воды. При этом скорость охлаждения увеличивается с увеличением концентрации НЧ.

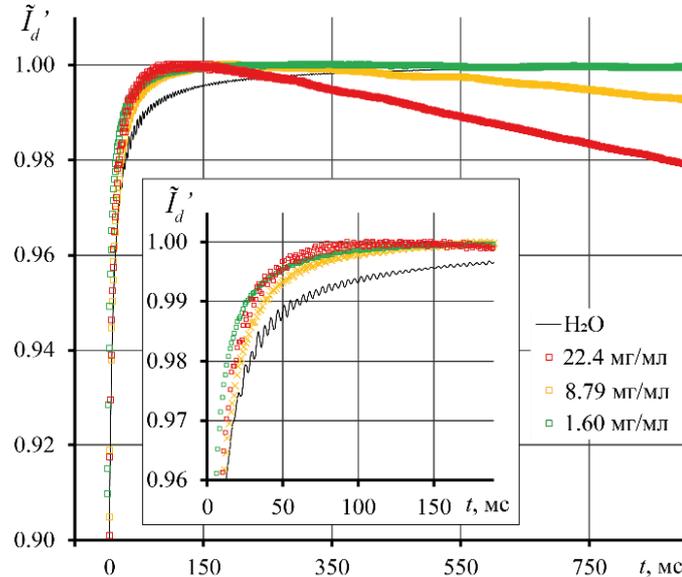


Рис. 31. Кривая переходного процесса термолинзовой диссипации, уравнение (10), для образцов одной серии (SM, $d_{av} = 7$ нм), но разных концентраций для первых 900 с диссипации (первые 200 мс на вставке).

4.1.2. Правильность термолинзовых измерений

Модель Шена–Снука хорошо описывает развитие переходной кривой, но только в однородных сильно разбавленных растворах [174]. В дисперсных системах присутствует термофорез (а в крайних случаях, при высоких концентрациях, проявляется тепловая конвекция), который с ростом концентрации оказывает ощутимый вклад в переходную кривую и в достижение стационарного состояния. В этом случае, переходная кривая развития теплового поля достигает кажущегося стационарного состояния $I'(\infty)$, превышающего по сигналу истинное (рис. 32, синий прямоугольник) и без дополнительных изменений найденная температуропроводность имеет большую систематическую погрешность.

Термолинзовый сигнал, рассчитанный с использованием $I'(\infty)$, также имеет погрешность, так как отражает вклад всех тепловых эффектов. Теоретическую переходную кривую, построенную с использованием интенсивности зондирующего луча

при кажущемся стационарном состоянии (рис. 32, синяя линия) нельзя использовать для нахождения характеристического времени.

Для нахождения температуропроводности гетерогенных систем, как правило, используют приближение теоретической кривой к экспериментальной методом подгона параметров уравнения таким образом, чтобы модель совпала с экспериментальными точками переходной кривой (рис. 32 черная линия) [185, 191, 192]. При этом, температуропроводность находится на начальном участке экспериментальной переходной кривой путем подгонки первых 100–200 точек к модели однородных систем [44, 185]. В нашем случае, мы провели адаптацию модели Шена и Снука следующим образом.

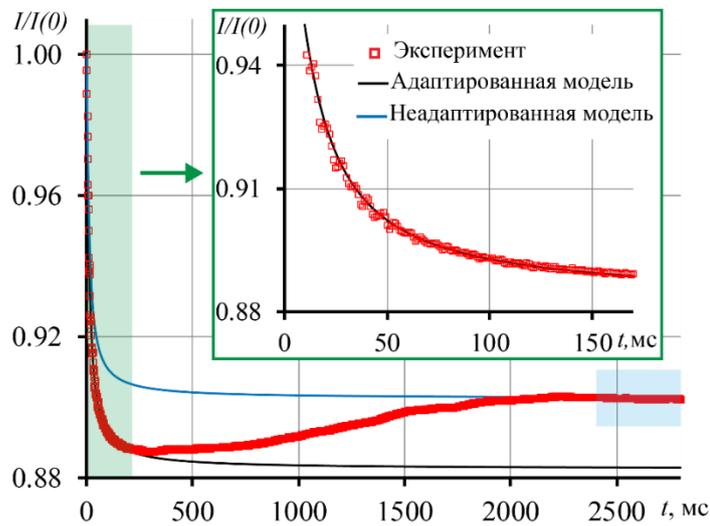


Рис. 32. Кривая переходного процесса для образца HS ($d_{\text{ср}} = 12$ нм, концентрация 22,4 мг/мл): красные точки — эксперимент; синяя линия — теоретическая кривая переходного процесса, построенная с использованием усреднения последних 300 точек экспериментальной кривой переходного процесса в установившемся состоянии; черная линия — теоретическая кривая переходного процесса, построенная путем аппроксимации первых 100 мс эксперимента.

Уравнение (7), как ранее предложено в работе [193], мы представим как функцию эффективного характеристического времени $\tilde{t}_c(t)$ в каждый момент развития переходной кривой:

$$\tilde{t}_c(t) = [(a/\tan[2 \cdot (1 - \sqrt{I(t)/I(\infty)})]/\theta')] - c] \cdot 2t/b. \quad (23)$$

Здесь, $\theta' = 2[1 - I(\infty)/I(0)]/\tan^{-1}(a/c)$ – термооптический сигнал, в которой $I(\infty)$ — интенсивность зондирующего лазера в стационарном состоянии. В работе мы исполь-

зуем полное развитие теплового поля. Для гомогенных и гетерогенных систем, в которых нет термофореза, для нахождения $I(\infty)$ использовали усреднение последних 300 мс переходной кривой в стационарном состоянии. Для перехода от эффективного к истинному t_c применялось усреднение первых 150 мс функции $\tilde{t}_c(t)$, после чего, используя уравнения (4), находили температуропроводность системы.

В случае, когда в дисперсных системах присутствует термофорез, нахождение характеристического времени и температуропроводности происходит следующим образом. В этом случае используется исправленная интенсивность зондирующего лазера в стационарном состоянии $I'(\infty)$, которая находится путем подгона первых 150 мс теоретической переходной кривой с экспериментальной, таким образом, чтобы первые 150 мс хорошо соотносились друг с другом.

В этом случае характеристическое время может быть найдено из уравнения (23), используя исправленную интенсивность $I'(\infty)$:

$$\tilde{t}_c'(t) = [(a/\tan[2 \cdot (1 - \sqrt{I(t)/I'(\infty)})]/\theta')] - c] \cdot 2t/b \quad (24)$$

Переход от эффективного к истинному характеристическому времени осуществлялся также путем усреднения первых 150 мс функции $\tilde{t}_c'(t)$, после чего используя уравнения (4) находили температуропроводность системы. Также, изменения затронули термолинзовый сигнал (6). Здесь, в отсутствие термофореза в качестве стационарно состояния использовали усреднение последних 300 мс переходной кривой в стационарном состоянии. В случае наличия термофореза использовалось приведенное стационарное состояние $I'(\infty)$.

В нашем случае используются первые 150 мс развития теплового поля, т.к. считаем эту область наиболее информативной (рис. 32 зеленый прямоугольник).

Рассмотрим развитие термолинзового сигнала (рис. 33). Для всех образцов характерен перегиб кривой $\vartheta'(t)$, а максимальное значение достигается в точке перегиба. Таким образом, развитие термолинзового сигнала следует динамике переходной кривой диссипации.

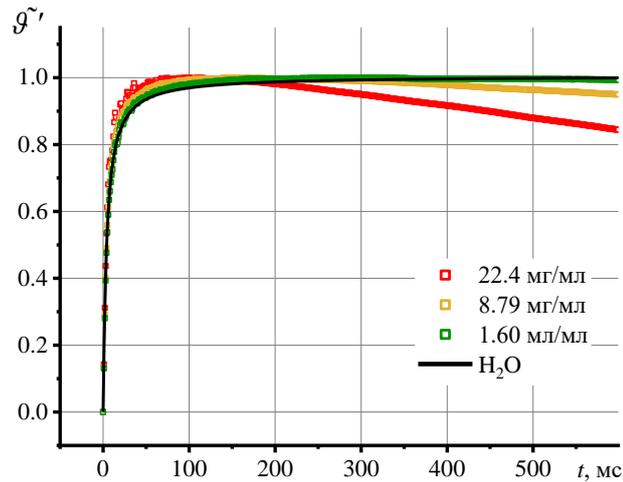


Рис. 33. Переходный термолинзовый сигнал, уравнение (9), для различных концентраций дисперсии наночастиц оксида кремния (серия NS, $d_{\text{ср}} = 12$ нм) в течение первых 600 мс.

В табл. 10 представлены результаты нахождения ТЛ сигнала и характеристического времени с использованием кажущегося стационарного состояния (g' и t_c' , соответственно), в качестве которого мы использовали усреднение последних 10-ти точек экспериментальной переходной кривой $I(t)$, и истинного - найденного подгоном первых 150 мс (g и t_c , соответственно) для концентрационной серии SM (средний диаметр НЧ 7 нм). Наибольшая погрешность в расчете характеристического времени, как и следовало ожидать, достигается при наибольшей концентрации частиц, где тепловые и оптические эффекты проявляются в значительной степени.

Таблица 10. Погрешность нахождения характеристического времени с использованием усреднения последних 300 мс переходной кривой в качестве стационарного состояния

Ludox	c , мг/мл	Неправильно, Ур. (23)		Правильно, Ур. (24)		$\Delta(D)$, %
		t_c , мс	D , мм ² /с	t_c' , мс	D' , мм ² /с	
SM ($d_{\text{ав}} = 7$ нм)	1.60	2.23	0.198	3.32	0.133 ± 0.002	49
	3.98	1.48	0.298	3.24	0.136 ± 0.001	120
	8.79	0.38	1.161	3.20	0.138 ± 0.002	740
	14.39	0.20	2.205	2.88	0.153 ± 0.002	1340
	22.40	0.12	3.675	2.53	0.174 ± 0.004	2010

Таким образом, используя логарифмический масштаб, можно отчетливо различать два разных процесса: развитие термолинзы (таким образом, измеряя температуропроводность) и термодиффузию (оценивая эффект C_{ore}), а с применением уравнения (8) достоверно находить температуропроводность дисперсных систем. Тем не менее, для дисперсий малых концентраций эти процессы практически полностью независимы: переходная кривая выходит на стационарное состояние термолинзы, а затем начинает развиваться термофорез. Для дисперсий с более высокой концентрацией вклад термофореза больше и развитие начинается раньше. При этом, как видно из переходных кривых для разбавленной пробы, эффект C_{ore} составляет не более 0,1%.

4.1.3. Температуропроводность водной дисперсии SiO_2 .

Сравнение результатов двух методов

На рис. 34 представлены результаты измерения D двумя методами: ТЛС (круглые точки и линии) и методом теплового потока (крестики). Температуропроводность, измеренная методом теплового потока (рис. 34, крестики) для всех типов дисперсий и концентраций, незначительно отличается друг от друга (Рис. 34 б). Это может быть связано с тепловой конвекцией и различными условиями образца [194, 195]. Полученные результаты указывают на низкую чувствительность метода теплового потока к низким концентрациям и к морфологическим особенностям дисперсий. Следует отметить, что метод теплового потока применяется в основном для твердых тел, в которых тепловое равновесие достигается быстро, а погрешность определения теплопроводности при комнатной температуре не превышает 3% [195].

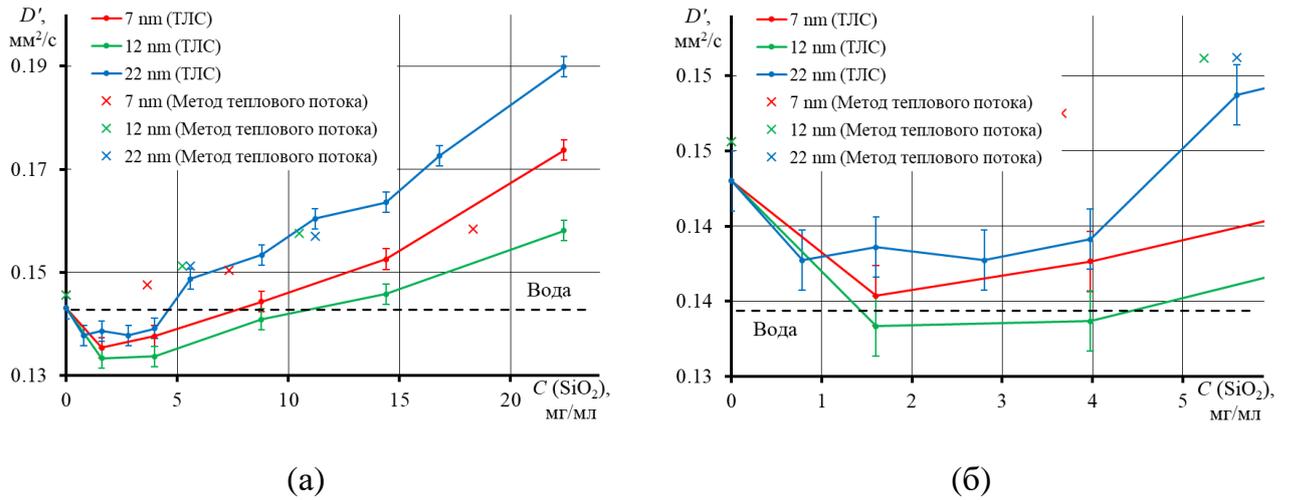


Рис. 34. Температуропроводность дисперсий различных серий Ludox (SM, $d_{cp} = 7$ нм; HS, $d_{cp} = 12$ нм; TM, $d_{cp} = 22$ нм), где: (А) в диапазоне концентраций от 0 до 22,4 мг /мл, (Б) до 5 мг/мл ($n = 5$, $p = 0,95$). Крестики — измерения методом теплового потока, а линии — измерения методом термолинзовой спектроскопии, уравнения (23) и (4).

ТЛС, напротив, демонстрируют явные различия температуропроводности в зависимости от содержания НЧ. Кроме того, при низких концентрациях, до 5 мг/мл (рис. 34, б), обнаружено снижение температуропроводности для всех размеров частиц. В этом диапазоне преобладает влияние теплопроводности системы. Такое поведение ранее обнаружено на высокодисперсных системах квантовых и углеродных точек, наночастиц и т.д. [35, 44, 191]. Авторы этих исследований объясняют это тем, что молекулы хромофора, поглощая излучение, рассеивают его в окружающую среду в виде тепла. Наночастицы поглощают тепло молекул и передают его окружающей среде. При этом ключевым механизмом теплопередачи считается броуновское движение: чем выше концентрация, тем сложнее передача тепла соседним НЧ и тем ниже температуропроводность [44]. Ранее на примере водной дисперсии композитов ZnO–оксид графена установлено, что увеличение D наблюдается при низких концентрациях, а резкое снижение – при более высоких концентрациях в [37]. Они связали это с броуновским движением НЧ в среде и ведущей ролью наночастиц в теплопередаче: при низкой концентрации броуновское движение велико и тепло передается быстро, но при достижении определенной концентрации композиты агломерата, что препятствует свободному перемещению НЧ в объеме и снижается теплопроводность [37].

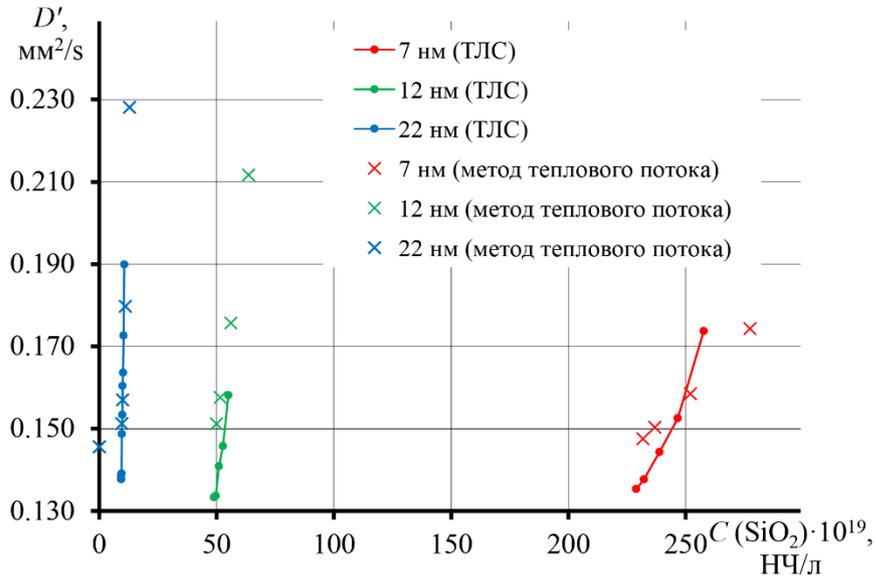
Второй участок кривой (рис. 34 а), область концентраций >5 мг/мл, демонстрирует линейное увеличение скорости теплообмена с концентрацией НЧ. При этом повышаются теплоаккумулирующие свойства, и преобладает увеличение теплоемкости системы. Такое поведение обнаружено в [196] и может быть объяснено следующим образом: с увеличением среднего размера частиц общая площадь поверхности уменьшается, а вместе с этим уменьшается площадь границы раздела твердое тело/жидкость, что приводит к уменьшению межфазного термического сопротивления и увеличению теплопроводности наножидкости [45, 197]. Увеличение D наблюдалось не только при добавлении небольших количеств (мкг и мг) НЧ к чистым растворителям (вода, этанол и этиленгликоль) [192, 198], но и при увеличении концентрации дисперсной фазы. Это наблюдалось в акриловой смоле [42], воде [199], этаноле и этиленгликоле [192].

Однако скорость изменения D , на первый взгляд, не имеет строгой зависимости от размера частиц. Наибольший рост наблюдается у образца с наибольшим средним диаметром частиц (22 нм, серия ТМ), а наименьший рост наблюдается у НЧ с $d_{\text{cp}} = 12$ нм (серия HS). В то же время SiO_2 с $d_{\text{cp}} = 7$ нм (серия SM) показал промежуточное значение. Ранее установлено, что чем меньше размер частиц, тем больше снижается температуропроводность [185]. Авторы связали такое поведение также с броуновским движением: если размер частиц очень мал, броуновское движение существенно и скорость теплопередачи высока, а если частицы большие, то броуновское движение незначительно и распространение тепла затруднено.

Рассмотрим зависимость D от концентрации частиц с учетом среднего диаметра частиц и площади поверхности (рис. 35). Установлено, что наименьший вклад в теплопроводность вносят частицы наименьшего диаметра, где для заметного изменения D необходима наибольшая концентрация, а наименьшая концентрация необходима для наиболее крупных частиц. Это хорошо согласуется с изложенным выше представлением о механизме теплопередачи и с полученными ранее результатами. Исследования теплопроводных наножидкостей с ферритмагнетиками [29] и наночастицами серебра [200, 201] показали, что с увеличением размера НЧ теплопроводность увеличивается. Поэтому скорость нагрева будет наибольшей для крупных ча-

стиц и наименьшей для мелких. Это указывает на то, что при измерении температуропроводности дисперсных систем необходимо вносить поправку на морфологические свойства дисперсной фазы.

Подтвердилось (рис. 35), что метод теплового потока имеет низкую чувствительность к размеру дисперсной фазы в диапазоне до 25 нм.



поглощения наночастиц [37]. Для НЧ с высоким оптическим поглощением (квантовые точки, НЧ металлов и др.) значительное изменение температуропроводности наблюдается при концентрации 0,01–0,1 мг/мл [35, 204]. В нашем случае, хотя наночастицы диоксида кремния слабо поглощают излучение, четко показано, что значительное изменение D происходит при концентрациях выше 5 мг/мл. В области малых концентраций (до 5 мг/мл), где наблюдается падение температуропроводности, дисперсии проявляют свойства теплоизолятора. Аналогичная динамика наблюдалась и для квантовых точек, где при концентрации 0,05 мг/мл снижение D максимальным и составило более 60% [35]. Область более высоких концентраций, где увеличивается температуропроводность дисперсий, пригодна для целей теплопередачи и охлаждения [205]. Наибольшее увеличение температуропроводности относительно чистой воды наблюдалось у наиболее крупных частиц, где ΔD составляло более 30%, при концентрации 22,4 мг/мл. Например, в [206], увеличение температуропроводности для водной дисперсии углеродных нанотрубок с концентрацией 20 мг/мл составило не более 10%. Таким образом, для получения теплоносителя с большей эффективностью подходят частицы наибольшего диаметра, поскольку для них требуется меньшее количество раствора, чем для частиц меньшего размера.

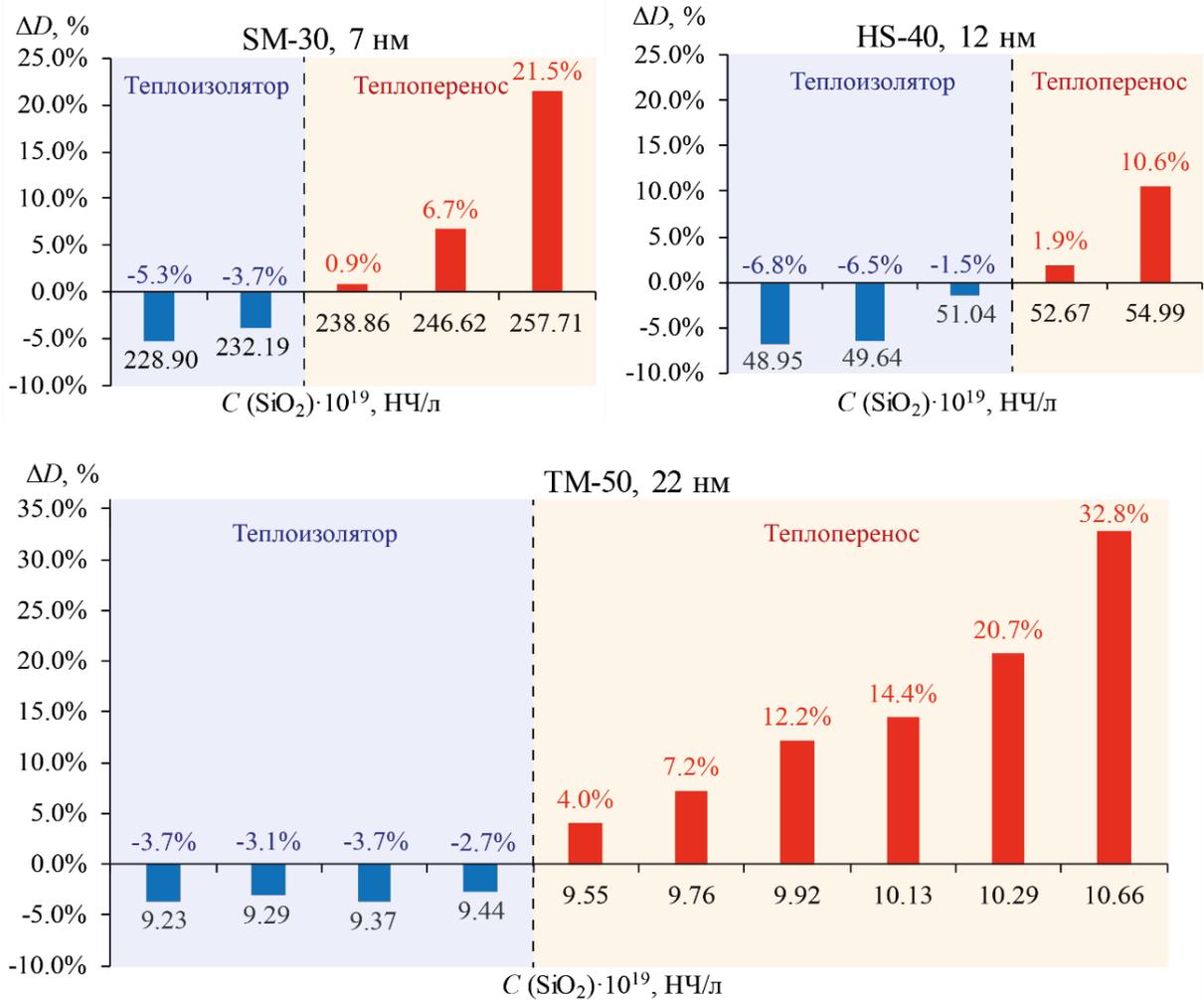


Рис. 36. Увеличение температуропроводности дисперсий SiO_2 различных серий Ludox по сравнению с чистой водой. Уменьшение обозначается отрицательными значениями (синий цвет), а увеличение — положительными значениями (красный цвет).

Дисперсии оксида кремния можно использовать как в качестве охлаждающих жидкостей, так и в качестве теплоотводящих жидкостей, регулируя размер частиц или концентрацию.

Ниже приведены общие рекомендации по измерению температуропроводности дисперсных систем методом двулучевой термолинзовой спектроскопии: (1) перед анализом дисперсных систем необходимо оптимизировать выбор параметров измерения с помощью эталона, (2) измерить термическую диффузию, используя данные для первых 100–150 мс развития переходной кривой, (3) учитывать морфологические особенности дисперсий при описании результатов.

4.2. Анализ дисперсий полистирола

Анализ спектров экстинкции водных растворов частиц полистирола показал, что дисперсии имеют значительное светорассеяние при 532 нм. На рис. 37 представлены электронные спектры исследуемых образцов.

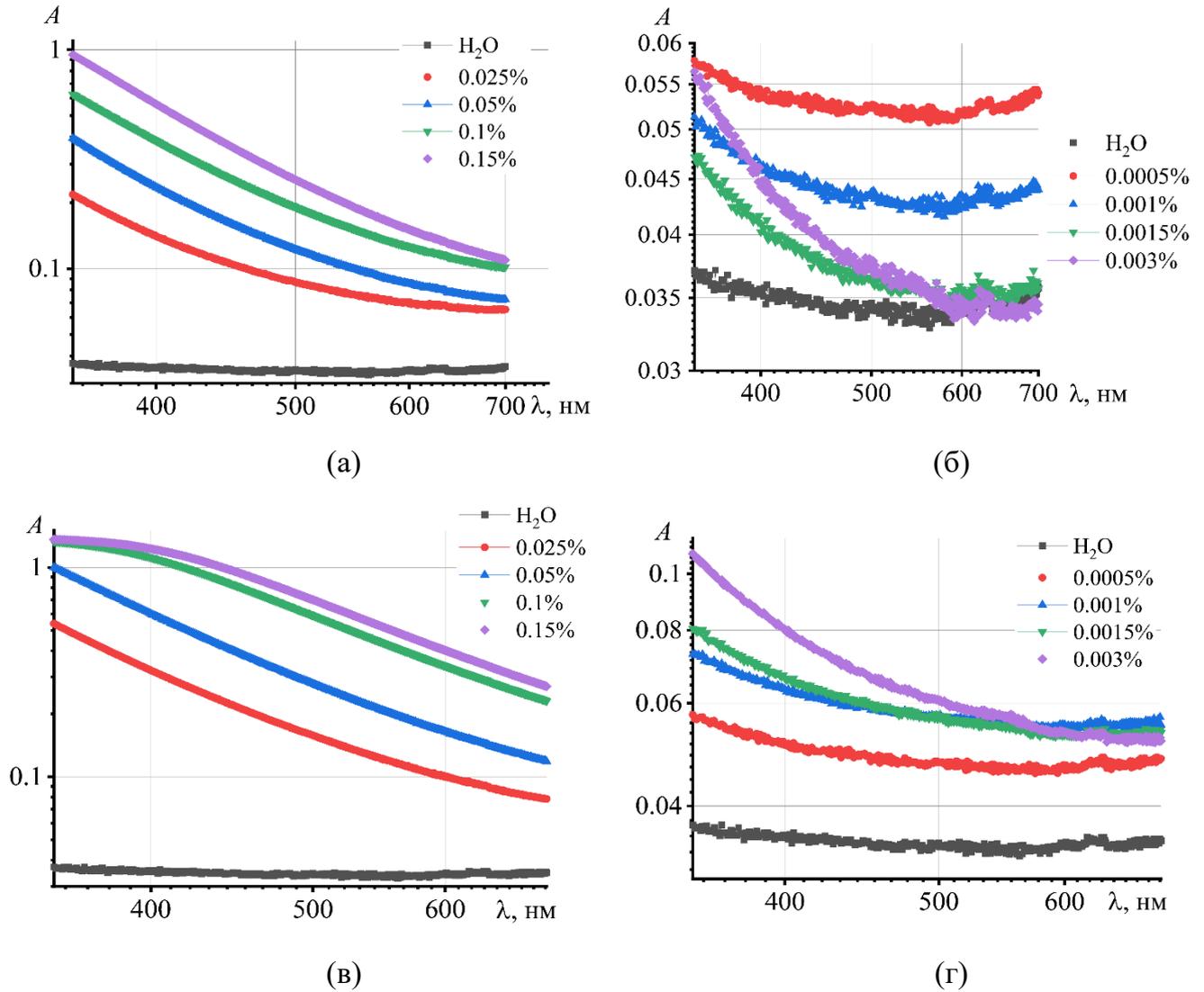


Рис. 37. Оптические спектры поглощения дисперсий полистирола (без обработки), где: (а) образец MD-11, (б) - MD-11-R, (в) - MD-10, (г) - MD-10-R

Результаты измерения светорассеяния при помощи термолинзового спектрометра показали, что дисперсия MD-10 (80 нм) характеризуется ожидаемо большим светорассеянием в сравнении с MD-11 (65 нм) при тех же массовых концентрациях (рис. 38).

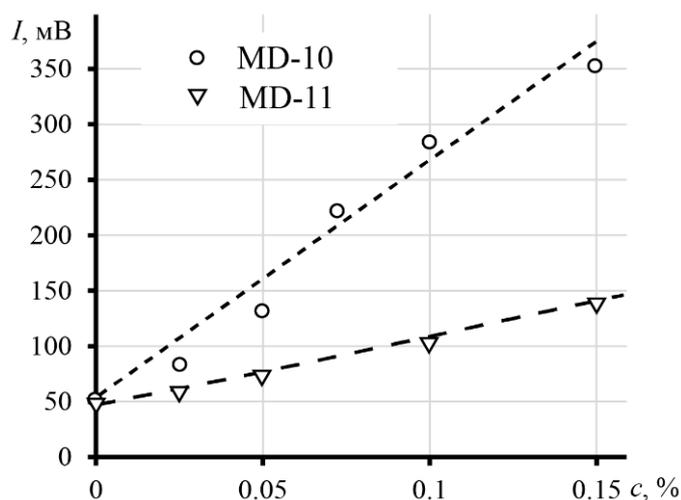


Рис. 38. Интенсивность светорассеяния для двух типов микропластика при разной массовой концентрации, измеренная при помощи дополнительного детектора термомолинового спектрометра. Длина волны 633 нм, мощность излучения 20 мВт, угол измерения 90° .

С целью исследования агрегативной устойчивости наночастиц измерение диаметра и ζ -потенциала проводили сразу, спустя две недели и 8 месяцев. Оказалось, что для наночастиц на основе полистирола MD-10 и MD-11 спустя 8 месяцев диаметры увеличились на 15 нм, при этом значения PDI не изменились и составили 0.02 и 0.03, соответственно. Спустя две недели, заметных изменений размера не наблюдалось, все термомолиновые изменения проведены в течение двух недель после синтеза частиц. Таким образом можно сделать вывод, что наночастицы агрегативно устойчивы. Однако увеличение гидродинамического радиуса в течение долгого срока хранения показывает, что полимерные цепи, локализованные в их поверхностном слое, являются лабильными и могут выдвигаться в водную дисперсионную среду, тем самым увеличивая гидродинамический диаметр наночастиц.

Градуировочные кривые для неокрашенных частиц представлены на рис. 39. Ход кривых аналогичен в обоих случаях: наибольший рост термомолинового сигнала показывают меньшие частицы. Линейность сигнала наблюдается в достаточно широком диапазоне концентраций 0.05–0.15%.

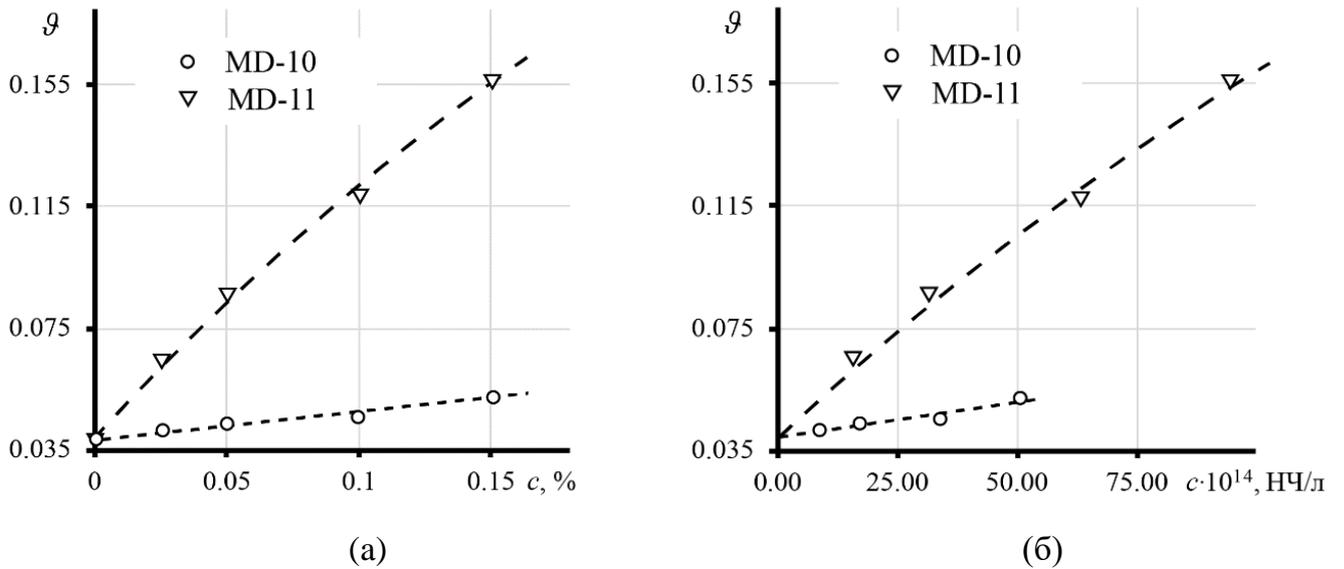


Рис. 39. Термолинзовый сигнал для дисперсий неокрашенных наночастиц полистирола для массовых (а) и численных (б) концентраций. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт.

Нормирование термолинзового сигнала на интенсивность рассеянного излучения показало (рис. 40), что различий между объектами в диапазоне концентраций до 1 г/л (0.1 %) нет. Значимые различия начинают наблюдаться на уровне концентрации 0.15%. Таким образом, неокрашенные частицы фактически проявляют себя как единый слабопоглощающий объект, прежде всего увеличивающий сигнал за счет изменения теплопроводности среды. Аналогичный эффект ранее наблюдали для слабоокрашенных белков (альбумины) [207]. Таким образом, для неокрашенных наночастиц, за счет изменения только теплофизических свойств среды (*термооптический режим измерений*), термолинзовая спектрометрия позволяет определять содержания наночастиц вплоть до 250 мг/л, что можно считать достаточно высокой чувствительностью, превосходящей аналогичные измерения белков или растворителей в воде [207].

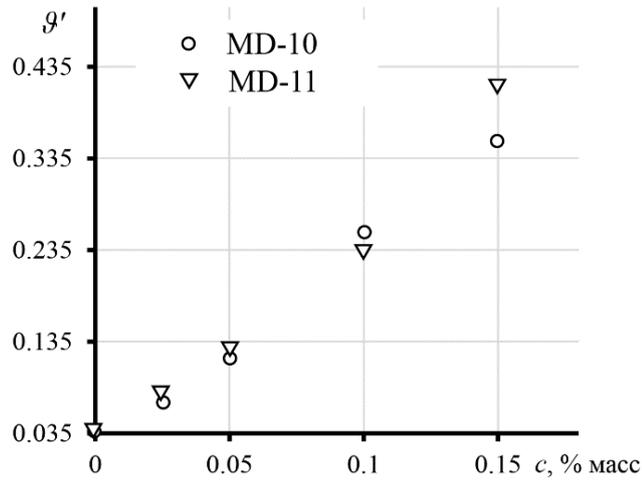


Рис. 40. Нормированный к степени светорассеяния излучения термолинзовый сигнал для неокрашенных наночастиц полистирола. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт.

Термолинзовый сигнал для окрашенных наночастиц полистирола показывает иной ход градуировочных зависимостей (рис. 41). В этом случае основную роль играет именно нагрев частиц за счет светопоглощения (*фототермический режим измерений*), что для достаточно малых размеров частиц близко к поведению истинных растворов в ТЛС.

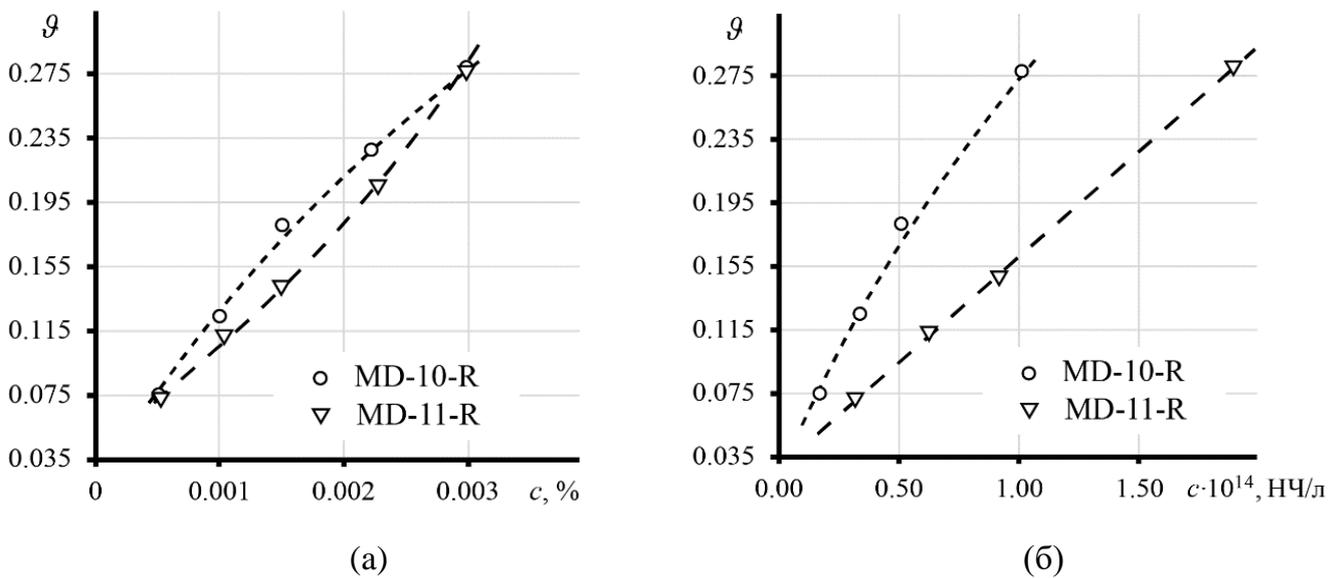


Рис. 41. Термолинзовый сигнал для дисперсий окрашенных наночастиц полистирола для массовых (а) и численных (б) концентраций. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт.

Линейность сигнала наблюдается в диапазоне концентраций 5–30 мг/л (0.0005–0.003 %). При использовании массовой концентрации различий в росте термолинзового сигнала между образцами в этом режиме измерений практически нет, но линейность сигнала ухудшается. Пересчет результатов на число частиц в растворе показал значимые различия между ними: больший рост наблюдался для частиц с большим размером. Это хорошо согласуется с предположением, что при равном количестве частиц в растворе суммарным большим светопоглощением, а значит и более высоким суммарным нагревом, обладают большие частицы. В этом случае они выступают в роли сильно поглощающих отдельных точечных объектов. Аналогичное поведение ранее показано для углеродных наночастиц [183, 208]. Предел обнаружения составил 5 мг/л, что согласуется с большинством задач определения наночастиц пластика в реальных объектах [209]

4.2.1. Переходные термолинзовые измерения

В то время как стационарные сигналы в ТЛС служат задаче измерения светопоглощения и определения компонентов аналогично спектрофотометрии, переходные кривые (*динамика* установления теплового равновесия) служит задаче оценки температуропроводности среды. Переходный сигнал и значение температуропроводности позволяют на качественном уровне выявлять различия в размере и формы наночастиц [29, 35, 210], детектировать наличие отличной от состава ядра оболочки частиц и оценивать ее толщину [199]. Также используя времяразрешенный сигнал можно детектировать различия в физико-химическом составе дисперсной фазы [34, 38]. По динамике изменений температуропроводности и формы переходных кривых времяразрешенного сигнала можно следить за физико-химическими превращениями дисперсной фазы, как осуществлено для дисперсий наночастиц оксида графена (глава 5).

Переходные кривые для дисперсий наночастиц полистирола, на первый взгляд, демонстрируют динамику развития, похожую на случай деионизированной воды (рис. 42) с незначительными отличиями. Однако более детальное рассмотрение выявило ряд особенностей в тепловых и оптических свойствах. На начальном участке переходных кривых (10–50 мс), для неокрашенных частиц наблюдаются волнообразные колебания интенсивности (рис. 42, а и б).

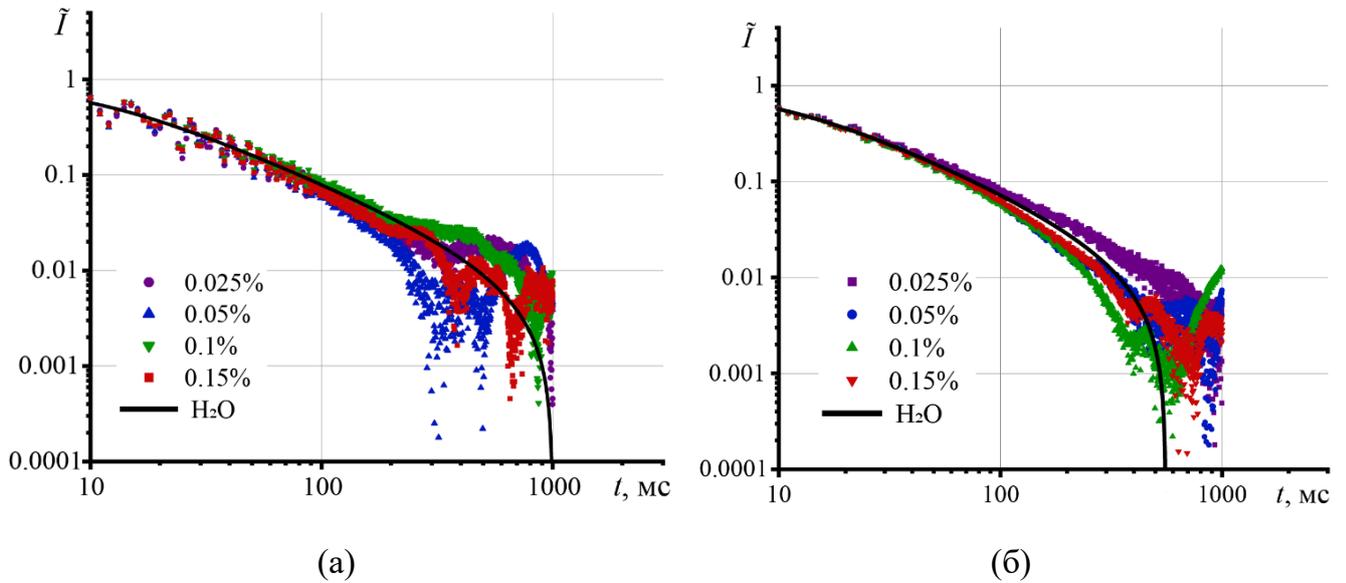


Рис. 42. Переходные кривые для водных дисперсий микропластика, где (а) – дисперсии серии MD-10 с размером частиц 80 нм и (б) дисперсии серии MD-11 с размером частиц 65 нм, с различным содержанием дисперсной фазы. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт.

При этом для всех концентраций дисперсной фазы динамика колебаний интенсивности одинакова. Схожие флуктуации интенсивности наблюдали и для дисперсий диоксида кремния при высоких концентрациях дисперсной фазы. Они могут свидетельствовать об интерференции зондирующего луча [211]. Отметим, что указанные флуктуации не влияют на правильность установления теплофизических свойств системы, но снижают прецизионность. Необходимо дальнейшее изучение этого явления, что выходило за рамки этого исследования.

Вид времяразрешенных кривых в диапазоне 50–200 мс подобен случаю деионизированной воды. Наибольшие изменения наблюдаются для времени нагрева 200 мс и больше, в области достижения стационарного теплового состояния. Установлено наличие нескольких экстремумов, при этом случайность такого поведения исключается. Измерения в течение 1 ч (усреднение более 2000 времяразрешенных кривых) подтвердило наличие двух экстремумов по достижении стационарного состояния (рис. 43).

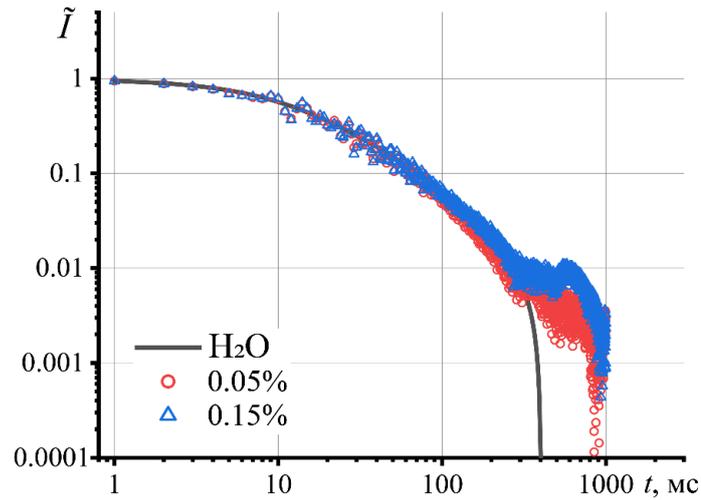


Рис. 43. Переходные кривые для дисперсий наночастиц полистирола измеренные в течение 1 ч и усреднённые из 2000 времяразрешенных кривых. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт.

Развитие времяразрешенных кривых для окрашенных полистирольных наночастиц схоже с развитием для неокрашенных. При этом термофорез — восходящий участок времяразрешенной кривой после примерно 300 мс — проявляется более отчетливо (рис. 44). Можно полагать, что подобное поведение указывает на значительный локальный перегрев окрашенных наночастиц. При этом в развитии переходных кривых также наблюдаются два экстремума, чего для дисперсных систем ранее не наблюдалось.

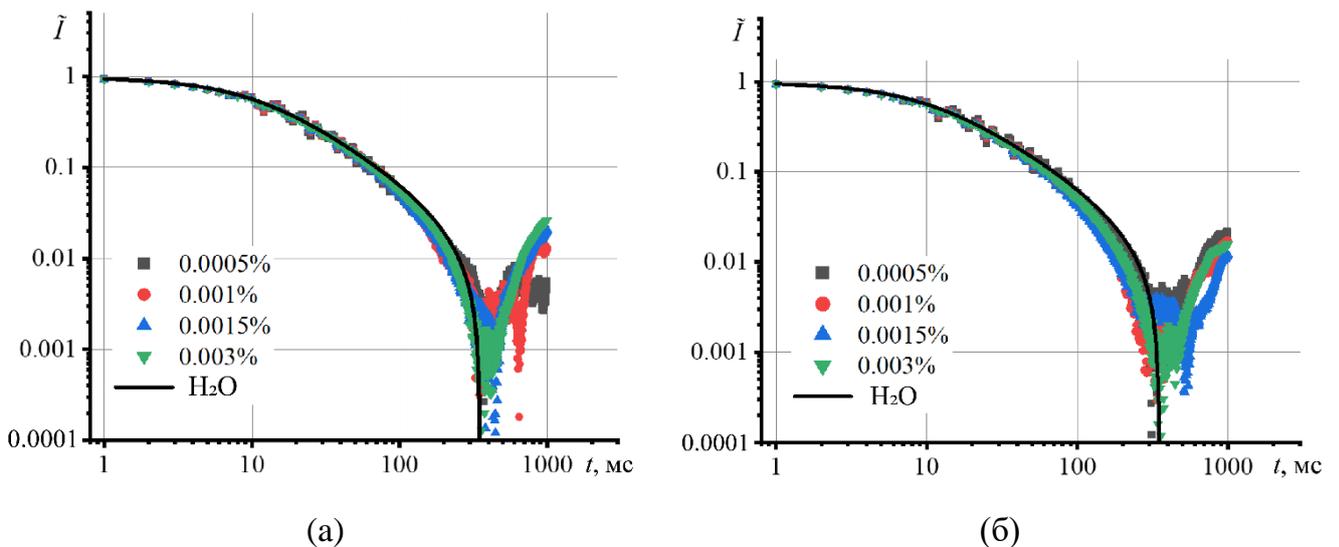


Рис. 44. Переходные кривые для различных типов наночастиц полистирола при разной концентрации, где (а) MD-10-R, (б) MD-11-R. Длина волны 532 нм, мощность излучения 300 мВт.

На основании существующих данных [212, 213] можно предположить несколько причин подобной динамики достижения теплового стационарного состояния. Первая причина — наличие частиц разного размера. Кривые фототермического нагрева для частиц с разным размером имеют разную динамику развития и разное значение температуропроводности [29, 204], при этом эта динамика накладывается друг на друга в процессе фототермического анализа. Эту причину для рассматриваемого случая можно исключить благодаря очень малому значению индекса полидисперсности исследуемых растворов (табл. 3).

Вторая причина — сложное периодическое движение частиц, вызванном тепловой конвекцией, которое можно представить как «нагрев–охлаждение–нагрев», в результате чего происходит периодическое движение частиц через границу нагретой области с последующим охлаждением и возможным возвратом обратно [212, 213]. Наконец, еще одной причиной такого поведения может быть фото- и (или) термоиндуцированное изменение размера частиц полистирола из-за изменения конформации полимерных цепей поверхностном слое, т.е. процесс, обратный увеличению гидродинамического радиуса при старении частиц.

Анализ агрегативной устойчивости с применением просвечивающей электронной спектроскопии и фотонной корреляционной спектроскопии в течение 14 суток не выявил изменений в размере наночастиц. При этом электрокинетический потенциал частиц стабилен, близок и составляет более 70 мВ по модулю (табл. 3), что значительно превосходит порог агрегативной устойчивости коллоидных систем ($> |30|$ мВ) [214]. Таким образом, можно исключить агрегацию частиц и ее влияние на сигнал [215], то есть поведение времяразрешенного сигнала может быть вызвано только причинами, указанными выше. Однако из-за ограничений в рамках проведенной работы невозможно пока количественно проверить или опровергнуть выдвинутые гипотезы, а указанные предположения имеют только качественный характер.

4.2.2. Измерение температуропроводности

Теплофизические параметры, такие как теплоемкость и теплопроводность, имеют высокую значимость в задачах энергетики, теплотехники и материаловедения [216]. Как сказано выше, особую значимость теплофизические характеристики имеют в решении проблем, где необходимо с высокой точностью определять тепло-

физические параметры материалов и систем (высокодисперсных объектов, биологических систем, наножидкостей, композитных материалов и т. д.) и прогнозировать их влияние на окружающую среду. Для многокомпонентных высокодисперсных систем теплоёмкость, теплопроводность и плотность имеют сложные и нелинейные зависимости от состава, формы и размера дисперсной фазы [217, 218]. Для высокодисперсных систем наиболее информативной тепловой характеристикой является температуропроводность, которая является динамической величиной, учитывающей теплоёмкость, теплопроводность и плотность. При этом, помимо чисто теплофизического смысла (скорости выравнивания температуры в неравновесных процессах), температуропроводность может использоваться как аналитический сигнал, вызванный изменением состава за счет физико-химических процессов, протекающих в системе. Изменение температуропроводности позволило установить распад агрегатов оксида графена на отдельные частицы под действием лазерного излучения (рассмотрено в главе 5). Температуропроводность использовалась для регистрации протекания процесса этерификации в производстве биодизельного топлива [91, 93].

Температуропроводность дисперсных систем зависит от многих факторов, таких как диаметр частиц, их объемная доля, морфология, природа базовой жидкости, материалы частиц, значение рН и температура. В термолинзовых экспериментах для дисперсных систем наблюдается два типа зависимости температуропроводности с ростом концентрации. В первом случае, рост содержания дисперсной фазы приводит к росту температуропроводности. Это характерно для металлических частиц и их оксидов [40, 196, 219-221]. Увеличение температуропроводности вызвано рядом факторов, среди которых повышение эффективной теплопроводности и снижение теплоёмкости, повышение интенсивности броуновского движения, быстрая релаксация градиента температуры за счет дисперсной фазы [210, 222]. Еще одним объяснением может быть электрон–фононное рассеяние [219]. Поглощение лазерного излучения наночастицами приводит к генерации электронов, которые называются «горячими» электронами (или фононами). Эти «горячие» электроны быстро передают свою энергию кристаллической решетке частицы. Эта тепловая энергия в конечном итоге передается окружающей жидкости за счет рассеяния фононов на границе частиц. Таким образом, увеличение концентрации наночастиц в растворе приводит не

только к росту светопоглощения, но и увеличивает температуропроводность жидкости [219].

Реже наблюдается уменьшение температуропроводности с ростом содержания дисперсной фазы. Такое поведение наблюдается для углеродных и аморфных материалов [191], а также флуоресцирующих объектов [35]. Объяснением снижения температуропроводности может быть и снижение интенсивности броуновского движения и ослабление взаимодействия между частицами и жидкой средой [35]. Другой причиной снижения температуропроводности может быть агрегация и агломерация наночастиц [37]. В растворах наличие нано- и (или) микрофазы на низком уровне массовых концентраций (нано-/микрограмм в литре), как правило, приводит к незначительному уменьшению температуропроводности (около 1–2%).

Для исследованных наночастиц полистирола с ростом концентрации наночастиц в дисперсии оба типа наночастиц, отличающихся размером, демонстрируют подобные изменения температуропроводности (рис. 45).

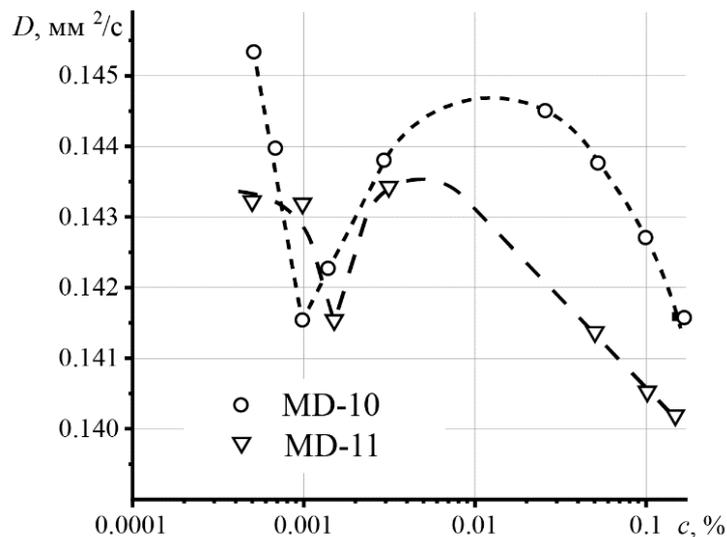


Рис. 45. Температуропроводность дисперсий наночастиц полистирола при разной массовой концентрации.

С ростом концентрации температуропроводность уменьшается. При этом в области концентрации 0.001% наблюдается резкое уменьшение температуропроводности. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к росту температуропроводности с наибольшим значением при 0.01%, а затем к равномерному уменьшению температуропроводности. Интересен возрастающий участок от 0.001 до 0.01%. Схо-

жее поведение наблюдалось для композита оксид графена/оксид цинка [37], где аномальный рост температуропроводности при увеличении концентрации дисперсной фазы объяснялся достижением концентрации, при которой агрегация частиц протекает в наименьшей степени. Когда концентрация наночастиц превышала это значение, проявлялись агрегаты и агломераты наночастиц и происходило снижение температуропроводности. В нашем случае, подобное поведение может быть вызвано изменением механизма тепловыделения за счет снижения броуновского движения частиц [33].

Таким образом, дисперсии наночастиц полистирола демонстрируют сложную динамику изменения температуропроводности, которая ранее не наблюдалась для полимерных высокодисперсных систем. Нелинейная зависимость тепловых характеристик от состава и концентрации дисперсной фазы свидетельствует об изменении механизма теплопередачи в растворе. С другой стороны, снижение температуропроводности указывает на поглощение и накопление энергии, что характерно для систем с высоким оптическим поглощением. Для понимания полученных результатов необходимы дальнейшие исследования обнаруженных эффектов.

4.3. Заключение из главы 4

Температуропроводность является важным параметром для дисперсных систем и теплопроводящих наножидкостей. Работа с низкими концентрациями дисперсной фазы в дисперсиях требует чувствительных методов измерения. В главе разработан подход к анализу дисперсных систем методом термолинзовой спектроскопии, адаптирована модель Шена–Снука для измерения температуропроводности дисперсных систем. Предложенная форма представления переходных кривых позволяет выявлять тепловые эффекты с чувствительностью на уровне 0,001%. Детально рассмотрены особенности возникновения и диссипации термолинзы в наножидкостях Ludox.

Температуропроводность, найденная методом термолинзовой спектроскопии, сравнивалась с методом теплового потока. Как показали результаты, метод теплового не может достоверно охарактеризовать системы в диапазоне до 10–15 мг/мл, а также выявить различия в морфологических особенностях частиц в дисперсии. С другой стороны, обнаружено, что термолинзовая спектроскопия обладает более высокой чувствительностью и хорошо справляется с этими задачами.

Для дисперсий Ludox, при низких концентрациях (до 5 мг/мл) выявлено снижение температуропроводности за счет вклада теплопроводности. С помощью термолинзовой спектроскопии также установлено, что с изменением размера частиц изменяется и температуропроводность. Тем не менее для корректного представления результатов измерений температуропроводности дисперсных сред необходимо учитывать размер дисперсной фазы. ТЛС выявила теплоаккумулирующие свойства дисперсий и различия в тепловых эффектах, что также является важной задачей. Таким образом, термолинзовая спектроскопия является инструментом анализа температуропроводности в области малых концентраций дисперсной фазы.

Продемонстрированы возможности ТЛС в определении концентрации наночастиц в широком диапазоне концентраций (0.5–150 мг/л) и оценке влияния размера полимерных частиц 65 и 80 нм на термооптический сигнал. Результаты фототермического анализа высокодисперсных растворов полистирола выявили сложную динамику влияния концентрации дисперсной фазы на температуропроводность. Времяразрешенные фототермические измерения демонстрируют наличие диффузии частиц, вызванной перегревом системы, динамика которой отличается от диффузии в дисперсных системах с металлическими наночастицами, что требует дальнейших исследований. Фототермические методы на примере термолинзовой спектроскопии позволяют расширить понимание протекающих в растворах с полимерной дисперсной фазой процессов и выявить физико-химические изменения при концентрациях ниже 1 мг/л.

ГЛАВА 5. ПРАВИЛЬНОСТЬ ТЕРМОЛИНЗОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С ВЫСОКИМ ОПТИЧЕСКИМ ПОГЛОЩЕНИЕМ⁴

В главе продолжается рассмотрение вопросов правильности фототермических измерений температуропроводности и термолинзового сигнала высокодисперсных систем. Здесь акцент делается на анализе дисперсий с высоким оптическим поглощением. В качестве объекта анализа используется стабильные водные дисперсии оксидов графена в широком диапазоне концентраций и размеров, обладающие привлекательными физико-химическими свойствами.

Глава построена таким образом, что вначале представлены результаты термолинзовых измерений водных дисперсий ОГ, рассматриваются вопросы влияния размера и концентрации дисперсной фазы на теплофизические свойства дисперсий, особенности теплофизических свойств объекта анализа. Далее рассматривается влияние долговременного облучения индуцирующего лазера на оптические и теплофизические свойства дисперсии. В заключение, особое внимание уделяется отдельным вопросам правильности фототермических измерений зависимостей температуропроводности ОГ от концентрации и сделано обобщение применимости двулучевой стационарной ТЛС в анализе высоко поглощающих гетерогенных систем.

5.1. Влияние размера оксида графена

Размер дисперсной фазы является одним из ключевых параметров, влияющих на теплофизические характеристики дисперсных систем [223]. Для всех образцов различных фракций ОГ обнаружено уменьшение температуропроводности (рис. 46)

⁴ При подготовке данной главы диссертации использованы публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении учёных степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Khabibullin V.R., Ratova D.-M.V., Stolbov D.N., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. The thermophysical and physicochemical properties of the aqueous dispersion of graphene oxide dual-beam thermal lens spectrometry // *Nanomaterials*. 2023. V. 13, N. 14. P. 2126. <https://doi.org/10.3390/nano13142126> (Импакт-фактор по Web of Science 2023 **4.4, Q1** по Web of Science 2023, Scopus CiteScore 2024 **8.4**), 60%.

Khabibullin V.R., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. Features of High-Precision Photothermal Analysis of Liquid Systems by Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry // *Nanomaterials*. 2024. V. 14, N. 19. P. 1586. doi:10.3390/nano14191586 (Импакт-фактор по Web of Science 2023 **4.4, Q1** по Web of Science 2023, Scopus CiteScore 2024 **8.4**), 40%.

в сравнении с чистой водой. При этом наибольший вклад вносят наибольшие частицы и наименьшее значение D наблюдается для фракции ОГ >14 кДа. Фракция ОГ 0.5-1 кДа показала наибольшую температуропроводность 0.139 мм²/с, что близко к значению чистой воды. Отсюда можно заключить, что с увеличением размера ОГ температуропроводность, в сравнении с чистой водой, уменьшается. Относительное стандартное отклонение для всех образцов не превышало 5%. А в случае нефракционированного ОГ, составило 2.1%, что указывает на высокую прецизионность полученных результатов.

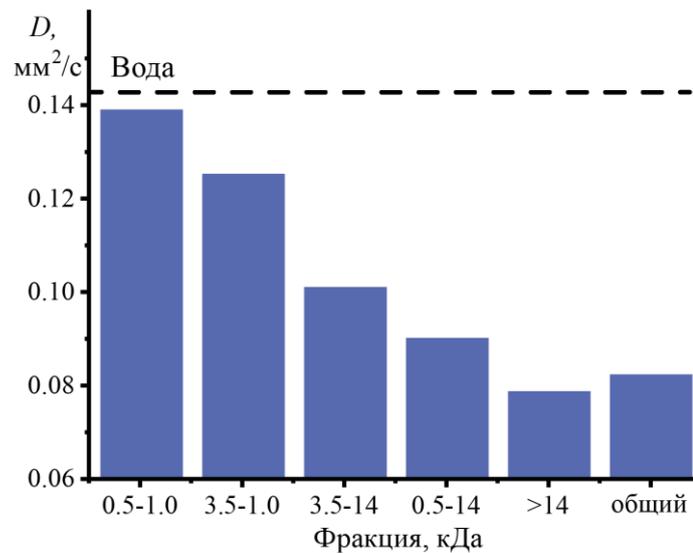


Рис. 46. Температуропроводность различных фракций ОГ при концентрации твердой фазы в 1 мг/л ($n = 3$, $P = 0.95$).

Как показал анализ литературы, наблюдается две противоположные динамики. С одной стороны, увеличение размера дисперсной фазы в дисперсии приводит к повышению температуропроводности, что наблюдалось для частиц оксида кремния (раздел 4.1.3). Такое поведение характерно для металлических наночастиц [29, 201, 204, 224, 225], где наибольшие частицы вносили наибольший вклад в температуропроводность системы.

С другой стороны, увеличение размера частиц приводит к уменьшению скорости движения НЧ (броуновское движение), что ухудшает температуропроводность [35]. Для более мелких частиц наблюдается значительное броуновское движение, приводящее к легкой термической диффузии. Но по мере увеличения размера броуновское движение уменьшается, и взаимодействие между частицами и жидкой средой снижается, что приводит к более низким значениям температуропроводности

[35]. Это наблюдали ранее для квантовых точек [35] и некоторых наночастиц [185]. В работе [226], наночастицы оксида никеля покрывали ПВП и незначительное увеличение размера частиц (с 6,87 до 8,92 нм) за счет роста толщины оболочки вызвал существенное уменьшение D в сравнении с чистым растворителем в более чем 3 раза.

Возможным объяснением двойственного поведения может быть влияние теплопроводности системы, где также наблюдается две различные тенденции. Важным механизмом теплопроводности наножидкостей является теплоперенос за счет броуновского движения [223]. Здесь, усиление температуропроводности наблюдается с уменьшением размера частицы. С другой стороны, наблюдается и противоположная тенденция, где уменьшение размера приводит к уменьшению k . Это может быть вызвано рассеянием фононов на границе раздела твердое тело-жидкость, а также эффектами кластеризации при высоких концентрациях, которая увеличивает коэффициент теплопроводности [223]. При этом мы не рассматриваем крайний случай, когда высокая концентрация приводит к осаждению и уменьшению k .

Возвращаясь к результатам термолинзовых измерений, можно обратиться к работе [227], где для графена установлено, что наибольшей теплопроводностью обладает однослойный графен, а с увеличением атомарных слоев (n) теплопроводность приближается к значению объемного графита. В обзоре [228] говорится, что теплопроводность с увеличением числа слоев, уменьшается, приближаясь к графитовому значению и, даже, опускается ниже при $n \sim 8$.

Степень окисления также может существенно повлиять на теплофизические характеристики оксида графена [229]. Низкая степень окисления улучшает фоновно-транспортные свойства ОГ. Кислородсодержащие функциональные группы, напротив снижают эффективность переноса фононов в ОГ и отрицательно влияют на теплофизические характеристики. Расчетная собственная теплопроводность оксида графена при комнатной температуре составляет около 72 Вт/(м·К) при степени окисления 0,35 и около 670 Вт/(м·К) при степени окисления 0,05 [229].

5.2. Влияние концентрации оксида графена

Концентрация дисперсной фазы является вторым значимым параметром для теплопроводящих наножидкостей [223]. Рассмотрим переходные кривые нагрева, на

примере наибольшей фракции ОГ для нескольких концентраций (рис. 47) в логарифмическом масштабе.

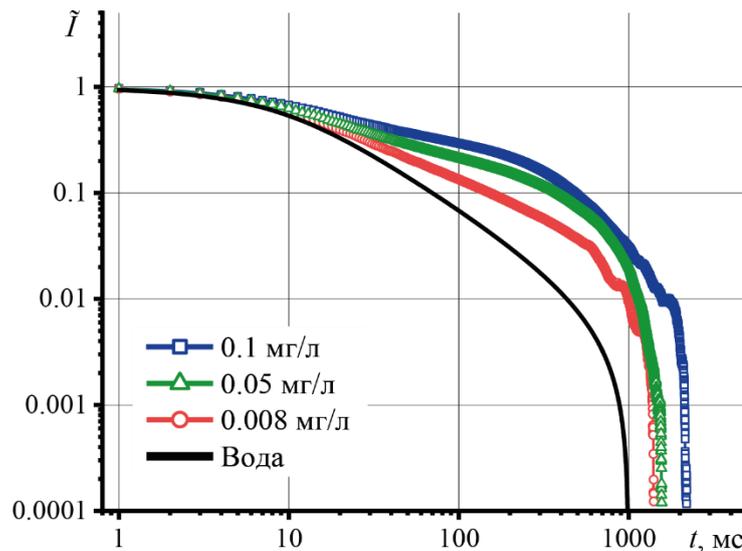


Рис. 47. Переходные кривые нагрева для ОГ с фракцией >14 кДа в логарифмическом масштабе

Поведение переходных кривых указывает на медленный нагрев и более продолжительное достижение стационарного состояния. При этом, с ростом концентрации время достижения стационарного состояния увеличивается, что указывает на более продолжительное достижение теплового равновесия. Отсюда, можно заключить, что в низких концентрациях образцы ОГ проявляют хорошие термоизоляционные свойства.

Переходя к анализу концентрационных зависимостей температуропроводности, необходимо отметить, что все анализируемые фракции ОГ показывают похожее поведение. На рис. 48 представлен график зависимости концентрации дисперсной фазы на температуропроводность для исходного ОГ и двух фракций: 1–3.5 кДа и >14 кДа. Обнаружено, что с ростом содержания дисперсной фазы температуропроводность проходит через минимум, достигая наименьшего значения для концентрации порядка 0.1 мг/л. Далее с ростом концентрации температуропроводность увеличивается. Такая смена динамики для концентраций выше 0.1 мг/л может указывать на изменение механизма теплопереноса. С ростом концентрации существенную роль начинает играть теплопроводность ОГ, которая увеличивает свой вклад в теплофизические свойства всей системы.

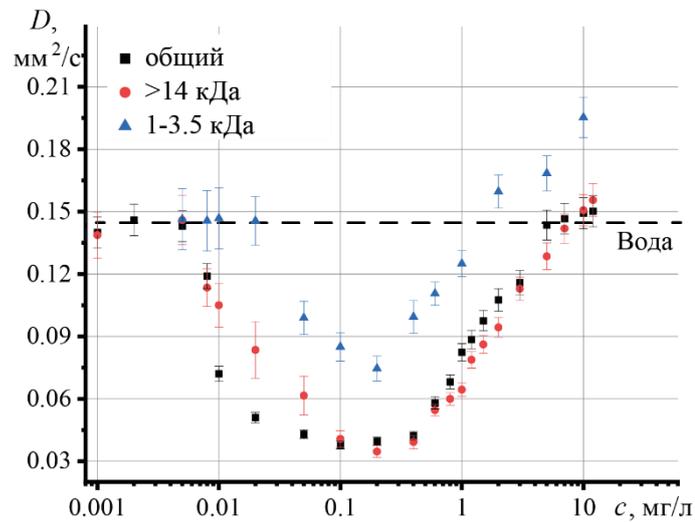


Рис. 48. Температуропроводность дисперсий различных фракций ОГ ($n = 5$, $P = 0.95$).

Анализ литературы показал, что во многих случаях, присутствие углеродных наноматериалов в больших количествах (на уровне концентраций грамм в литре) увеличивает температуропроводность [38, 222, 230]. Это может быть связано со следующими причинами: (1) увеличение площади поверхности за счет дисперсной фазы; (2) увеличение эффективной теплопроводности жидкости; (3) усиление взаимодействия и столкновение между частицами (броуновское движение); (4) усиление перемешивания жидкости, и (5) НЧ выравнивают поперечный температурный градиент в жидкости [222]. Большую роль в увеличении температуропроводности играет теплопроводность. При этом, как ранее показано [36, 231-233], рост концентрации ОГ приводил к увеличению теплопроводности дисперсии. Повышение температуропроводности для дисперсий ОГ также связывается с влиянием фононов и свободных электронов (это основные механизмы передачи тепла в твердых телах [234, 235]), а также молекулярной диффузией ОГ [36].

Рост концентрации дисперсной фазы реже приводит к уменьшению температуропроводности. Это может быть связано с усилением фонон-фононного взаимодействия в среде [34, 191]. В другом исследовании [236], авторы связывали уменьшение D за счет теплопроводности, где для низких концентраций основное влияние оказывает осмофоретическое движение. После достижения равновесного состояния (минимальное значение D) важную роль начинает играть броуновское движение, которое при дальнейшем увеличении содержания дисперсной фазы способствует росту

D. Авторы обращают внимание, что дальнейшее увеличение концентрации приводит к рассеянию излучения, что искажает значение *D* [236]. В другом случае уменьшение температуропроводности наблюдалось в толуоле в присутствии нанокристаллов InP [237]. Это объясняется, как следствие снижения температуропроводности самих нанокристаллов.

С другой стороны кластеризация и агрегация способствует увеличению фонов-транспортных свойств и повышению *D* [237]. Большой интерес вызывают результаты измерений высоких концентраций ОГ. Здесь обнаружено изменение скорости роста температуропроводности после ~5 мг/л. Возникает вопрос: является ли найденное значение температуропроводности истинным и является ли смена линейного роста зависимости *D* – *c* при высоких концентрациях следствием тепловых эффектов системы? Или же полученные значения температуропроводности неверны, и наблюдаемые изменения скорости роста *D* есть увеличение систематической погрешности. Таким образом, вопрос правильности определения *D* для сильно светопоглощающих систем является ключевым и будет детально рассмотрен далее.

5.3. Правильность нахождения температуропроводности

Нахождение температуропроводности с высокой точностью является важной проблемой ТЛС не только в рамках решении задач теплового анализа теплопроводящих наножидкостей, но для большого числа жидких и твердых материалов. Для достоверного нахождения температуропроводности необходимо определить границы применимости метода и модели.

На рис. 49 представлен восходящий участок зависимости температуропроводности от концентрации для трех образцов ОГ: 1-3.5 кДа, >14 кДа и общая фракция ОГ, в нормальном (а) и логарифмическом масштабе (а). Наибольшее увеличение температуропроводности наблюдается для малой фракции ОГ. При этом, после 2-3 мг/л все образцы демонстрируют снижение скорости изменения *D*, выходя, в конечном счете на постоянное значение (рис. 49, А).

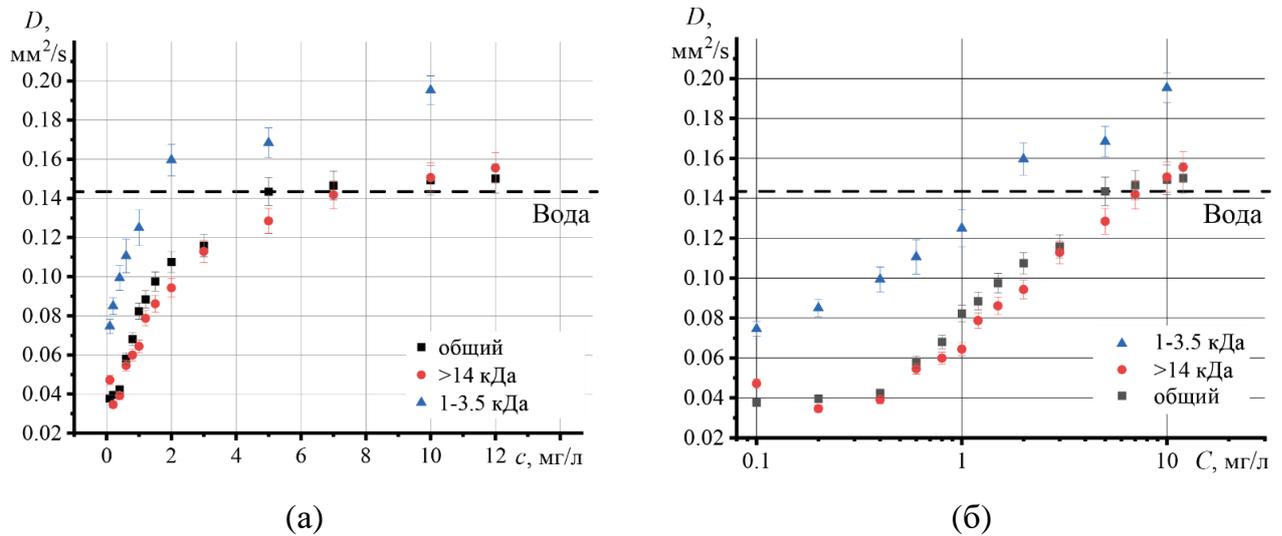


Рис. 49. Температуропроводность образцов ОГ в нормальном (а) и логарифмическом (б) масштабах ($n = 5$, $P = 0.95$).

Здесь имеется два предположения. Первое: высокая теплопроводность ОГ нивелируется высокой концентрацией, при которой теплоперенос за счет броуновского движения затрудняется. Ранее, в работе [37] наблюдалось прохождение температуропроводности через максимум с ростом концентрации и последующим снижением, что авторы связали с ухудшением броуновского движения вследствие высокой концентрации дисперсной фазы. Также, как отмечается в работе [223] увеличение концентрации ОГ ведет к агломерации частиц, что также снижает эффективность термодиффузии за счет броуновского движения.

Вторым объяснением является ограничение метода вследствие высокого поглощения частиц [174]. Как отмечалось в главе 3, увеличение оптической плотности приводит к увеличению кажущейся температуропроводности и для анализа в ТЛС необходимо использовать окрашенные водные растворы с оптической плотностью не более $5 \cdot 10^{-2}$. Более высокая оптическая плотность увеличивает систематической погрешности, выражающейся в увеличении найденной температуропроводности. В нашем случае оптическая плотность для исходного и наибольшего ОГ выше 3 mg/l (рис. 50, красная зона) выходит за допустимый предел работоспособности модели, что может отрицательно сказаться на достоверности нахождения D .

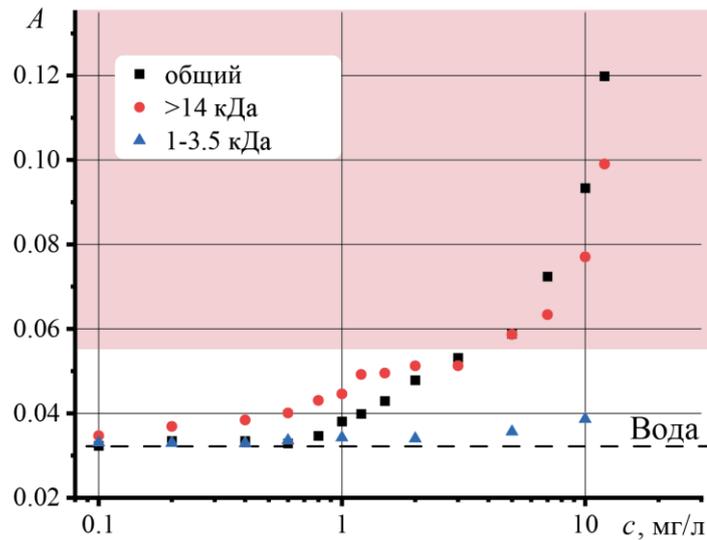


Рис. 50. Оптическая плотность различных образцов ОГ.

Для подтверждения второго предположения использовали термолинзовый сигнал. Поскольку в работе широко варьировались диапазоны оптических плотностей и мощностей индуцирующего лазера, для учета этих факторов и сравнения между собой предлагается использование термолинзового сигнала в двух формах. В первой форме применяли отношение термолинзового сигнала к мощности индуцирующего излучения (ϑ/P). Во втором случае, использовали термолинзовый сигнал по отношению к мощности P и оптической плотности (ϑ/PA). Для сравнения между собой нормированные термолинзовые сигналы дополнительно нормировались к диапазону 0–1 (получая при этом $\tilde{\vartheta}/P$ и $\tilde{\vartheta}/PA$).

На рис. 51 представлены зависимости влияния концентрации дисперсной фазы на исправленный термолинзовый сигнал в двух формах для общей фракции ОГ, где случайная погрешность (относительное стандартное отклонение) наименьшая. Видно (рис. 51), что кривая сигнала $\tilde{\vartheta}/P$ меняет характер своей зависимости при $c > 0.005$ мг/л, а в области высоких концентраций сохраняет свою линейность. Поскольку нас интересует высокие концентрации, то такая форма представления результатов имеет недостаток. Сигнал в этом случае сохраняет свою линейную зависимость вплоть до предельного уровня мощности спектрометра и наибольшей оптической плотности, выходя при этом за пределы применимости модели.

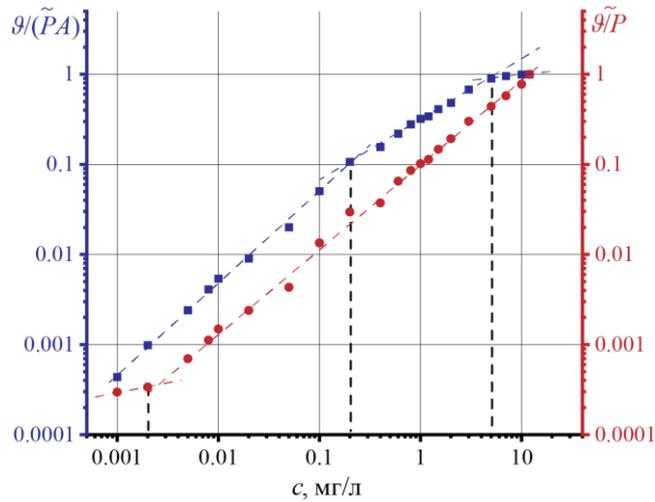


Рис. 51. Исправленный термолинзовый сигнал для исходного образца ОГ.

Здесь, необходимо использовать нормированный термолинзовый сигнал $\tilde{\theta}/PA$ (рис. 42 синие точки). Такая форма представления учитывает оптическую составляющую, тем самым вкладывая в термолинзовый сигнал не только теплофизические свойства системы. Как видно из рис. 51 в области >7 мг/л наблюдается нарушение прямолинейности и выход на постоянное значение, повторяя динамику температуропроводности. При достоверном измерении оптической плотности и мощности индуцирующего луча, наблюдается искажения, которые как мы считаем, вызваны ограничениями метода ТЛС.

Таким образом, можно заключить, что температуропроводность для образца с концентрацией выше 7 мг/л имеет высокую систематическую погрешность, вызванную оптическими ограничениями модели Шена–Снука. В качестве рекомендации при анализе сильно светопоглощающих дисперсных систем методом ТЛС предлагается использовать предложенное в этой главе нормированный термолинзовый сигнал $\tilde{\theta}/PA$ и его прямолинейность в качестве критерия правильности, таким образом вовремя выявляя границы применимости метода в анализе гетерогенных систем.

Что касается динамики зависимости $D - c$ для наименьшей фракции ОГ, то в этом случае оптическая плотность на всем протяжении концентрационного диапазона находится в допустимых пределах. Снижение скорости изменения температуропроводности здесь, как мы считаем, может быть вызвано ухудшением броуновского движения, которое приводит к ухудшению теплопереноса.

5.4. Влияние облучения индуцирующего лазера на теплофизические характеристики дисперсий оксида графена

Термолинзовая спектроскопия хорошо зарекомендовала себя в качестве метода анализа кинетики химических реакций [31, 91, 94, 100]. В связи с этим, применили ТЛС в анализе поведения ОГ в течение более 4 дней. В качестве аналитического сигнала мы использовали величину температуропроводности и термолинзового сигнала. В качестве объекта использовалась наибольшая фракция ОГ (>14 кДа). Анализ проходил непрерывно более 4 дней. Стоит отметить, что усреднение в данном случае проходило по 1200 переходным кривым (1 час измерений).

В результате исследований установлено (рис. 52, а), что температуропроводность дисперсии со временем увеличивается. При этом в течение первых 3 дней наблюдался линейный рост, после чего тренд менялся и температуропроводность стремилась к постоянному значению. Похожая динамика наблюдалась для термолинзового сигнала (рис. 52, б), где после 3 дней измерений, ϑ достигал постоянного значения.

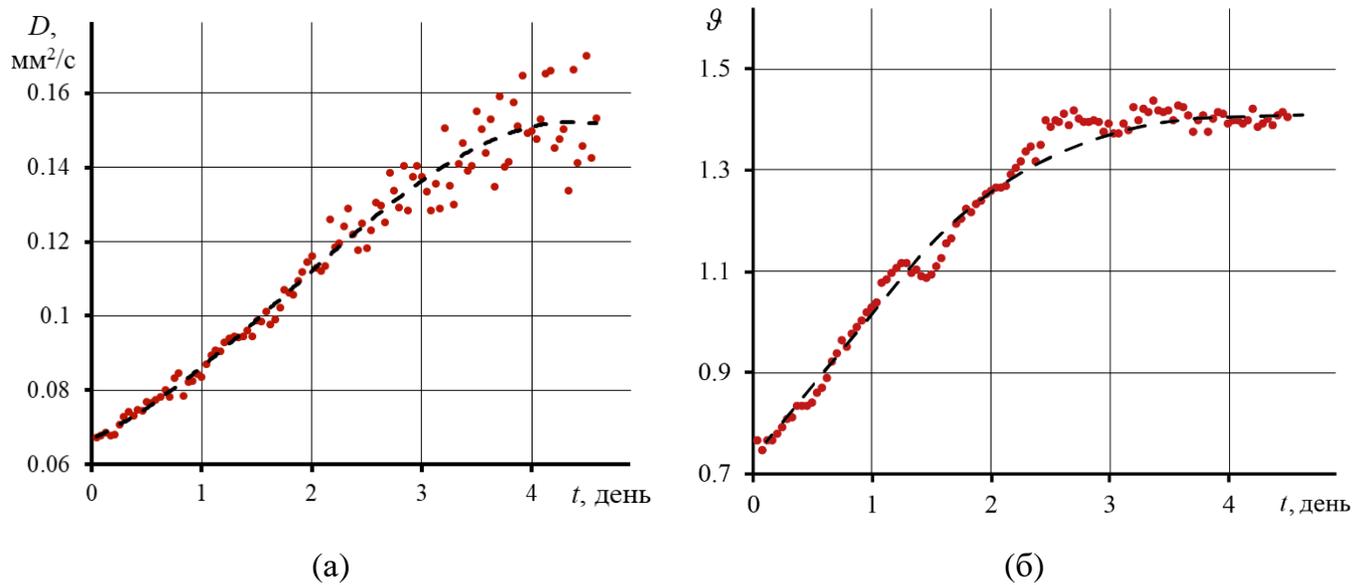


Рис. 52. Температуропроводность (А) и термолинзовый сигнал (Б) для фракции ОГ >14 кДа и концентрации 1 мг/л.

Также, наблюдалось увеличение оптической плотности (рис. 53) ОГ, после продолжительного эксперимента с лазерным облучением.

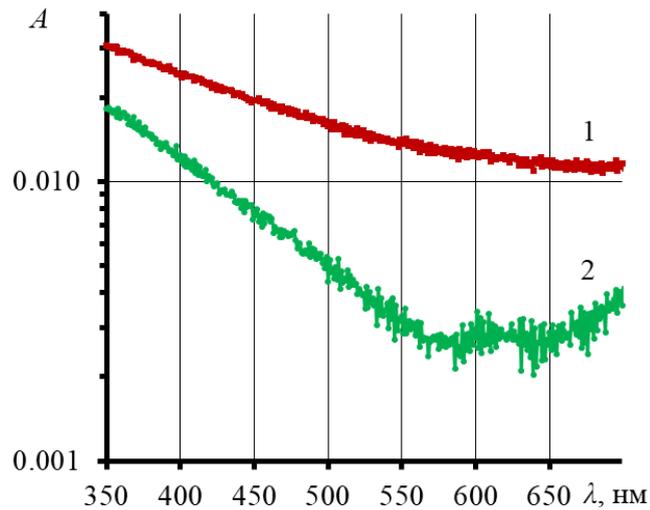


Рис. 53. УФ-видимые спектры поглощения оксида графена (>14 кДа, $c = 1$ мг/л) до (1) и после (2) длительного термолинзового эксперимента.

Такое поведение температуропроводности, термолинзового сигнала и спектров ОГ может указывать на деструктивное влияние лазерного излучения и распад ОГ на отдельные слои. После двое суток облучения, рис. 52, увеличивается разброс значений температуропроводности от среднего (рис. 52, пунктирная линия). Относительное стандартное отклонение, найденное по ур-нию (13) для начальных значений температуропроводности составило менее 0.3%, а к концу анализа s_r выросло на порядок и составило более 3%. Такое низкое значение случайной погрешности исключает возможные флуктуации и шумы, оказывающие влияние на результат измерения. Другими словами, наблюдаемая возрастающая амплитуда значений температуропроводности есть следствие протекающих превращений в дисперсии ОГ под действием лазерного облучения. Возможным объяснением здесь может следующее. С течением времени, в области действия индуцирующего луча накапливаются продукты распада и деградации ОГ (пока сложно утверждать какой химический процесс преобладает), которые вносят свой вклад в значение D . При этом, начинает проявляться термофорез, который периодически обновляет зону облучения, перенося продукты превращений ОГ за пределы активной зоны. Отсюда, сильный разброс в значениях температуропроводности: наибольшее значение D относится к продуктам химической деградации и распада ОГ, наименьше D к оксиду графена, где изменения произошли в меньшей степени.

В подтверждении наших предположений, в литературе имеются ряд работ, посвященных химическим превращениям ОГ под действием лазерного излучения и внешних окислителей. На применении лазеров (как правило, с УФ-излучением) основан метод восстановления ОГ. Как отмечается, УФ-излучение приводит к уменьшению размера и изменениям в структуре оксида графена путем удаления функциональных кислород содержащих групп [238-240]. Также показано [241], что УФ-излучение ($\lambda = 266$ нм) эффективно снижает содержание кислорода в ОГ восстанавливая его, а ИК-излучение ($\lambda = 1064$ нм) более эффективно способствует преобразованию в типичную sp^2 углеродную структуру графена. Интересна работа [242], где установлено, что ОГ под действием облучения в 440 нм и в присутствии $FeCl_3$ и H_2O_2 подвергся значительному окислению и распаду — размер чешуек уменьшился более чем на порядок.

Таким образом, учитывая ранее установленный факт, что уменьшение кислород содержащих групп увеличивает теплопроводность [229, 243], а также литературных данных, описанных выше, мы можем заключить, что в нашей системе под действием излучения происходит два процесса, распад ОГ и его восстановление.

5.5. Заключение из главы 5

С использованием термолинзовой спектроскопии исследованы теплофизические свойства водной дисперсии оксида графена в широком диапазоне концентрации и размеров. Установлено, что наибольшее влияние на температуропроводность оказывает наибольшая фракция ОГ (14 кДа). Также, все рассматриваемые фракций ОГ демонстрируют значительное уменьшение температуропроводности с увеличением количества дисперсной фазы, достигая минимального значения ($0,036$ мм²/с) при концентрации около 0.1 мг/л. Дальнейшее увеличение концентрации оксида графена увеличивает температуропроводность дисперсий. Таким образом, ОГ является перспективным кандидатом в качестве наполнителя в теплопроводящих наножидкостях для теплоизоляционных целей.

Продемонстрировано успешное использование нормированного к мощности и оптической плотности термолинзовый сигнал в определении концентрации оксида графена. Диапазон линейности составил 4 порядка, предел определения $0,001$ мг/л.

При помощи ТЛС выявлены долговременные фотоиндуцируемые процессы оксида графена. С использованием разработанной в главе 5 методологии проведена

оценка кинетики фотохимических превращений. Измеренная с помощью ТЛС температуропроводность и термолинзовый сигнал позволили сделать предположение о преобладании процессов восстановления ОГ и его распада на кластеры меньшего размера, что подтверждено методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Таким образом, рассмотрены вопросы правильности измерения температуропроводности гетерогенных систем с высоким оптическим поглощением. Выявлены ограничения метода, вызванные высоким оптическим поглощением. Установлено, что для объектов с оптической плотностью >0.05 систематическая погрешность нахождения температуропроводности увеличивается. Предложен критерий правильности измерений температуропроводности, основанный на применении нормированного термолинзового сигнала. Установлено, что отклонения от прямолинейности зависимости $\tilde{\nu}/PA - c$ указывает на наличие систематической погрешности. Предложенные подходы, методология анализа и обработки результатов методом ТЛС позволяет выявить границы применимости метода и избежать высокой систематической погрешности в анализе температуропроводности сильно светопоглощающих гетерогенных систем.

ГЛАВА 6. ТЕРМОЛИНЗОВАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИ- НОВ⁵

В этой главе проводится апробация применения метода ТЛС и разработанных подходов фототермического анализа к исследованию макромолекул металл-замещенных фталоцианинов и анализу продуктов их фотохимических реакции. Для фталоцианинов хорошо изучены и широко представлены в литературе оптические, фотохимические, каталитические и биологические свойства [244-249]. Однако, отсутствуют исследования физико-химических свойства растворов в низких концентрациях (пмоль/л и нмоль/л), которые важны для медико-биологических целей.

Здесь приведены результаты термолинзовых исследований растворов *n*-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция и субпорфиразинов бора с различными заместителями. Продемонстрированы переходные и стационарные фототермические измерения. В качестве аналитического сигнала используется значение температуропроводности и термолинзового сигнала. Проведена оценка кинетики протекающих превращений с применением долговременных термолинзовых измерений.

В исследованиях использовались растворы *n*-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция (Cl-Pht-Lu) в хлороформе и тетрагидрофуране, а также растворы субпорфиразина бора с фенильным (субпорфиразин I) и третбутилфенильным (далее субпорфиразин II) заместителями в пара положении. Концентрация рабочих растворов составляла 10 нмоль/л. Структура молекул представлена на рис. 53.

⁵ При подготовке данной главы диссертации использованы публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении учёных степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Khabibullin V.R., Gorbunova E.A., Dubinina T.V., Proskurnin M.A. Possibilities of Thermal Lens Spectrometry in the Analysis of *p*-Chlorophenoxy Substituted Lutetium Phthalocyanine // *Macroheterocycles*. 2024. V. 17. №.3. P. 205-212. <https://doi.org/10.6060/mhc245880d> (Импакт-фактор РИНЦ **0.860**), 60%.

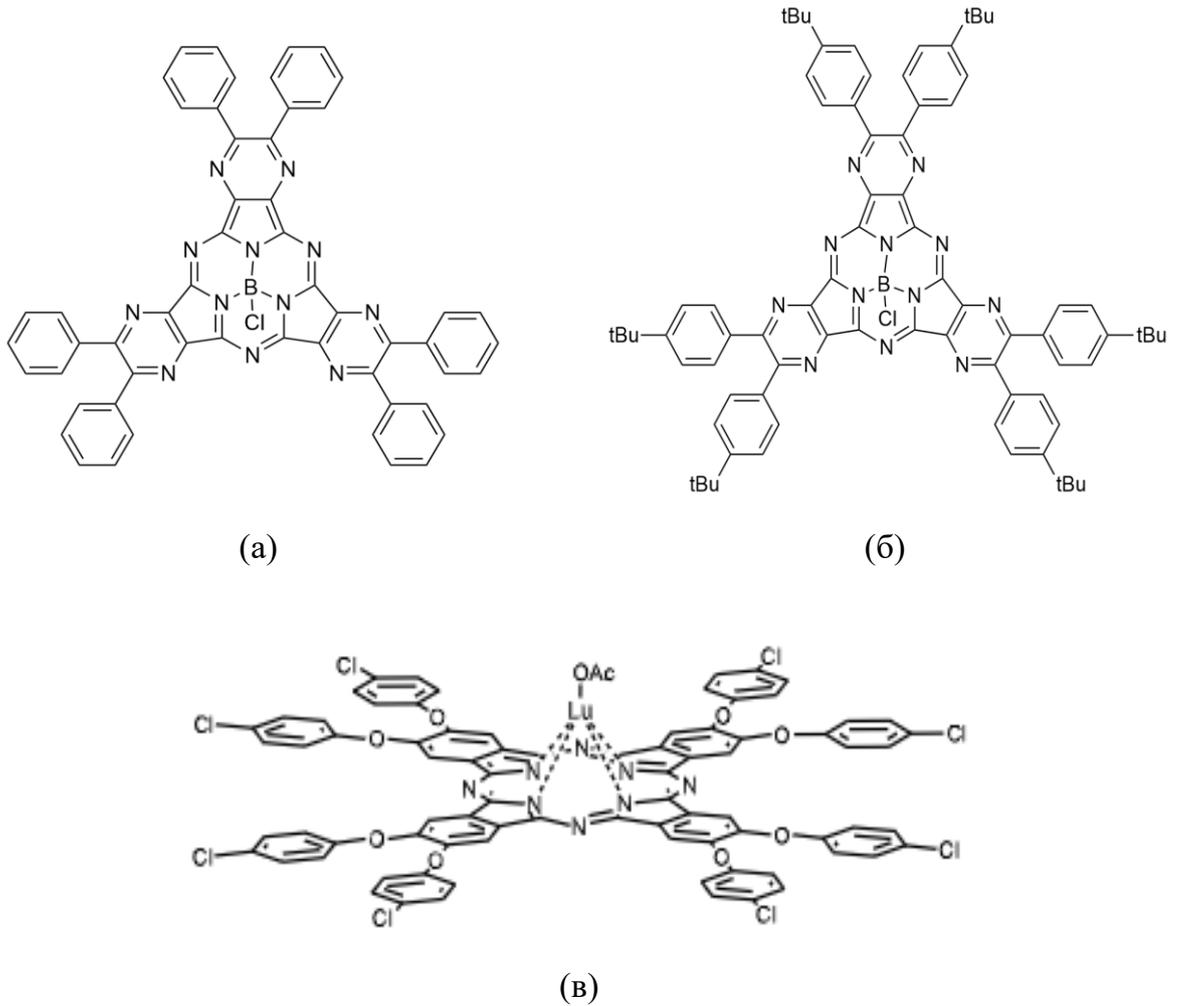


Рис. 53. Структуры молекул: субпорфирина бора с (а) фенильным и (б) трет-бутилфенильным заместителем в параположении; (в) *p*-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция

6.1. Переходные термолинзовые измерения. Сольватация

Ниже приведены результаты фототермических измерений *p*-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция. Динамика развития переходных кривых для растворов Cl-Pht-Lu в хлороформе и ТГФ имеет похожий вид. На рис. 54 представлены исходные и нормированные (в диапазоне $1 \div 0$) переходные кривые в нормальном и логарифмическом масштабе для раствора Cl-Pht-Lu в хлороформе (рис. 54 а и б). Во всех случаях наблюдается медленный нагрев облученной зоны. Температуропроводность для Cl-Pht-Lu в хлороформе и тетрагидрофуране составила 0,040 и 0,069 мм²/с соответственно, что на 40–50% ниже значений для чистых растворителей.

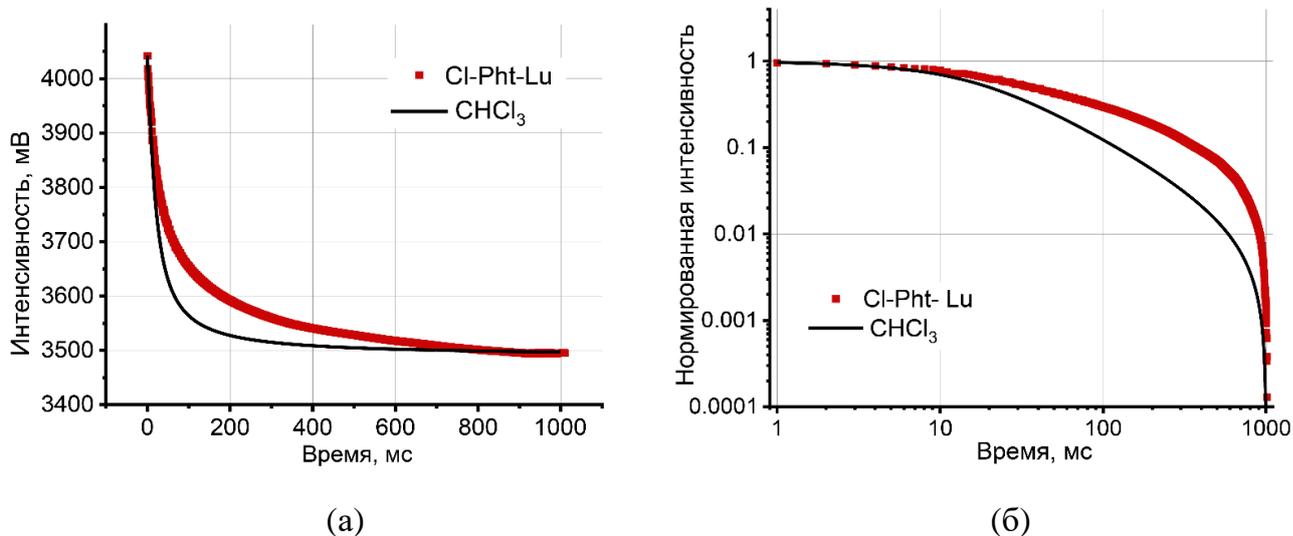


Рис. 54. Кривые нестационарного термолинзового нагрева раствора п-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция в хлороформе (10 нмоль/л, мощность лазера 62 мВт) в линейных (а) и (б) нормированных логарифмических координатах.

Для субпорфиразинов бора напротив, наблюдаются эффект Соре и увеличение температуропроводности (рис. 55). Найденная температуропроводность для субпорфиразинов I и II составила 0.114 ± 0.002 и 0.134 ± 0.008 мм²/с, соответственно, что превышает значения температуропроводности для чистого толуола (температуропроводность толуола 0,091 мм²/с) на 20 и 33%, соответственно.

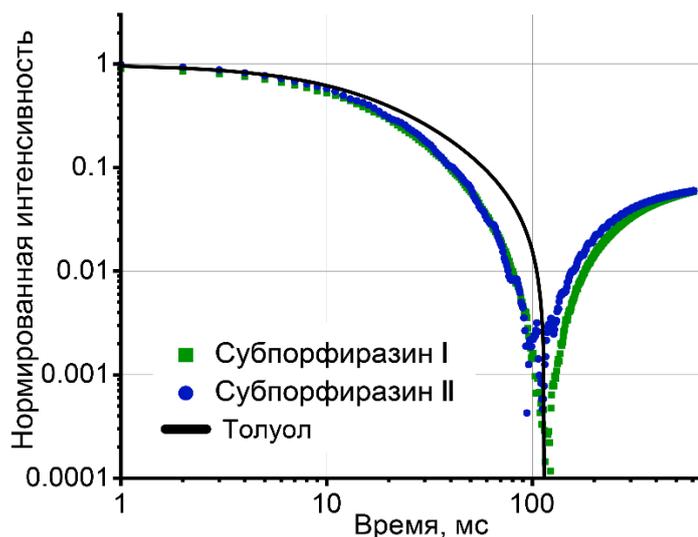


Рис. 55. Переходные кривые времяразрешенных термолинзовых измерений для растворов субпорфиразинов I и II в толуоле ($c = 10$ нмоль/л).

Наблюдаемое поведение нетипично для истинных растворов. Такое влияние на теплофизические параметры характерно для дисперсных систем [42, 45, 221]. В

большинстве случаев под воздействием лазерного излучения дисперсная фаза перегревается и ускоряет распространение тепла в растворе, что увеличивает эффективную теплопроводность [34, 35, 185, 206]. При этом наблюдается эффект Соре и термодиффузия. Реже наличие дисперсной фазы снижает теплопроводность. В этом случае дисперсная фаза накапливает тепло и медленно его рассеивает. Ранее такое поведение обнаружено для водной дисперсии оксида графена в главе 5. С ростом концентрации теплопроводность проходила через минимальное значение, которое составило $0,036 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Переходные кривые диссипации термолинзы для растворов Cl-Pht-Lu в хлороформе и тетрагидрофуране также демонстрируют не типичное для истинных растворов, поведение. Наблюдается более медленное охлаждение, чем для чистых растворителей (рис. 56).

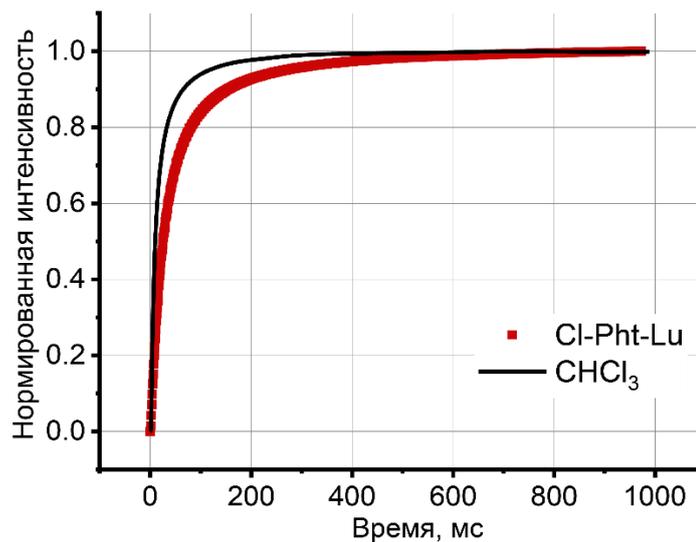


Рис. 56. Нормированные переходные кривые диссипации термолинзы для раствора п-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция в хлороформе (10 нмоль/л, мощность лазера 62 мВт).

На динамику развития теплового поля (термолинзы) существенное влияние оказывают не только процессы агрегации/деагрегации, которые наблюдаются в гетерогенных системах [32, 33, 35, 38, 206, 250], но и структурообразующие и структуроразрушающие эффекты, обусловленные компонентами раствора [72]. Содержание веществ в микро- и макроколичествах приводит к изменению физико-химических свойств раствора (изменению массовой диффузии, плотности, теплопроводности).

водности и т. д.) [251] Это неоднократно показано для водно-органических растворов [252-254] и растворов, содержащих поверхностно-активные вещества [255-257], соли [258-260], полимерные соединения [99, 261, 262] и т.д. Фототермические измерений показали, что основными причинами наблюдаемых эффектов являются сольватация (поляризация молекул, изменение температурного показателя преломления среды, изменение коэффициента расширения) [99, 259, 263]. Ранее установлено, что фталоцианины в малых количествах существенно влияют на оптические свойства среды [5]. Это может быть связано с тем, что фталоцианины способны изменять структуру растворителя, что может проявляться на расстояниях, сопоставимых с размерами образующихся структур. Ранее было установлено (глава 3), что степень влияния компонента на структуру растворителя зависит также от природы растворителя. Содержание красителя Тартразина выше 10^{-7} моль/л и Родамина 6Ж выше 10^{-6} моль/л также приводило к изменению теплофизических свойств раствора [264, 265]. Расстояние между молекулами Тартразина в растворе с концентрацией 10^{-7} моль/л [264], используя уравнение (19), составляет около 160 нм при объеме молекулы 5 нм^3 [266]. В нашем случае для раствора 10^{-8} моль/л п-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция среднее расстояние между молекулами составило около 342 нм. При этом объем молекулы фталоцианина, по данным [248], составляет около 10 нм^3 . Сравнение результатов с использованием соотношения размер:расстояние показало близкие значения. Для тартразина и фталоцианина 1:32 и 1:34 соответственно, что свидетельствует о схожем характере влияния веществ на растворитель.

Таким образом, наблюдаемые теплофизические эффекты в растворах п-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция и субпорфиразинов бора могут быть связаны со значительной сольватацией молекул, которая влияет на физико-химические свойства растворителя, что приводит к структурирующим эффектам [267, 268]. Определенная специфическая сольватация способствует образованию упорядоченных структур в растворе: в ряде случаев наблюдалась склонность фталоцианинов к комплексообразованию [269] и самоассоциации [270], регистрировались спонтанная димеризация и агрегация. Сульфофталоцианины кобальта(II) проявляют структурирующие свойства в растворителе [271].

При этом, наблюдаемое увеличение температуропроводности при переходе от фенил- к трет-бутил-фенилзамещенным субпорфиразином бора указывает о вкладе

заместителя в сольватационные процессы и структурообразующие свойства субпорфирина. Но для полного изучения этого явления требуются дополнительные эксперименты, выходящие за рамки данной работы.

6.2. Стационарные термолинзовые измерения. Фотообесцвечивание

На рис. 57 показано изменение фототермического сигнала для растворов субпорфиринов бора в толуоле. В течение первых минут наблюдается значительное увеличение сигнала, после чего наблюдается его снижение. Такое поведение характерно для химической реакции, где изменение концентрации компонентов приводит к изменению поглощения, что влияет на термолинзовый сигнал [93, 215]. Начальный рост указывает на увеличение скорости фотохимической реакции и достижения ее максимума при 1.5-2 минут (рис. 57 а), а дальнейшее облучение – на снижение концентрации первоначальной формы субпорфирина в облучаемой зоне и возникновению концентрационной диффузии, которая наблюдается в форме переходных кривых времяразрешенных измерений (Рис. 55, увеличение интенсивности после ок. 100 мс). Интересно отметить, что скорость фотохимической реакции для субпорфирина **I** выше, чем для **II** (рис. 57 б). Это указывает на влияние структуры и природы заместителя на фотостабильность субпорфирина [269, 272].

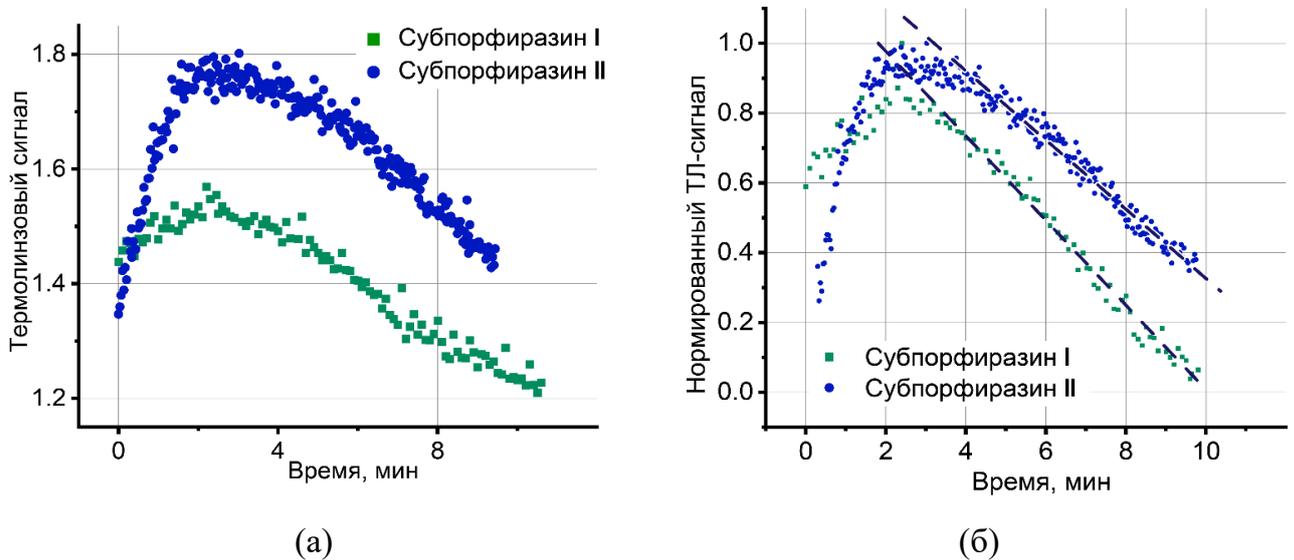


Рис. 57. Стационарный термолинзовый сигнал для растворов субпорфиринов **I** и **II** в толуоле (10 нмоль/л) в (а) исходном и (б) нормированном (в диапазоне $1 \div 0$) виде (10 нмоль/л).

п-хлорфеноксизамещенный фталоцианин лютеция также проявляет фотоиндуцируемую активность, но более продолжительную (рис. 58 а). Начальный рост сигнала свидетельствует об увеличении числа поглощающих частиц и увеличении скорости фотоиндуцированной реакции. Ранее такое поведение наблюдалось в [273], где в результате реакции персульфата калия с иодидом калия выделялся иод, поглощающий излучение индуцирующего лазера и усиливающий мощность термолинзы. Со временем выделение иода прекращалось, и термолинзовый сигнал достигал равновесного значения [273].

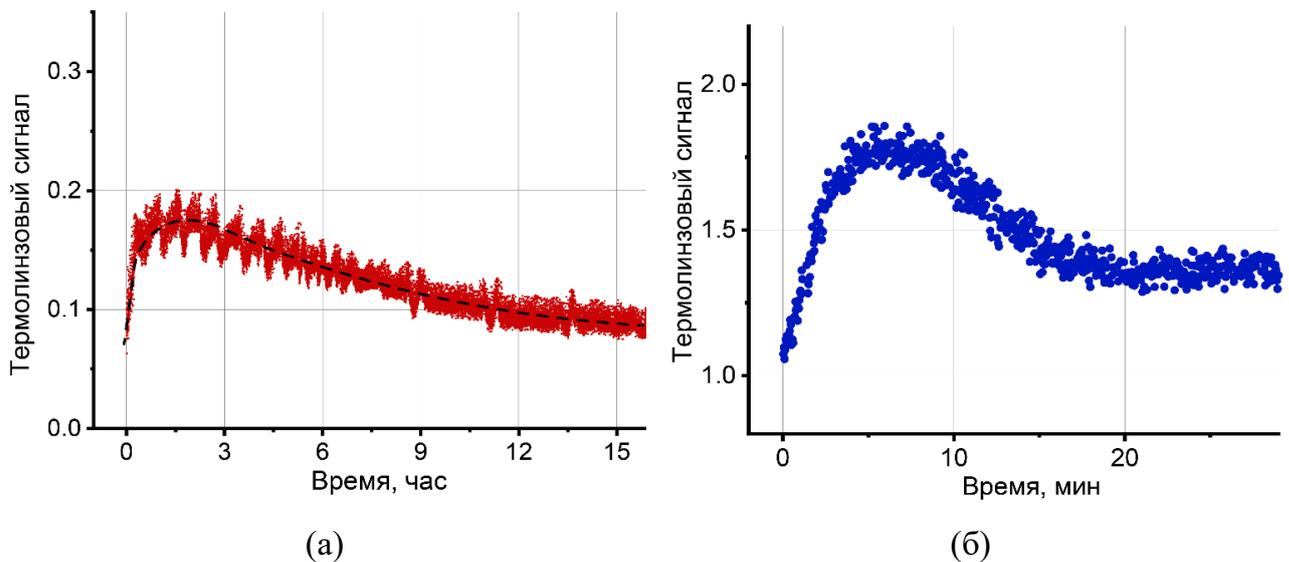


Рис. 58. Термолинзовый сигнал: (а) *п*-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция в хлороформе и (б) субпорфиразина II в толуоле (10 нмоль/л, мощность лазера 62 мВт).

Далее происходит уменьшение концентрации *п*-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция в растворе, где наблюдается снижение сигнала. Ранее аналогичные результаты получены в работе [274], где авторы наблюдали уменьшение сигнала термолинзы для комплекса хрома 1,2-дифенилкарбазида с каждым следующим циклом облучения. Авторы объяснили этот эффект фотохимической реакцией, протекающей в области облучения индуцирующим лучом, которая приводила к снижению концентрации поглощающих частиц [274].

Для субпорфиразинов бора напротив, стабилизация сигнала происходит после 15-20 минут фототермического облучения (рис. 58, б). В это время градиент концентрации в облучаемой зоне и приток субпорфиразинов из объема раствора в термолинзу, за счет термоиндуцированной конвекции [5], стабилизируется.

Изменения сигнала с периодом 40 мин, которые наблюдаются уже на начальном этапе анализа Cl-Pht-Lu (рис. 58 а), могут быть связаны со стабилизацией градиента концентрации [273]. Зона облучения периодически обновляется непрореагировавшим фталоцианином из объема, прилегающего к облученной зоне, за счет термически индуцированной конвекции [5]. Это происходит до тех пор, пока большая часть исходного Cl-Pht-Lu не прореагирует с излучением.

Таким образом, Cl-Pht-Lu подвергается фотоокислению под действием лазерного излучения, что подтверждается также изменением формы спектров *n*-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция в хлороформе, снятых до и после длительного облучения (рис. 59).

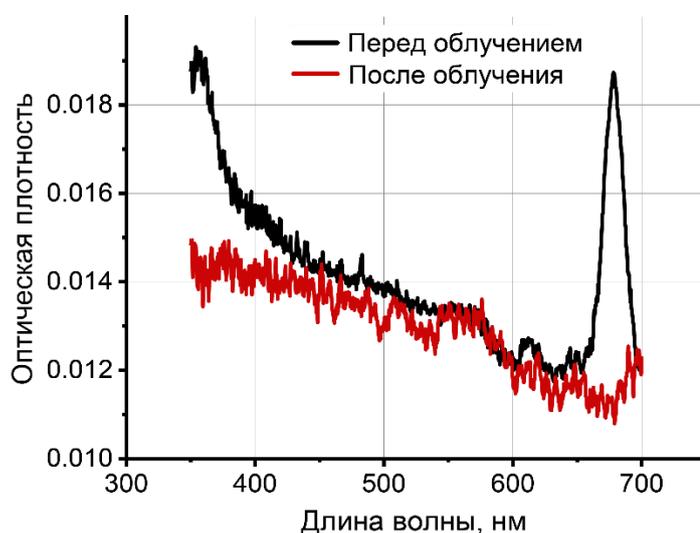


Рис. 59. Оптические спектры раствора *n*-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция в хлороформе (10 нмоль/л).

Аналогичные результаты получены в [94] для окисления масла, фотообесцвечивания эозина Y и фотохимической реакции Cr(VI) [67, 274]. Ранее изменение формы спектров наблюдалось и для дисперсии оксида графена в воде (глава 5), что свидетельствовало о восстановлении оксида графена под действием лазерного излучения с длиной волны 532 нм.

6.3. Долговременные изменения. Дегградация аналитов

Результаты измерений времяразрешенного сигнала для субпорфиразинов бора в течение 2 месяцев показали (рис. 60), что температуропроводность растворов снижается, но не достигает значения чистого толуола. Снижение составляет ок. 20-

30%, что свидетельствует о значительных физико-химических изменениях субпорфиразинов. Причиной наблюдаемых явлений является совокупность процессов приводящих к деградации нативных свойств и изменению сольватной оболочки молекулы фталоцианина, что отражается на теплофизических свойствах системы. Стоит также отметить, что после 30-40 дней процесс замедляется и останавливается после 60 дней, что указывает на завершение фотодеградации и сольватационных процессов. При этом достигнутая в течение 60 дней температуропроводность, отличная от значения для чистого растворителя, указывает на образование стабильной упорядоченной структуры раствора.

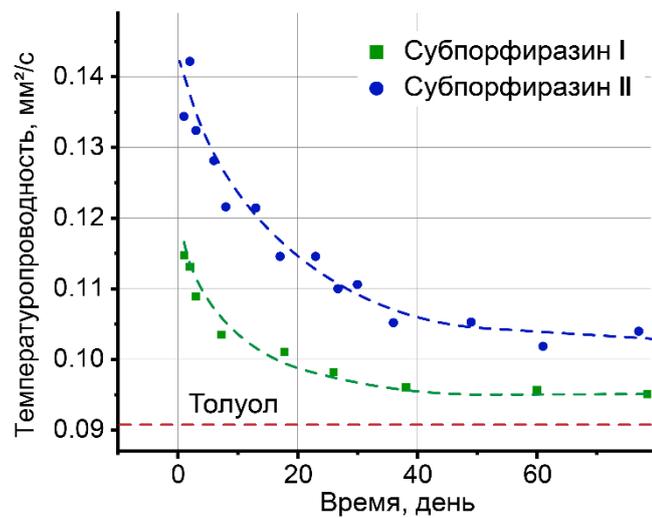


Рис. 60. Температуропроводности растворов субпорфиразинов I и II в толуоле ($c=10$ нмоль/л).

Таким образом, исследованы растворы субпорфиразина бора и п-хлорфеноксизамещенного фталоцианина лютеция при концентрациях 10 нмоль/л. Обнаруженное значительное изменение температуропроводности растворов свидетельствует об изменении механизма тепловыделения, предполагаемой причиной которых является специфическая сольватация, приводящая к структурированию растворителя. Динамика термолинзового сигнала свидетельствует о протекании фотоокисления исследуемых объектов под действием лазерного излучения.

Природа и размер заместителя влияет на скорость фотохимических процессов, протекающих под действием внешнего излучения. Продолжительные наблюдения за субпорфиразинами бора выявили процессы, которые протекают в течение 60 дней.

6.4. Заключение из главы 6

Проведена апробация применения термолинзовой спектроскопии и алгоритмов измерения сигналов и обработки результатов, разработанных для высокодисперсных систем, в исследовании макромолекул группы фталоцианинов, проявляющие фотоиндуцируемые свойства. Результаты анализа времяразрешенного сигнала для замещенных фталоцианинов лютеция и субпорфиразинов бора с различными заместителями указывают на значительные отклонение от развития переходных кривых фототермического процесса для гомогенных растворов. Применение в качестве аналитического сигнала значение температуропроводности позволили выявить сольватационные процессы на уровне концентраций 10 нмоль/л, которые протекают в течение нескольких месяцев. Результаты анализа стационарного термолинзового сигнала указывают на протекание фотохимической реакции, приводящей к снижению светопоглощения. Продолжительные фототермические измерения термолинзового сигнала и температуропроводности позволяют исследовать кинетику физико-химических превращений (фотообесцвечивание, агрегацию–деагрегацию, сольватацию и т.д.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом, в результате проведенных исследований оценены инструментальные факторы, влияющие на систематическую и случайную погрешность фототермических измерений вне зависимости от объекта. Найдены условия, которые позволяют снизить инструментальную систематическую погрешность термолинзовых измерений до уровня менее 1%. Показано принципиальное ограничение классической базовой модели Шена–Снука термолинзовой спектроскопии: в измерениях стационарных и переходных сигналов для установления оптических и теплофизических свойств гомогенных и гетерогенных систем для обеспечения правильности результатов аналитического определения необходимо использовать растворы с оптической плотностью не более 0.035–0.05.

На основании изученных факторов создана экспериментальная установка термолинзового спектрометра, которая измеряет как теплофизические, так и оптические параметры объекта с общей погрешностью менее 1%. Предложен алгоритм термолинзовых измерений дисперсных систем, обеспечивающий погрешность измерения как светопоглощения, так и температуропроводности на уровне менее 5%. Предложенный алгоритм позволяет выявлять эффекты, мешающие измерениям фототермических явлений (прежде всего, термодиффузию) на уровне 0,001%. В целом, это позволило достичь широкого диапазона линейности фототермического сигнала (более трех порядков).

Важным достижением работы, на наш взгляд, является то, что впервые показано использование температуропроводности как аналитического сигнала, связанного с концентрацией. Это может быть использовано для слабопоглощающих дисперсных систем, при оценке молекулярной массы и размера нано- и микрочастиц, а также выявлять процессы дезагрегации и распада дисперсной фазы. При этом для концентраций дисперсной фазы 0,001–10 мг/л (0.01–1 мкмоль/л) достигается относительное стандартное отклонение в условиях воспроизводимости менее 10% при измерениях температуропроводности и менее 5% при использовании светопоглощения в качестве аналитических сигналов.

В целом, в работе предложены условия, параметры измерений и свойства образца, обеспечивающие погрешность определения компонентов высокодисперсных систем (золи наночастиц различной природы, растворы макромолекул): менее 5% (в

диапазоне концентраций 0,1–10 мг/л или 0.01–1 мкмоль/л) при использовании оптических параметров в качестве аналитического сигнала и менее 10% (в диапазоне концентраций 0,001–10 мг/л) при измерениях температуропроводности как зависящего от концентрации аналитического сигнала. На основании этого представлены рекомендации по выбору параметров термолинзовых измерений в анализе высокодисперсных систем. Представленные результаты дают возможность расширить границы применимости термолинзовой спектроскопии при решении практических и исследовательских задач высокоточного количественного, анализа дисперсных систем и повысить точность измерений как теплофизических, так и оптических свойств этих систем.

Пока круг исследованных систем весьма ограничен, и требуется расширение числа объектов анализа. Тем не менее, уже сейчас можно прогнозировать, что наибольшее значение полученные результаты могут иметь при мониторинге и при решении задач аналитического контроля дисперсных систем и материалов на их основе. Фактически уже в этой работе при оценке содержания золей синтетических наноматериалов: латекса, оксида графена, диоксида кремния и магнетита проявились такие черты аналитического контроля как установление соответствия образца определенным требованиям, а именно концентрационному и размерному составу и возможность долговременного мониторинга.

В рамках этой работы не было возможности рассмотреть все высокодисперсные системы, важные как для развития методологии самой термолинзовой спектроскопии, так и значимые с практической точки зрения. Так, вне рамок эксперимента остались такие материалы как углеродные нанотрубки, способные образовывать структуры, обладающие существенно большей тепло- и температуропроводностью, чем рассмотренные в работе материалы. Высокодисперсные системы, обладающие помимо светопоглощения и светорассеяния и другими свойствами, такими как фоточувствительность, или флуоресценция, являются весьма сложными с точки зрения применения ТЛС. Однако достаточная точность определения фталоцианинов дает возможность оценить это направление как достаточно перспективное. Еще одной практически важной и весьма сложной задачей, не входившей в круг рассмотрения в этой работе, — анализ многокомпонентных систем, в том числе и высокодисперс-

ных систем со слабопоглощающей дисперсной фазой и светопоглощающей дисперсионной средой.

Безусловно, работа в этом направлении не может ограничиваться только эмпирическими подходами к проведению фототермических измерений. Как показали эксперименты и интерпретация данных в этой работе, классическая теория (модель) Шена–Снука, показывающая точность, достаточную для истинных растворов (в химическом анализе или аналитическом контроле) или чистых растворителей (в теплофизической диагностике), сама по себе является источником погрешностей для дисперсных систем из-за своих принципиальных ограничений. Расширение возможностей термолинзовой спектроскопии требует развития теории (на основе аналитических выражений или численных методов) и моделей как для общего решения для случая высокодисперсных систем, так и, по крайней мере, для частных практически важных случаев (белки, везикулы, наночастицы определенной природы и др.).

Кроме этого, концепция точности (как совокупности правильности и прецизионности) измерений, то есть основанная только на статистической обработке малых выборок полученных для ограниченного набора условий данных, может привести к неправильной интерпретации результатов термолинзового определения. А это, в свою очередь, приведет к неправильному выбору условий эксперимента для высокодисперсных систем и наночастиц в ТЛС как методически сложном методе. По этой причине, по нашему мнению, требуется метрологическое обеспечение термолинзовой спектроскопии (в том числе и для целей аналитического контроля), основанное на концепциях прослеживаемости и неопределенности измерений (стандарты серии ISO 17020:5725 и ISO/IEC серии 98). Этот подход далеко выходит за рамки поставленных задач работы. Однако в будущем развитие в этом направлении позволит применять ТЛС в комплексном анализе и контроле сложных многокомпонентных систем.

ВЫВОДЫ

1. Предложены условия, параметры измерений и свойства образца, обеспечивающие погрешность определения компонентов высокодисперсных систем (золи наночастиц различной природы, растворы макромолекул) методом термолинзовой спектromетрии: менее 5% (в диапазоне концентраций 0,001–10 мг/л или 0.01–1 мкмоль/л) при использовании оптических параметров в качестве аналитического сигнала и менее 10% (в диапазоне концентраций 0,1–10 мг/л) при измерениях температуропроводности как зависящего от концентрации аналитического сигнала.
2. В параллельно-лучевой термолинзовой спектromетрии с рассогласованием мод лучей среди инструментальных факторов наибольшее влияние на систематическую погрешность результатов стационарных и времяразрешенных измерений оказывают следующие факторы: изменение поперечной лазерной моды индуцирующего лазера, позиционирование зондирующего луча на детекторе, частота модулятора и фактор рассогласования мод. Учет периодического изменения поперечной лазерной моды и размера перетяжки индуцирующего луча в образце, а также проведение времяразрешенных измерений с большим значением фактора рассогласования мод (более 3) позволяют снизить систематическую погрешность термолинзовых измерений до уровня менее 1%. Разработанный алгоритм контроля параметров термолинзовых измерений позволяет улучшить прецизионность результатов в условиях воспроизводимости.
3. В параллельно-лучевой термолинзовой спектromетрии с рассогласованием мод лучей среди факторов, связанных с объектом анализа, наибольшее влияние на правильность и прецизионность измерения как светопоглощения, так и температуропроводности играют термодиффузия и конвекция, а также концентрация аналита. Присутствие электролитов на уровне выше 1 мкмоль/л влияет на величину стационарного термолинзового сигнала, что может привести к систематической погрешности более 10% при определении аналита.

4. В стационарных и времяразрешенных измерениях оптических и теплофизических свойств (оптическая плотность, термолинзовый сигнал, характеристическое время развития термолинзы и температуропроводность) гомогенных и гетерогенных систем в параллельно-лучевой термолинзовой спектроскопии с рассогласованием мод лучей необходимо использовать объекты с оптической плотностью не более 0.05 (для водных) и не более 0.035 (для органических растворителей).
5. Для водных дисперсных систем диоксида кремния (со средним размером 7–22 нм и концентрацией 0,5–25 мг/мл) и оксида графена (с массой 0,5–14 кДа и концентрацией 0,001–10 мг/л) за счет использования начального участка переходной кривой фототермического нагрева (до 150 мс) и аппроксимации параметра интенсивности зондирующего луча в стационарном состоянии модельной переходной кривой к этому начальному участку кривой систематическая погрешность нахождения светопоглощения и температуропроводности методом термолинзовой спектроскопии составила $< 5\%$.
6. Предложенный алгоритм обработки переходных кривых (нормирование и использование начального участка до 150 мс) в термолинзовой спектроскопии для описания гомогенных и дисперсных систем позволяет выявлять мешающие эффекты (термодиффузию) до уровня 0,001% от общего сигнала, что снижает систематическую погрешность измерения температуропроводности до уровня менее 5%.
7. Предложенный алгоритм обработки времяразрешенных термолинзовых измерений позволяет использовать температуропроводность в качестве аналитического сигнала для определения компонентов высокодисперсных систем. Для диоксида кремния (0,5–25 мг/мл, размер частиц дисперсной фазы 7–22 нм), наночастиц полистирола (0,0005–0,015 % масс., 65 и 80 нм), а также оксида графена (0,1–10 мг/л, 0,5–14 кДа), термолинзовые измерения температуропроводности при мало меняющемся светопоглощении (оптическая плотность 0,035–0,045) позволяют оценивать концентрацию, молекулярную массу или размер дисперсной фазы, а также выявлять процессы агрегации или распада дисперсной фазы.

8. Мощность излучения индуцирующего лазера и корректный выбор диапазона оптических плотностей и термолинзового сигнала влияют на случайную погрешность фототермических измерений гомогенных и дисперсных систем (золи наночастиц различной природы, агрегаты макромолекул). Для достижения относительного стандартного отклонения в условиях воспроизводимости менее 10% при измерениях температуропроводности и менее 5% при использовании оптических параметров в качестве аналитических сигналов необходимо использовать диапазон концентраций 0,001–10 мг/л (0.01–1 мкмоль/л).
9. Для растворов замещенных фталоцианинов лютеция и субпорфиразинов бора на уровне концентраций 10 нмоль/л использование фототермических измерений температуропроводности и светопоглощения позволило установить протекание процессов фотообесцвечивания, сольватации и структурообразования в органических растворах.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

A	Оптическая плотность
α	Линейный коэффициент светопоглощения
c	Концентрация, моль/л
d_{av}	Среднее расстояние между частицами, нм
D	Температуропроводность, мм ² /с
\tilde{D}	Эффективная температуропроводность, мм ² /с
dn/dT	Температурный коэффициент показателя преломления
$I(t)$	Интенсивность зондирующего лазера в момент времени t , мВ
$\tilde{I}(t)$	Нормированная (в диапазоне 0–1) интенсивность зондирующего луча в момент времени t
$I(0)$	Интенсивность зондирующего лазера в момент времени $t = 0$, мВ
$I(\infty)$	Интенсивность зондирующего лазера в стационарном состоянии, мВ
Φ	Фазовый сдвиг
f_e	Фокусное расстояние линзы индуцирующего лазера, мм
f_p	Фокусное расстояние линзы зондирующего лазера, мм
k	Теплопроводность, Вт/(м·К)
l	Длина оптического пути (размер кюветы), см
m	Отношение радиусов зондирующего и индуцирующего лазеров (фактор рассогласования мод)
P	Мощность индуцирующего лазера, Вт
t	Время
T	Температура, К
t_c	Характеристическое время, мс
$t_{c,theor}$	Теоретическое характеристическое время (истинное), мс
$t_{c,exp}$	Найденное экспериментально характеристическое время, мс
\tilde{t}_c	Эффективное характеристическое время, мс
ν	Частота модулятора (прерывателя), Гц
V	Геометрический параметр
z_1	Расстояние между перетяжкой зондирующего луча и образцом
z_2	Расстояние между образцом и детектором

z_{ce}	Конфокальное расстояние зондирующего луча (длина Релея для зондирующего луча), мм
z_{cp}	Конфокальное расстояние для индуцирующего луча (длина Рэлея для индуцирующего луча), мм
λ_p	Длина волны зондирующих лазеров, нм
λ_e	Длина волны индуцирующего лазера, нм
θ	Термооптический сигнал
ϑ	Термолинзовый сигнал
ω_{e0}	Радиус перетяжки индуцирующего луча (истинный), мкм
ω'_{e0}	Кажущийся радиус индуцирующего луча, мкм
ω_{p0}	Радиус перетяжки зондирующего луча (истинный), мкм
ω_{p1}	Кажущийся радиус зондирующего луча в образце, мкм
Δ	Абсолютная погрешность, %

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malinski M., Zakrzewski J., Legowski S., Meczynska H.* Analysis of the Piezoelectric Photothermal Spectra of Cd 1-xMnxTe Mixed Crystals // *International Journal of Thermophysics*. 2005. V. 26. № 1. P. 255.
2. *Waloszek A., Więckowski S., Planner A., Boguta A., Frąckowiak D.* Photothermal Spectra of Thylakoids Isolated from Cucumber Cotyledons at Various Stages of Greening // *Photosynthetica*. 2002. V. 40. № 2. P. 279.
3. *Mandelis A., Guo X.* Wavelength-modulated differential photothermal radiometry: theory and experimental applications to glucose detection in water // *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*. 2011. V. 84. № 4 Pt 1. P. 041917.
4. *Palzer S.* Photoacoustic-Based Gas Sensing: A Review // *Sensors*. 2020. V. 20. № 9. P. 2745.
5. *Bialkowski S.E., Astrath N.G.C., Proskurnin M.A.*, Photothermal Spectroscopy Methods, Hoboken, NJ, United States: John Wiley & Sons, Inc, 2019. p.
6. *Franko M., Tran C.D.*, Thermal Lens Spectroscopy / *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / Ed., 2010.
7. *Proskurnin M.A., Korte D., Rogova O.B., Volkov D.S., Franko M.* Photothermal Beam Deflection Spectroscopy for the Determination of Thermal Diffusivity of Soils and Soil Aggregates // *International Journal of Thermophysics*. 2018. V. 39. № 7. P. 81.
8. *Heber A., Selmke M., Cichos F.* Thermal Diffusivities Studied by Single-Particle Photothermal Deflection Microscopy // *ACS Photonics*. 2017. V. 4. № 3. P. 681.
9. *Korte D., Franko M.* Photothermal Deflection Experiments: Comparison of Existing Theoretical Models and Their Applications to Characterization of TiO_2 -Based Thin Films // *International Journal of Thermophysics*. 2014. V. 35. № 12. P. 2352.
10. *Zhang X., Li B.* Configuration optimization of photothermal deflection for measurement sensitivity enhancement // *Rev Sci Instrum*. 2018. V. 89. № 2. P. 024901.
11. *Toyama T., Seo Y., Konishi T., Okamoto H., Morimoto R., Nishikawa Y., Tsutsumi Y.* Optical absorption spectra of P-type Tin monoxide thin films around their indirect fundamental gaps determined using photothermal deflection spectroscopy // *Thin Solid Films*. 2014. V. 555. P. 148.
12. *Скворцов Л.А.*, Основы фототермической радиометрии и лазерной термографии, 2017. p.
13. *Fleurence N., Hay B., Davée G., Cappella A., Foulon E.* Thermal conductivity measurements of thin films at high temperature modulated photothermal radiometry at LNE

- // *physica status solidi (a)*. 2015. V. 212. № 3. P. 535.
14. *Ramírez-Rincón J.A., Ares-Muzio O., Macias J.D., Estrella-Gutiérrez M.A., Lizama-Tzuc F.I., Oskam G., Alvarado-Gil J.J.* On the use of photothermal techniques for the characterization of solar-selective coatings // *Applied Physics A*. 2018. V. 124. № 3. P. 252.
 15. *Guo X., Mandelis A., Liu Y., Chen B., Zhou Q., Comeau F.* Noninvasive in-vehicle alcohol detection with wavelength-modulated differential photothermal radiometry // *Biomed Opt Express*. 2014. V. 5. № 7. P. 2333.
 16. *Liu Y.J., Mandelis A., Guo X.* An absolute calibration method of an ethyl alcohol biosensor based on wavelength-modulated differential photothermal radiometry // *Rev Sci Instrum*. 2015. V. 86. № 11. P. 115003.
 17. *Chrobak Ł., Maliński M., Pawlak M.* Measurements of the optical absorption coefficient of Ar⁸⁺ ion implanted silicon layers using the photothermal radiometry and the modulated free carrier absorption methods // *Infrared Physics & Technology*. 2014. V. 67. P. 604.
 18. *Gensch T., Viappiani C.* Time-resolved photothermal methods: accessing time-resolved thermodynamics of photoinduced processes in chemistry and biology // *Photochem Photobiol Sci*. 2003. V. 2. № 7. P. 699.
 19. *Vargas H., Miranda L.C.M.* Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary) // *Review of Scientific Instruments*. 2003. V. 74. № 1. P. 794.
 20. *Inoue K., Sasaki J., Spudich J.L., Terazima M.* Laser-induced transient grating analysis of dynamics of interaction between sensory rhodopsin II D75N and the HtrII transducer // *Biophys J*. 2007. V. 92. № 6. P. 2028.
 21. *Terazima M.* Optical heterodyne detected transient grating for studies of photochemical reactions and solution dynamics // *Chemical Physics Letters*. 1999. V. 304. № 5-6. P. 343.
 22. *Verstraeten B., Sermeus J., Salenbien R., Fizez J., Shkerdin G., Glorieux C.* Determination of thermoelastic material properties by differential heterodyne detection of impulsive stimulated thermal scattering // *Photoacoustics*. 2015. V. 3. № 2. P. 64.
 23. *Kouyaté M., Flores-Cuautle J.J.A., Slenders E., Sermeus J., Verstraeten B., Garay Ramirez B.M.L., San Martin Martinez E., Kubicar L., Vretenar V., Hudec J., Glorieux C.* Study of Thermophysical Properties of Silver Nanofluids by ISS-HD, Hot Ball and IPPE Techniques // *International Journal of Thermophysics*. 2015. V. 36. № 10-11. P. 3211.
 24. *Katayama K., Shibamoto K., Sawada T.* Direct observation of ultrafast charge transfer in relation to the surface enhanced Raman scattering activation detected by transient reflecting grating spectroscopy // *Chemical Physics Letters*. 2001. V. 345. № 3-4. P. 265.
 25. *Harata A., Kawasaki T., Ito M., Sawada T.* Study of electrochemical interfaces by transient reflecting gratings // *Analytica Chimica Acta*. 1995. V. 299. № 3. P. 349.

26. *Leduc C., Jung J.M., Carney R.P., Stellacci F., Lounis B.* Direct investigation of intracellular presence of gold nanoparticles via photothermal heterodyne imaging // *ACS Nano*. 2011. V. 5. № 4. P. 2587.
27. *Absil E., Tessier G., Gross M., Atlan M., Warnasooriya N., Suck S., Coppey-Moisan M., Fournier D.* Photothermal heterodyne holography of gold nanoparticles // *Opt Express*. 2010. V. 18. № 2. P. 780.
28. *Usoltseva L.O., Korobov M.V., Proskurnin M.A.* Photothermal spectroscopy: A promising tool for nanofluids // *Journal of Applied Physics*. 2020. V. 128. № 19.
29. *Lenart V.M., Astrath N.G.C., Turchiello R.F., Goya G.F., Gómez S.L.* Thermal diffusivity of ferrofluids as a function of particle size determined using the mode-mismatched dual-beam thermal lens technique // *Journal of Applied Physics*. 2018. V. 123. № 8.
30. *Leong K.Y., Ong H.C., Amer N.H., Norazrina M.J., Risby M.S., Ku Ahmad K.Z.* An overview on current application of nanofluids in solar thermal collector and its challenges // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 53. P. 1092.
31. *Proskurnin M.A., Khabibullin V.R., Usoltseva L.O., Vyrko E.A., Mikheev I.V., Volkov D.S.* Photothermal and optoacoustic spectroscopy: state of the art and prospects // *Physics-Uspekhi*. 2022. V. 65. № 3. P. 270.
32. *Usoltseva L.O., Volkov D.S., Avramenko N.V., Korobov M.V., Proskurnin M.A.* Nanodiamond aqueous dispersions as potential nanofluids: the determination of properties by thermal lensing and other techniques // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. V. P. 17.
33. *Francis F., Anila E.I., Joseph S.A.* Dependence of thermal diffusivity on nanoparticle shape deduced through thermal lens technique taking ZnO nanoparticles and nanorods as inclusions in homogeneous dye solution // *Optik*. 2020. V. 219. P. 165210.
34. *Mathew R.M., Zachariah E.S., Jose J., Thomas T., John J., Titus T., Unni N.G., Mathew S., Mujeeb A., Thomas V.* Synthesis, characterization and evaluation of tunable thermal diffusivity of phosphorus-doped carbon nanodot // *Applied Physics A*. 2020. V. 126. № 11. P. 828.
35. *Nideep T.K., Ramya M., Nampoory V.P.N., Kailasnath M.* The size dependent thermal diffusivity of water soluble CdTe quantum dots using dual beam thermal lens spectroscopy // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2020. V. 116.
36. *Jiménez-Pérez J.L., López-Gamboa G., Sánchez-Ramírez J.F., Correa-Pacheco Z.N., Netzahual-Lopantzi A., Cruz-Orea A.* Thermal Diffusivity Dependence with Highly Concentrated Graphene Oxide/Water Nanofluids by Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Technique // *International Journal of Thermophysics*. 2021. V. 42. № 7. P.

- 107.
37. *Mathew S., Francis F., Joseph S.A., M.S K.* Enhanced thermal diffusivity of water based ZnO nanoflower/rGO nanofluid using the dual-beam thermal lens technique // *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2021. V. 28.
 38. *Swapna M.S., Raj V., Sankararaman S.* Allotropic transformation instigated thermal diffusivity of soot nanofluid: Thermal lens study // *Physics of Fluids*. 2019. V. 31. № 11. P. 117106.
 39. *Rusconi R., Rodari E., Piazza R.* Optical measurements of the thermal properties of nanofluids // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 89. № 26.
 40. *Rajesh Kumar B., Shemeena Basheer N., Jacob S., Kurian A., George S.D.* Thermal-lens probing of the enhanced thermal diffusivity of gold nanofluid-ethylene glycol mixture // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. V. 119. № 1. P. 453.
 41. *John J., Thomas L., Rajesh Kumar B., Kurian A., George S.D.* Shape dependent heat transport through green synthesized gold nanofluids // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2015. V. 48. № 33. P. 335301.
 42. *Luna-Sánchez J.L., Jiménez-Pérez J.L., Carbajal-Valdez R., Lopez-Gamboa G., Pérez-González M., Correa-Pacheco Z.N.* Green synthesis of silver nanoparticles using Jalapeño Chili extract and thermal lens study of acrylic resin nanocomposites // *Thermochimica Acta*. 2019. V. 678.
 43. *Shahriari E., Mat Yunus W.M., Zamiri R.*, The effect of nanoparticle size on thermal diffusivity of gold nano-fluid measured using thermal lens technique, 2013. p.
 44. *Joseph S.A., Hari M., Mathew S., Sharma G., Soumya, Hadiya V.M., Radhakrishnan P., Nampoore V.P.N.* Thermal diffusivity of rhodamine 6G incorporated in silver nanofluid measured using mode-matched thermal lens technique // *Optics Communications*. 2010. V. 283. № 2. P. 313.
 45. *Prakash A., Pathrose B.P., Nampoore V.P.N., Radhakrishnan P., Mujeeb A.* Thermal diffusivity of neutral red dye using dual beam thermal lens technique: A comparison on the effects using nano pulsed laser ablated silver and gold nanoparticles // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2019. V. 107. P. 203.
 46. *Hari M., Joseph S.A., Mathew S., Nithyaja B., Nampoore V.P.N., Radhakrishnan P.* Thermal diffusivity of nanofluids composed of rod-shaped silver nanoparticles // *International Journal of Thermal Sciences*. 2013. V. 64. P. 188.
 47. *Mikheev I.V., Usoltseva L.O., Ivshukov D.A., Volkov D.S., Korobov M.V., Proskurnin M.A.* Approach to the Assessment of Size-Dependent Thermal Properties of Disperse Solutions: Time-Resolved Photothermal Lensing of Aqueous Pristine Fullerenes C60 and C70 // *The*

- Journal of Physical Chemistry C. 2016. V. 120. № 49. P. 28270.
48. *Chirtoc M., Horny N., Tavman I., Turgut A.*, Photothermal spectroscopy of polymer nanocomposites / Spectroscopy of Polymer Nanocomposites / Ed. Thomas S., Rouxel D., Ponnamma D.: William Andrew Publishing, 2016. 312 p.
 49. *Astrath N.G.C., Rohling J.H., Medina A.N., Bento A.C., Baesso M.L., Jacinto C., Catunda T., Lima S.M., Gandra F.G., Bell M.J.V., Anjos V.* Time-resolved thermal lens measurements of the thermo-optical properties of glasses at low temperature down to 20 K // Physical Review B. 2005. V. 71. № 21. P. 214202.
 50. *Nunes A.R., Rohling J.H., Medina A.N., Pereira J.R.D., Bento A.C., Baesso M.L., Nunes L.A.O., Catunda T.* Time-resolved thermal lens determination of the thermo-optical coefficients in Nd-doped yttrium aluminum garnet as a function of temperature // Applied Physics Letters. 2004. V. 84. № 25. P. 5183.
 51. *Remes Z., Kromka A., Vanecek M., Babcenko O., Stuchlikova T.H., Cervenka J., Hruska K., Trung T.Q.* The optical absorption of metal nanoparticles deposited on ZnO films // physica status solidi (a). 2010. V. 207. № 7. P. 1722.
 52. *Lima S.M., Sampaio J.A., Catunda T., Bento A.C., Miranda L.C.M., Baesso M.L.* Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review // Journal of Non-Crystalline Solids. 2000. V. 273. № 1-3. P. 215.
 53. *Figueiredo M.S., Santos F.A., Yukimitu K., Moraes J.C.S., Silva J.R., Baesso M.L., Nunes L.A.O., Andrade L.H.C., Lima S.M.* Luminescence quantum efficiency at 1.5 μm of Er³⁺-doped tellurite glass determined by thermal lens spectroscopy // Optical Materials. 2013. V. 35. № 12. P. 2400.
 54. *Astrath N.G.C., Medina A.N., Bento A.C., Jacinto C., Catunda T., Lima S.M., da Silva L.M., Gandra F.G., Baesso M.L.* Time resolved thermal lens measurements of the thermo-optical properties of Nd₂O₃-doped low silica calcium aluminosilicate glasses down to 4.3K // Journal of Non-Crystalline Solids. 2008. V. 354. № 2-9. P. 574.
 55. *Andrade A.A., Coutinho M.F., de Castro M.P.P., Vargas H., Rohling J.H., Novatski A., Astrath N.G.C., Pereira J.R.D., Bento A.C., Baesso M.L., Oliveira S.L., Nunes L.A.O.* Luminescence quantum efficiency investigation of low silica calcium aluminosilicate glasses doped with Eu₂O₃ by thermal lens spectrometry // Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. № 32-35. P. 3624.
 56. *Martins V.M., Brasse G., Doualan J.L., Braud A., Camy P., Messias D.N., Catunda T., Moncorgé R.* Thermal conductivity of Nd³⁺ and Yb³⁺ doped laser materials measured by using the thermal lens technique // Optical Materials. 2014. V. 37. P. 211.
 57. *Starobor A.V., Mironov E.A., Palashov O.V.* Thermal lens in magneto-active fluoride

- crystals // *Optical Materials*. 2019. V. 98. P. 109469.
58. *Starobor A.V., Mironov E.A., Volkov M.R., Karimov D.N., Ivanov I.A., Lovchev A.V., Naumov A.K., Semashko V.V., Palashov O.V.* Thermal lens investigation in EuF_{2.11}, PrF₃, and Na_{0.38}Ho_{0.62}F_{2.24} crystals for magneto-optical applications // *Optical Materials*. 2020. V. 99. P. 109542.
 59. *Wang Z., Du C., Ruan S., Zhang L.* Thermal lens measurements in a Nd:GdVO₄ self-Raman laser // *Optics & Laser Technology*. 2010. V. 42. № 6. P. 873.
 60. *Niu R., Liu J., Liu C., Liu Y., Qin L.* Theoretical investigation on thermal lensing effects of Yb:KY(WO₄)₂ in diode-pumped lasers // *Optik*. 2011. V. 122. № 21. P. 1931.
 61. *Georges J.* Investigation of the diffusion coefficient of polymers and micelles in aqueous solutions using the Soret effect in cw-laser thermal lens spectrometry // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2003. V. 59. № 3. P. 519.
 62. *Lima S.M., Souza A.K.R., Langaro A.P., Silva J.R., Costa F.B., Moraes J.C.S., Figueiredo M.S., Santos F.A., Baesso M.L., Nunes L.A.O., Andrade L.H.C.* Fluorescence quantum yield of Yb³⁺-doped tellurite glasses determined by thermal lens spectroscopy // *Optical Materials*. 2017. V. 63. P. 19.
 63. *Vargas-Vargas A.D., Mejorada-Sánchez J.L., Castellanos-Durán F.R., Vargas E., Isidro-Ojeda M.A., Cedeño E., Rojas-Trigos J.B., Calderón A., Marín E.* Dual beam transient thermal lens spectroscopy with high repetition pulsed IR-Laser Excitation: Photothermal and fluorescence quantum yields determination // *Infrared Physics & Technology*. 2023. V. 129. P. 104561.
 64. *Astrath N.G.C., Shen J., Baesso M.L., Astrath F.B.G., Malacarne L.C., Pedreira P.R.B., Bento A.C., Zhou J.* Material characterization with top-hat cw laser induced photothermal techniques: A short review // *Journal of Physics: Conference Series*. 2010. V. 214. № 1. P. 012014.
 65. *Astrath N.G.C., Astrath F.B.G., Shen J., Zhou J., Michaelian K.H., Fairbridge C., Malacarne L.C., Pedreira P.R.B., Santoro P.A., Baesso M.L.* Arrhenius behavior of hydrocarbon fuel photochemical reaction rates by thermal lens spectroscopy // *Applied Physics Letters*. 2009. V. 95. № 19.
 66. *Pedreira P.R.B., Hirsch L.R., Pereira J.R.D., Medina A.N., Bento A.C., Baesso M.L., Rollemberg M.C.E., Franko M.* Observation of laser induced photochemical reaction of Cr(VI) species in water during thermal lens measurements // *Chemical Physics Letters*. 2004. V. 396. № 4-6. P. 221.
 67. *Herculano L.S., Malacarne L.C., Zanuto V.S., Lukasiewicz G.V., Capeloto O.A., Astrath N.G.* Investigation of the photobleaching process of eosin Y in aqueous solution by thermal lens

- spectroscopy // *J Phys Chem B*. 2013. V. 117. № 6. P. 1932.
68. *González M.G., Liu X., Niessner R., Haisch C.* Lead ion detection in turbid media by pulsed photoacoustic spectrometry based on dissolution of gold nanoparticles // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010. V. 150. № 2. P. 770.
 69. *Fischer M., Georges J.* Fluorescence quantum yield of rhodamine 6G in ethanol as a function of concentration using thermal lens spectrometry // *Chemical Physics Letters*. 1996. V. 260. № 1-2. P. 115.
 70. *Georges J., Ghazarian S.* Study of europium-sensitized fluorescence of tetracycline in a micellar solution of Triton X-100 by fluorescence and thermal lens spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 1993. V. 276. № 2. P. 401.
 71. *Isak S.J., Eyring E.M., Spikes J.D., Meekins P.A.* Direct blue dye solutions: photo properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000. V. 134. № 1-2. P. 77.
 72. *Fischer M., Georges J.* Use of thermal lens spectrometry for the investigation of dimerization equilibria of rhodamine 6G in water and aqueous micellar solutions // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1997. V. 53. № 9. P. 1419.
 73. *Santhi A., Umadevi M., Ramakrishnan V., Radhakrishnan P., Nampoore V.P.* Effect of silver nano particles on the fluorescence quantum yield of Rhodamine 6G determined using dual beam thermal lens method // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2004. V. 60. № 5. P. 1077.
 74. *Santhi A., Kala U.L., Nedumpara R.J., Kurian A., Kurup M.R.P., Radhakrishnan P., Nampoore V.P.N.* Thermal lens technique to evaluate the fluorescence quantum yield of a schiff base // *Applied Physics B*. 2004. V. 79. № 5. P. 629.
 75. *Estupinan-Lopez C., Tolentino Dominguez C., de Araujo R.E.* Eclipsing thermal lens spectroscopy for fluorescence quantum yield measurement // *Opt Express*. 2013. V. 21. № 15. P. 18592.
 76. *Cruz R.A., Pilla V., Catunda T.* Quantum yield excitation spectrum (UV-visible) of CdSe/ZnS core-shell quantum dots by thermal lens spectrometry // *Journal of Applied Physics*. 2010. V. 107. № 8.
 77. *Tanaka F., Furuta T., Okamoto M., Hirayama S.* Inverse correlation between efficiency of singlet oxygen production and rate constant for oxygen quenching in the S1 state of anthracene derivatives // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2004. V. 6. № 6. P. 1219.
 78. *Wurth C., Geissler D., Behnke T., Kaiser M., Resch-Genger U.* Critical review of the determination of photoluminescence quantum yields of luminescent reporters // *Anal Bioanal Chem*. 2015. V. 407. № 1. P. 59.

79. *Martins V.M., Messias D.N., Doualan J.L., Braud A., Camy P., Dantas N.O., Catunda T., Pilla V., Andrade A.A., Moncorgé R.* Thermo-optical properties of Nd³⁺ doped phosphate glass determined by thermal lens and lifetime measurements // *Journal of Luminescence*. 2015. V. 162. P. 104.
80. *Sampaio J.A., Gama S., Baesso M.L., Catunda T.* Fluorescence quantum efficiency of Er³⁺ in low silica calcium aluminate glasses determined by mode-mismatched thermal lens spectrometry // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005. V. 351. № 19-20. P. 1594.
81. *Peliçon E., Rohling J.H., Medina A.N., Bento A.C., Baesso M.L., de Souza D.F., Oliveira S.L., Sampaio J.A., Lima S.M., Nunes L.A.O., Catunda T.* Temperature dependence of fluorescence quantum efficiency of optical glasses determined by thermal lens spectrometry // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002. V. 304. № 1-3. P. 244.
82. *Poma P.Y., Kumar K.U., Vermelho M.V.D., Serivalsatit K., Roberts S.A., Kucera C.J., Ballato J., Jacobsohn L.G., Jacinto C.* Luminescence and thermal lensing characterization of singly Eu³⁺ and Tm³⁺ doped Y₂O₃ transparent ceramics // *Journal of Luminescence*. 2015. V. 161. P. 306.
83. *Georges J.* Deviations from Beer's law due to dimerization equilibria: theoretical comparison of absorbance, fluorescence and thermal lens measurements // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1995. V. 51. № 6. P. 985.
84. *Fischer M., Georges J.* Limitations arising in the study of the fluorescence quenching of rhodamine 6G by iodides using cw-laser thermal lens spectrometry // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1998. V. 54. № 1. P. 101.
85. *Bailey R.T., Bernegger S., Bicanic D., Bijnen F., Blom C., Cruickshank F., Diebold G., Fiedler M., Harren F., Hess P.*, Photoacoustic, photothermal and photochemical processes in gases: Springer Science & Business Media, 2012. p.
86. *Braslavsky S.E., Heibel G.E.* Time-resolved photothermal and photoacoustic methods applied to photoinduced processes in solution // *Chemical Reviews*. 2002. V. 92. № 6. P. 1381.
87. *Iwata K., Terazima M., Masuhara H.* Novel physical chemistry approaches in biophysical researches with advanced application of lasers: Detection and manipulation // *Biochim Biophys Acta Gen Subj*. 2018. V. 1862. № 2. P. 335.
88. *Chen H.M., Schelly Z.A.* Dependence of the dynamics of the transient thermal lens effect on the polarization of the heating laser pulse // *Chemical Physics Letters*. 1988. V. 145. № 2. P. 102.
89. *Marín E.* Characteristic dimensions for heat transfer // *Latin-American Journal of Physics Education*. 2010. V. 4.

90. *Bhattacharyya I., Kumar P., Goswami D.* Probing intermolecular interaction through thermal-lens spectroscopy // *J Phys Chem B*. 2011. V. 115. № 2. P. 262.
91. *Deus W.B., Ventura M., Silva J.R., Andrade L.H.C., Catunda T., Lima S.M.* Monitoring of the ester production by near-near infrared thermal lens spectroscopy // *Fuel*. 2019. V. 253. P. 1090.
92. *Constantino R., Lenzi G.G., Franco M.G., Lenzi E.K., Bento A.C., Astrath N.G.C., Malacarne L.C., Baesso M.L.* Thermal Lens Temperature Scanning technique for evaluation of oxidative stability and time of transesterification during biodiesel synthesis // *Fuel*. 2017. V. 202. P. 78.
93. *Ventura M., Deus W.B., Silva J.R., Andrade L.H.C., Catunda T., Lima S.M.* Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends by using the near-near-infrared thermal lens spectroscopy // *Fuel*. 2018. V. 212. P. 309.
94. *Savi E.L., Malacarne L.C., Baesso M.L., Pintro P.T.M., Croge C., Shen J., Astrath N.G.C.* Investigation into photostability of soybean oils by thermal lens spectroscopy // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2015. V. 145. P. 125.
95. *Jacinto C., Feitosa C.A.C., Mastelaro V.R., Catunda T.* Thermal properties of barium titanium borate glasses measured by thermal lens technique // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. № 32-35. P. 3577.
96. *Proskurnin M.A., Volkov D.S., Gor'kova T.A., Bendrysheva S.N., Smirnova A.P., Nedosekin D.A.* Advances in thermal lens spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. V. 70. № 3. P. 249.
97. *Martelanc M., Zibera L., Passamonti S., Franko M.* Application of high-performance liquid chromatography combined with ultra-sensitive thermal lens spectrometric detection for simultaneous biliverdin and bilirubin assessment at trace levels in human serum // *Talanta*. 2016. V. 154. P. 92.
98. *Proskurnin M.A., Osipova N.V., Kuznetsova V.V., Ivanova E.K., Abroskin A.G.* Thermal lens determination of vanadium(V) and its activators by oxidation of aniline by bromate ions // *The Analyst*. 1996. V. 121. № 4. P. 419.
99. *Georges J.* Matrix effects in thermal lens spectrometry: influence of salts, surfactants, polymers and solvent mixtures // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2008. V. 69. № 4. P. 1063.
100. *Proskurnin M.A., Chernysh V.V., Pakhomova S.V., Kononets M.Y., Sheshenev A.A.* Investigation of the reaction of copper(I) with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline at trace level by thermal lensing // *Talanta*. 2002. V. 57. № 5. P. 831.
101. *Chernysh V.V., Proskurnin M.A., Dzyabchenko A.A., Ivanova E.K.* Determination of copper

- with neocuproine by thermal-lens spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2000. V. 55. № 4. P. 338.
102. *Pakhomova S.V., Proskurnin M.A., Chernysh V.V., Kononets M.Y., Ivanova E.K.* Determination of Stability Constants of Copper(I) Chelates with 1,10-Phenanthroline by Thermal Lensing // *Journal of Analytical Chemistry*. 2001. V. 56. № 10. P. 910.
103. *Kazemi E., Dadfarnia S., Haji Shabani A.M., Abbasi A., Rashidian Vaziri M.R., Behjat A.* Iron oxide functionalized graphene oxide as an efficient sorbent for dispersive micro-solid phase extraction of sulfadiazine followed by spectrophotometric and mode-mismatched thermal lens spectrometric determination // *Talanta*. 2016. V. 147. P. 561.
104. *Ventura M., Silva J.R., Andrade L.H.C., Scorza Junior R.P., Lima S.M.* Near-near-infrared thermal lens spectroscopy to assess overtones and combination bands of sulfentrazone pesticide // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2018. V. 188. P. 32.
105. *Cedeno E., Cabrera H., Delgadillo-Lopez A.E., Delgado-Vasallo O., Mansanares A.M., Calderon A., Marin E.* High sensitivity thermal lens microscopy: Cr-VI trace detection in water // *Talanta*. 2017. V. 170. P. 260.
106. *Budasheva H., Korte D., Bratkič A., Franko M.* Determination of Fe(III) and Fe(II) in natural waters using passive DGT samplers and non-destructive BDS analysis // *Determination of Fe(III) and Fe(II) in natural waters using passive DGT samplers and non-destructive BDS analysis*. 2019. V.
107. *Han Q., Huo Y., Yang N., Yang X., Hao T.* Determination of Cobalt in Water by Thermal Lens Spectrometry with Cloud Point Extraction // *Analytical Letters*. 2015. V. 48. № 13. P. 2096.
108. *Shokoufi N., Hamdamali A.* Laser induced-thermal lens spectrometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction for trace analysis // *Anal Chim Acta*. 2010. V. 681. № 1-2. P. 56.
109. *Chouhan B., Dasgupta P.K.* Direct Photothermal Measurement of Optical Absorption in a Flow System // *Anal Chem*. 2019. V. 91. № 4. P. 2923.
110. *Mikheev I.V., Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V.* Monitoring of Aqueous Fullerene Dispersions by Thermal-Lens Spectrometry // *International Journal of Thermophysics*. 2014. V. 36. № 5-6. P. 956.
111. *Whitesides G.M.* The origins and the future of microfluidics // *Nature*. 2006. V. 442. № 7101. P. 368.
112. *Castro E.R., Manz A.* Present state of microchip electrophoresis: state of the art and routine applications // *J Chromatogr A*. 2015. V. 1382. P. 66.
113. *Moreira N.S., Chagas C.L.S., Oliveira K.A., Duarte-Junior G.F., de Souza F.R., Santhiago*

- M., Garcia C.D., Kubota L.T., Coltro W.K.T.* Fabrication of microwell plates and microfluidic devices in polyester films using a cutting printer // *Anal Chim Acta*. 2020. V. 1119. P. 1.
114. *Shi H., Nie K., Dong B., Long M., Xu H., Liu Z.* Recent progress of microfluidic reactors for biomedical applications // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 361. P. 635.
115. *Yamauchi M., Tokeshi M., Yamaguchi J., Fukuzawa T., Hattori A., Hibara A., Kitamori T.* Miniaturized thermal lens and fluorescence detection system for microchemical chips // *J Chromatogr A*. 2006. V. 1106. № 1-2. P. 89.
116. *Sato K., Hibara A., Tokeshi M., Hisamoto H., Kitamori T.* Microchip-based chemical and biochemical analysis systems // *Adv Drug Deliv Rev*. 2003. V. 55. № 3. P. 379.
117. *Tanaka Y., Slyadnev M.N., Hibara A., Tokeshi M., Kitamori T.* Non-contact photothermal control of enzyme reactions on a microchip by using a compact diode laser // *J Chromatogr A*. 2000. V. 894. № 1-2. P. 45.
118. *Yamaoka S., Kataoka Y., Kazama Y., Fujii Y., Hibara A.* Efficient thermal lens nanoparticle detection in a flow-focusing microfluidic device // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. V. 228. P. 581.
119. *Goto M., Sato K., Murakami A., Tokeshi M., Kitamori T.* Development of a microchip-based bioassay system using cultured cells // *Anal Chem*. 2005. V. 77. № 7. P. 2125.
120. *Hartings M.R., Castro N.J., Gill K., Ahmed Z.* A photonic pH sensor based on photothermal spectroscopy // *Sens Actuators B Chem*. 2019. V. 301. P. 127076.
121. *Watanabe Y.N., Lima Á.M.V.* Effects of paraffin chain size on the oil outflow investigated by a combination of thermal lens and laser-induced fluorescence spectrometries // *Fuel*. 2015. V. 160. P. 568.
122. *Jiménez Pérez J.L., Rangel Vargas E., Gutiérrez Fuentes R., Cruz-Orea A., Bautista de León H.* Thermal diffusivity study of cheese fats by thermal lens detection // *The European Physical Journal Special Topics*. 2008. V. 153. № 1. P. 511.
123. *Gaiduk A., Yorulmaz M., Ruijgrok P.V., Orrit M.* Room-temperature detection of a single molecule's absorption by photothermal contrast // *Science*. 2010. V. 330. № 6002. P. 353.
124. *Jiménez-Pérez J.L., Pincel P.V., Cruz-Orea A., Correa-Pacheco Z.N.* Thermal characterization of a liquid resin for 3D printing using photothermal techniques // *Applied Physics A*. 2016. V. 122. № 5. P. 556.
125. *Savi E.L., Herculano L.S., Lukasiewicz G.V.B., Regatieri H.R., Torquato A.S., Malacarne L.C., Astrath N.G.C.* Assessing thermal and optical properties of biodiesel by thermal lens spectrometry: Theoretical and experimental aspects // *Fuel*. 2018. V. 217. P. 404.
126. *Mawatari K., Kitamori T., Sawada T.* Individual detection of single-nanometer-sized

- particles in liquid by photothermal microscope // *Anal Chem.* 1998. V. 70. № 23. P. 5037.
127. *Tokeshi M., Uchida M., Hibara A., Sawada T., Kitamori T.* Determination of subyoctomole amounts of nonfluorescent molecules using a thermal lens microscope: subsingle-molecule determination // *Anal Chem.* 2001. V. 73. № 9. P. 2112.
128. *Mawatari K., Tokeshi M., Kitamori T.* Quantitative detection and fixation of single and multiple gold nanoparticles on a microfluidic chip by thermal lens microscope // *Anal Sci.* 2006. V. 22. № 5. P. 781.
129. *Adler D.C., Huang S.W., Huber R., Fujimoto J.G.* Photothermal detection of gold nanoparticles using phase-sensitive optical coherence tomography // *Opt Express.* 2008. V. 16. № 7. P. 4376.
130. *Kulzer F., Laurens N., Besser J., Schmidt T., Orrit M., Spaink H.P.* Photothermal detection of individual gold nanoparticles: perspectives for high-throughput screening // *Chemphyschem.* 2008. V. 9. № 12. P. 1761.
131. *Brusnichkin A.V., Nedosekin D.A., Proskurnin M.A., Zharov V.P.* Photothermal lens detection of gold nanoparticles: theory and experiments // *Appl Spectrosc.* 2007. V. 61. № 11. P. 1191.
132. *Dwivedi Y., Rai S.B.* Spectroscopic study of overtone and combination bands in aliphatic aldehydes // *Vibrational Spectroscopy.* 2009. V. 49. № 2. P. 278.
133. *Amador-Hernandez J., Fernandez-Romero J.M., Luque de Castro M.D.* Near infrared thermal lens spectrometry for the real-time monitoring of supercritical fluid extraction // *Talanta.* 1999. V. 49. № 4. P. 813.
134. *Grishko V.I., Tran C.D., Duley W.W.* Enhancement of the thermal lens signal induced by sample matrix absorption of the probe laser beam // *Appl Opt.* 2002. V. 41. № 27. P. 5814.
135. *Vieira F.S., Pasquini C.* Determination of the oxidative stability of biodiesel using near infrared emission spectroscopy // *Fuel.* 2014. V. 117. P. 1004.
136. *McMurdy J., Jay G., Suner S., Crawford G.* Photonics-based in vivo total hemoglobin monitoring and clinical relevance // *J Biophotonics.* 2009. V. 2. № 5. P. 277.
137. *Upstone S.L.,* Ultraviolet/Visible Light Absorption Spectrophotometry in Clinical Chemistry Update based on the original article by Stephen L. Upstone, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, © 2000, John Wiley & Sons, Ltd / *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / Ed., 2013.
138. *Nagel R.L.,* Hemoglobin disorders: molecular methods and protocols: Springer Science & Business Media, 2008. p.
139. *Baudelet M.,* Laser spectroscopy for sensing: Fundamentals, techniques and applications: Elsevier, 2014. p.

140. *Galanzha E.I., Zharov V.P.* Photoacoustic flow cytometry // *Methods*. 2012. V. 57. № 3. P. 280.
141. *Tokeshi M., Yamaguchi J., Hattori A., Kitamori T.* Thermal lens micro optical systems // *Anal Chem*. 2005. V. 77. № 2. P. 626.
142. *Nedosekin D.A., Galanzha E.I., Ayyadevara S., Shmookler Reis R.J., Zharov V.P.* Photothermal confocal spectromicroscopy of multiple cellular chromophores and fluorophores // *Biophys J*. 2012. V. 102. № 3. P. 672.
143. *Brusnichkin A.V., Nedosekin D.A., Galanzha E.I., Vladimirov Y.A., Shevtsova E.F., Proskurnin M.A., Zharov V.P.* Ultrasensitive label-free photothermal imaging, spectral identification, and quantification of cytochrome c in mitochondria, live cells, and solutions // *J Biophotonics*. 2010. V. 3. № 12. P. 791.
144. *Galanzha E.I., Kim J.W., Zharov V.P.* Nanotechnology-based molecular photoacoustic and photothermal flow cytometry platform for in-vivo detection and killing of circulating cancer stem cells // *J Biophotonics*. 2009. V. 2. № 12. P. 725.
145. *Vidovic L., Milanic M., Majaron B.* Objective characterization of bruise evolution using photothermal depth profiling and Monte Carlo modeling // *J Biomed Opt*. 2015. V. 20. № 1. P. 017001.
146. *Zharov V.P.* Ultrasharp nonlinear photothermal and photoacoustic resonances and holes beyond the spectral limit // *Nat Photonics*. 2011. V. 5. № 2. P. 110.
147. *Milanic M., Sersa I., Majaron B.* A spectrally composite reconstruction approach for improved resolution of pulsed photothermal temperature profiling in water-based samples // *Phys Med Biol*. 2009. V. 54. № 9. P. 2829.
148. *Kyoo Park B., Yi N., Park J., Choi T.Y., Young Lee J., Busnaina A., Kim D.* Thermal conductivity of bovine serum albumin: A tool to probe denaturation of protein // *Applied Physics Letters*. 2011. V. 99. № 16.
149. *Lervik A., Bresme F., Kjelstrup S., Bedeaux D., Miguel Rubi J.* Heat transfer in protein-water interfaces // *Phys Chem Chem Phys*. 2010. V. 12. № 7. P. 1610.
150. *Duong H.M., Papavassiliou D.V., Mullen K.J., Wardle B.L., Maruyama S.* A numerical study on the effective thermal conductivity of biological fluids containing single-walled carbon nanotubes // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2009. V. 52. № 23-24. P. 5591.
151. *Passamonti S., Terdoslavich M., Margon A., Cocolo A., Medic N., Micali F., Decorti G., Franko M.* Uptake of bilirubin into HepG2 cells assayed by thermal lens spectroscopy. Function of bilitranslocase // *FEBS J*. 2005. V. 272. № 21. P. 5522.
152. *Zibera L., Martelanc M., Franko M., Passamonti S.* Bilirubin is an Endogenous Antioxidant in Human Vascular Endothelial Cells // *Sci Rep*. 2016. V. 6. № 1. P. 29240.

153. *Martelanc M., Zibera L., Passamonti S., Franko M.* Direct determination of free bilirubin in serum at sub-nanomolar levels // *Anal Chim Acta*. 2014. V. 809. P. 174.
154. *Dias D.T., Nuglish L.E.R., Sehn E., Baesso M.L., Medina A.N., France A.C.B.J.J.P.I.* Human nail thermal diffusivity obtained using the open photoacoustic cell technique // 2005. V. 125. P. 657.
155. *Tishchenko K., Muratova M., Volkov D., Filichkina V., Nedosekin D., Zharov V., Proskurnin M.* Multi-wavelength thermal-lens spectrometry for high-accuracy measurements of absorptivities and quantum yields of photodegradation of a hemoprotein–lipid complex // *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. V. 10. № 6. P. 781.
156. *Margon A., Terdoslavich M., Cocolo A., Decorti G., Passamonti S., France M.F.J.J.P.I.* Determination of bilirubin by thermal lens spectrometry and studies of its transport into hepatic cells // 2005. V. 125. P. 717.
157. *Galimova V.R., Liu M., Franko M., Volkov D.S., Hibara A., Proskurnin M.A.* Hemichrome Determination by Thermal Lensing with Polyethylene Glycols for Signal Enhancement in Aqueous Solutions // *Analytical Letters*. 2018. V. 51. № 11. P. 1743.
158. *Liu M., Malovrh S., Franko M.* Microfluidic flow-injection thermal-lens microscopy for high-throughput and sensitive analysis of sub- μ L samples // *Anal Methods*. 2016. V. 8. P. 5053.
159. *Solimini D.* Accuracy and sensitivity of the thermal lens method for measuring absorption // *Appl Opt*. 1966. V. 5. № 12. P. 1931.
160. *Liu M., Franko M.* Progress in thermal lens spectrometry and its applications in microscale analytical devices // *Crit Rev Anal Chem*. 2014. V. 44. № 4. P. 328.
161. *Mohebbifar M.R.* Study of the effect of temperature on thermophysical properties of ethyl myristate by dual-beam thermal lens technique // *Optik*. 2021. V. 247.
162. *Francis F., Anila E.I., Joseph S.A.* Dependence of thermal diffusivity on nanoparticle shape deduced through thermal lens technique taking ZnO nanoparticles and nanorods as inclusions in homogeneous dye solution // *Optik*. 2020. V. 219.
163. *Cruz R.A., Filadelpho M.C., Castro M.P., Andrade A.A., Souza C.M., Catunda T.* Very low optical absorptions and analyte concentrations in water measured by Optimized Thermal Lens Spectrometry // *Talanta*. 2011. V. 85. № 2. P. 850.
164. *Liu M., Novak U., Plazl I., Franko M.* Optimization of a Thermal Lens Microscope for Detection in a Microfluidic Chip // *International Journal of Thermophysics*. 2013. V. 35. № 11. P. 2011.
165. *Hannachi R.* Photothermal lens spectrometry: Experimental optimization and direct quantification of permanganate in water // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. V. 333.

166. *Nossir N., Dalil-Essakali L., Belafhal A.* Analytical study of flat-topped beam characterization using the thermal lens method in sample liquids // *Optik*. 2018. V. 166. P. 323.
167. *Ivshukov D.A., Mikheev I.V., Volkov D.S., Korotkov A.S., Proskurnin M.A.* Two-Laser Thermal Lens Spectrometry with Signal Back-Synchronization // *Journal of Analytical Chemistry*. 2018. V. 73. № 5. P. 407.
168. *de Araujo M.A., Silva R., de Lima E., Pereira D.P., de Oliveira P.C.* Measurement of Gaussian laser beam radius using the knife-edge technique: improvement on data analysis // *Appl. Opt.* 2009. V. 48. № 2. P. 393.
169. *Skinner D.R., Witcher R.E.* Measurement of the radius of a high-power laser beam near the focus of a lens // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1972. V. 5. № 3. P. 237.
170. *Khosrofian J.M., Garetz B.A.* Measurement of a Gaussian laser beam diameter through the direct inversion of knife-edge data // *Appl. Opt.* 1983. V. 22. № 21. P. 3406.
171. *Usoltseva L.O., Volkov D.S., Karpushkin E.A., Korobov M.V., Proskurnin M.A., B Gels,* 2021.
172. *Bialkowski S.E., Astrath N.G.C., Proskurnin M.A.,* *Photothermal Spectroscopy Methods:* Wiley, 2019. 512 p.
173. *Franko M., Goljat L., Liu M., Budasheva H., Zorz Furlan M., Korte D.* Recent Progress and Applications of Thermal Lens Spectrometry and Photothermal Beam Deflection Techniques in Environmental Sensing // *Sensors (Basel)*. 2023. V. 23. № 1. P. 472.
174. *Shen J., Lowe R.D., Snook R.D.* A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry // *Chemical Physics*. 1992. V. 165. № 2-3. P. 385.
175. *Jun Shen R.D.L., Richard D. Snook* A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry // *Chemical Physics*. 1992. V. 165. P. 385.
176. *Ventura M., Simionatto E., Andrade L.H.C., Simionatto E.L., Riva D., Lima S.M.* The use of thermal lens spectroscopy to assess oil–biodiesel blends // *Fuel*. 2013. V. 103. P. 506.
177. *Kononets M.Y., Proskurnin M.A., Bendrysheva S.N., Chernysh V.V.* Investigation of adsorption of nanogram quantities of iron(II) tris-(1,10-phenanthroline) on glasses and silica by thermal lens spectrometry // *Talanta*. 2001. V. 53. № 6. P. 1221.
178. *Nadine Arnaud J.G.* On the analytical use of the Soret-enhanced thermal lens signal in aqueous solutions // *Analytica Chimica Acta* 2001. V. 445. P. 239.
179. *Malacarne L.C., Astrath N.G., Medina A.N., Herculano L.S., Baesso M.L., Pedreira P.R., Shen J., Wen Q., Michaelian K.H., Fairbridge C.* Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating // *Opt. Express*. 2011. V. 19. № 5. P. 4047.
180. *Martín-Biosca Y., Medina-Hernández M.J., García-Alvarez-Coque M.C., Ramis-Ramos G.*

- Effect of the nature of the solvent on the limit of detection in thermal lens spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 1994. V. 296. № 3. P. 285.
181. *Cabrera H., Goljat L., Korte D., Marin E., Franko M.* A multi-thermal-lens approach to evaluation of multi-pass probe beam configuration in thermal lens spectrometry // *Anal Chim Acta*. 2020. V. 1100. P. 182.
 182. *Saavedra R., Soto C., Gómez R., Muñoz A.* Determination of lead(II) by thermal lens spectroscopy (TLS) using 2-(2'-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) as chromophore reagent // *Microchemical Journal*. 2013. V. 110. P. 308.
 183. *Proskurnin M.A., Usoltseva L.O., Volkov D.S., Nedosekin D.A., Korobov M.V., Zharov V.P.* Photothermal and Heat-Transfer Properties of Aqueous Detonation Nanodiamonds by Photothermal Microscopy and Transient Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2021. V. 125. № 14. P. 7808.
 184. *Georges J.* A single and simple mathematical expression of the signal for cw-laser thermal lens spectrometry // *Talanta*. 1994. V. 41. № 12. P. 2015.
 185. *Augustine A.K., Mathew S., Girijavallabhan C.P., Radhakrishnan P., Nampoore V.P.N., Kailasnath M.* Size dependent variation of thermal diffusivity of CdSe nanoparticles based nanofluid using laser induced mode-matched thermal lens technique // *Journal of Optics*. 2014. V. 44. № 1. P. 85.
 186. *Cheremisinoff N.P.*, 3 - *Cake Filtration and Filter Media Filtration / Liquid Filtration (Second Edition)* / Ed. Cheremisinoff N.P. Woburn: Butterworth-Heinemann, 1998. 59 p.
 187. *Cheremisinoff N.P.*, 1 - *An Introduction to Liquid Filtration / Liquid Filtration (Second Edition)* / Ed. Cheremisinoff N.P. Woburn: Butterworth-Heinemann, 1998. 1 p.
 188. *Li X., Ding X., Bian C., Wu S., Chen M., Wang W., Wang J., Cheng L.* Hydrophobic drug adsorption loss to syringe filters from a perspective of drug delivery // *J Pharmacol Toxicol Methods*. 2019. V. 95. P. 79.
 189. *Raj V., Jithin J., Swapna M.S., Sankararaman S.* Effect of duty cycle on photothermal phenomenon—A thermal lens study // *Optik*. 2019. V. 186. P. 187.
 190. *Rusconi R., Isa L., Piazza R.* Thermal-lensing measurement of particle thermophoresis in aqueous dispersions // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2004. V. 21. № 3. P. 605.
 191. *Vijesh K.R., Sony U., Ramya M., Mathew S., Nampoore V.P.N., Thomas S.* Concentration dependent variation of thermal diffusivity in highly fluorescent carbon dots using dual beam thermal lens technique // *International Journal of Thermal Sciences*. 2018. V. 126. P. 137.
 192. *Jiménez Pérez J.L., Gutierrez Fuentes R., Sanchez Ramirez J.F., Cruz-Orea A.* Study of gold nanoparticles effect on thermal diffusivity of nanofluids based on various solvents by using thermal lens spectroscopy // *The European Physical Journal Special Topics*. 2008. V. 153.

№ 1. P. 159.

193. *Khabibullin V.R., Usoltseva L.O., Mikheev I.V., Proskurnin M.A.*, в *Nanomaterials*, 2023.
194. *Sánchez-Calderón I., Merillas B., Bernardo V., Rodríguez-Pérez M.Á.* Methodology for measuring the thermal conductivity of insulating samples with small dimensions by heat flow meter technique // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022. V. 147. № 22. P. 12523.
195. *Yüksel N.*, The Review of Some Commonly Used Methods and Techniques to Measure the Thermal Conductivity of Insulation Materials / *Insulation Materials in Context of Sustainability* / Ed. Amjad A., Asaad A. Rijeka: IntechOpen, 2016. Ch. 6 p.
196. *Thomas L., John J., Kumar B.R., George N.A., Kurian A.* Thermal Diffusivity of Gold Nanoparticle Reduced by Polyvinyl Alcohol Using Dual Beam Thermal Lens Technique // *Materials Today: Proceedings*. 2015. V. 2. № 3. P. 1017.
197. *Liu M., Ding C., Wang J.* Modeling of thermal conductivity of nanofluids considering aggregation and interfacial thermal resistance // *RSC Advances*. 2016. V. 6. № 5. P. 3571.
198. *John J., Mathew R.M., Rejeena I., Jayakrishnan R., Mathew S., Thomas V., Mujeeb A.* Nonlinear optical limiting and dual beam mode matched thermal lensing of nano fluids containing green synthesized copper nanoparticles // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. V. 279. P. 63.
199. *Lopes C.S., Lenart V.M., Turchiello R.F., Gómez S.L.* Determination of the Thermal Diffusivity of Plasmonic Nanofluids Containing PVP-Coated Ag Nanoparticles Using Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Technique // *Advances in Condensed Matter Physics*. 2018. V. 2018. P. 1.
200. *Shahriari E., Yunus W.M.M., Zamiri R.* The effect of nanoparticle size on thermal diffusivity of gold nano-fluid measured using thermal lens technique // *Journal of the European Optical Society: Rapid Publications*. 2013. V. 8.
201. *Shahriari E., Varnamkhasti M.G., Zamiri R.* Characterization of thermal diffusivity and optical properties of Ag nanoparticles // *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. 2015. V. 126. № 19. P. 2104.
202. *Sanchez-Ramirez J.F., Jimenez Perez J.L., Cruz Orea A., Gutierrez Fuentes R., Bautista-Hernandez A., Pal U.* Thermal diffusivity of nanofluids containing Au/Pd bimetallic nanoparticles of different compositions // *J Nanosci Nanotechnol*. 2006. V. 6. № 3. P. 685.
203. *Gutierrez Fuentes R., Pescador Rojas J.A., Jiménez-Pérez J.L., Sanchez Ramirez J.F., Cruz-Orea A., Mendoza-Alvarez J.G.* Study of thermal diffusivity of nanofluids with bimetallic nanoparticles with Au(core)/Ag(shell) structure // *Applied Surface Science*. 2008. V. 255. № 3. P. 781.

204. *Ramya M., Nideep T.K., Nampoore V.P.N., Kailasnath M.* Particle size and concentration effect on thermal diffusivity of water-based ZnO nanofluid using the dual-beam thermal lens technique // *Applied Physics B*. 2019. V. 125. № 9. P. 181.
205. *Gupta M., Singh V., Kumar R., Said Z.* A review on thermophysical properties of nanofluids and heat transfer applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 74. P. 638.
206. *Sindhu Swapna M.N., Raj V., Cabrera H., Sankararaman S.I.* Thermal Lensing of Multi-walled Carbon Nanotube Solutions as Heat Transfer Nanofluids // *ACS Applied Nano Materials*. 2021. V. 4. № 4. P. 3416.
207. *Khabibullin V.R., Usoltseva L.O., Galkina P.A., Galimova V.R., Volkov D.S., Mikheev I.V., Proskurnin M.A.* Measurement Precision and Thermal and Absorption Properties of Nanostructures in Aqueous Solutions by Transient and Steady-State Thermal-Lens Spectrometry // *Physchem*. 2023. V. 3. № 1. P. 156.
208. *Mikheev I.V., Usoltseva L.O., Ivshukov D.A., Volkov D.S., Korobov M.V., Proskurnin M.A.* Approach to the Assessment of Size-Dependent Thermal Properties of Disperse Solutions: Time-Resolved Photothermal Lensing of Aqueous Pristine Fullerenes C60 and C70 // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. № 49. P. 28270.
209. *Belioka M.-P., Achilias D.S.*, в *Sustainability*, 2023.
210. *Lopez-Munoz G.A., Pescador-Rojas J.A., Ortega-Lopez J., Salazar J.S., Balderas-Lopez J.A.* Thermal diffusivity measurement of spherical gold nanofluids of different sizes/concentrations // *Nanoscale Res Lett*. 2012. V. 7. № 1. P. 423.
211. *Yang Y.* Thermal lens spectrometry based on single-laser/dual-beam configuration // *Analytical Chemistry*. 2002. V. 56. № 13. P. 2336.
212. *Dobek K.* Thermal lensing: outside of the lasing medium // *Applied Physics B*. 2022. V. 128. № 2. P. 18.
213. *Riviere D., Selva B., Chraïbi H., Delabre U., Delville J.P.* Convection flows driven by laser heating of a liquid layer // *Phys Rev E*. 2016. V. 93. № 2. P. 023112.
214. *Khabibullin V.R., Chetyrkina M.R., Obydennyi S.I., Maksimov S.V., Stepanov G.V., Shtykov S.N.*, в *International Journal of Molecular Sciences*, 2023.
215. *Khabibullin V.R., Ratova D.-M.V., Stolbov D.N., Mikheev I.V., Proskurnin M.A.*, в *Nanomaterials*, 2023.
216. *Kumar Goyal R., Eswaramoorthy Muthusamy* Thermo-physical properties of heat storage material required for effective heat storage and heat transfer enhancement techniques for the solar cooking applications // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2023. V. 56. P. 103078.

217. *Angayarkanni S.A., Philip J.* Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments // *Adv Colloid Interface Sci.* 2015. V. 225. P. 146.
218. *Gonçalves I., Souza R., Coutinho G., Miranda J., Moita A., Pereira J.E., Moreira A., Lima R., B* Applied Sciences, 2021.
219. *Zamiri R., Azmi B.Z., Shahril Husin M., Zamiri G., Ahangar H.A., Rizwan Z.* Thermal diffusivity measurement of copper nanofluid using pulsed laser thermal lens technique // *J Eur Opt Soc - Rapid publications; Vol 7 (2012).* 2012. V.
220. *Herrera-Aquino R., Jiménez-Pérez J.L., Altamirano-Juárez D.C., López-Gamboa G., Correa-Pacheco Z.N., Carbajal-Valdéz R.* Green Synthesis of Silver Nanoparticles Contained in Centrifuged Citrus Oil and Their Thermal Diffusivity Study by Using Thermal Lens Technique // *International Journal of Thermophysics.* 2018. V. 40. № 1. P. 3.
221. *Netzahual-Lopantzi Á., Sánchez-Ramírez J.F., Jiménez-Pérez J.L., Cornejo-Monroy D., López-Gamboa G., Correa-Pacheco Z.N.* Study of the thermal diffusivity of nanofluids containing SiO₂ decorated with Au nanoparticles by thermal lens spectroscopy // *Applied Physics A.* 2019. V. 125. № 9. P. 588.
222. *de Freitas Cabral A.J., Furtado C.A., Fantini C., Alcantara Jr P.* Thermal Diffusivity of Multi-Walled Carbon Nanotubes Dispersed in Oleic Acid // *Journal of Nano Research.* 2012. V. 21. P. 125.
223. *Das P.K.* A review based on the effect and mechanism of thermal conductivity of normal nanofluids and hybrid nanofluids // *Journal of Molecular Liquids.* 2017. V. 240. P. 420.
224. *Shahriari E., Moradi M., Raeisi M.* An experimental study of thermal diffusivity of Au nanoparticles: effects of concentration particle size // *Journal of Theoretical and Applied Physics.* 2016. V. 10. № 4. P. 259.
225. *Zamiri R., Zakaria A., Shahriari E., Mat Yunus W.M., Naghavi K., Saion E., Mahdi M.A., Husin M.* Dependence of thermal diffusivity on particle size in Au nano-fluid // *Optoelectron Adv Mater Rapid Commun.* 2010. V. 4. P. 1551.
226. *Pradeep Kumar V., Radhakrishnan P., Mujeeb A., B Singh K., Gupta A.K., Khare S., Dixit N., Pant K.* (Eds.) *ICOL-2019*, Springer Singapore, Singapore, 2021, pp. 841.
227. *Cabrera H., Mendoza D., Benítez J.L., Bautista Flores C., Alvarado S., Marín E.* Thermal diffusivity of few-layers graphene measured by an all-optical method // *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2015. V. 48. № 46. P. 465501.
228. *Balandin A.A.* Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials // *Nat Mater.* 2011. V. 10. № 8. P. 569.
229. *Chen J., Li L.* Thermal Conductivity of Graphene Oxide: A Molecular Dynamics Study // *JETP Letters.* 2020. V. 112. № 2. P. 117.

230. *Leal N.N.S., Brandão-Silva A.C., Fantini C., Hickmann J.M., Fonseca E.J.S., Alencar M.A.R.C.* Thermo-optical response of colloidal metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes // *Optics & Laser Technology*. 2019. V. 116. P. 315.
231. *Esfahani M.R., Languri E.M., Nunna M.R.* Effect of particle size and viscosity on thermal conductivity enhancement of graphene oxide nanofluid // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2016. V. 76. P. 308.
232. *Hajjar Z., Rashidi A.m., Ghozatloo A.* Enhanced thermal conductivities of graphene oxide nanofluids // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2014. V. 57. P. 128.
233. *Mei X., Sha X., Jing D., Ma L.*, в *Appl Sci*, 2022.
234. *Maldovan M.* Sound and heat revolutions in phononics // *Nature*. 2013. V. 503. № 7475. P. 209.
235. *Li A., Zhang C., Zhang Y.-F.*, в *Polymers*, 2017.
236. *Joseph M., Anugop B., Vijesh K.R., Balan V., Nampoore V.P.N., Kailasnath M.* Morphology and concentration-dependent thermal diffusivity of biofunctionalized zinc oxide nanostructures using dual-beam thermal lens technique // *Materials Letters*. 2022. V. 323. P. 132599.
237. *Sánchez Ramírez J.F., Arvizu Amador S.F., Jiménez Pérez J.L., Bautista Hernández A., Delgado Macuil R.J., Díaz Reyes J., Chigo Anota E.* Decreased thermal diffusivity in fluids containing InP nanocrystals // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. V. 120. № 3. P. 1563.
238. *Gallegos-Perez W.R., Reynosa-Martinez A.C., Soto-Ortiz C., Angelica Alvarez-Lemus M., Barroso-Flores J., Garcia Montalvo V., Lopez-Honorato E.* Effect of UV radiation on the structure of graphene oxide in water and its impact on cytotoxicity and As(III) adsorption // *Chemosphere*. 2020. V. 249. P. 126160.
239. *Konkena B., Vasudevan S.* Engineering a Water-Dispersible, Conducting, Photoreduced Graphene Oxide // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. V. 119. № 11. P. 6356.
240. *Huang L., Liu Y., Ji L.-C., Xie Y.-Q., Wang T., Shi W.-Z.* Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide // *Carbon*. 2011. V. 49. № 7. P. 2431.
241. *de Lima B.S., Bernardi M.I.B., Mastelaro V.R.* Wavelength effect of ns-pulsed radiation on the reduction of graphene oxide // *Applied Surface Science*. 2020. V. 506. P. 144808.
242. *Bai H., Jiang W., Kotchey G.P., Saidi W.A., Bythell B.J., Jarvis J.M., Marshall A.G., Robinson R.A., Star A.* Insight into the Mechanism of Graphene Oxide Degradation via the Photo-Fenton Reaction // *J Phys Chem C Nanomater Interfaces*. 2014. V. 118. № 19. P. 10519.
243. *Chen J., Li L.* Effect of oxidation degree on the thermal properties of graphene oxide //

- Journal of Materials Research and Technology. 2020. V. 9. № 6. P. 13740.
244. *Yahya M., Nural Y., Seferoğlu Z.* Recent advances in the nonlinear optical (NLO) properties of phthalocyanines: A review // *Dyes and Pigments*. 2022. V. 198. P. 109960.
 245. *Kuzmina E.A., Dubinina T.V., Vasilevsky P.N., Saveliev M.S., Gerasimenko A.Y., Borisova N.E., Tomilova L.G.* Novel octabromo-substituted lanthanide(III) phthalocyanines – Prospective compounds for nonlinear optics // *Dyes and Pigments*. 2021. V. 185. P. 108871.
 246. *Timoumi A., Dastan D., Jamoussi B., Essalah K., Alsalmi O.H., Bouguila N., Abassi H., Chakroun R., Shi Z., Tǎlu Ş.,* *B Molecules*, 2022.
 247. *Zouaghi M.O., Arfaoui Y., Champagne B.* Density functional theory investigation of the electronic and optical properties of metallo-phthalocyanine derivatives // *Optical Materials*. 2021. V. 120. P. 111315.
 248. *Dubinina T.V., Paramonova K.V., Trashin S.A., Borisova N.E., Tomilova L.G., Zefirov N.S.* Novel near-IR absorbing phenyl-substituted phthalocyanine complexes of lanthanide(III): synthesis and spectral and electrochemical properties // *Dalton Trans*. 2014. V. 43. № 7. P. 2799.
 249. *Gvozdev D.A., Maksimov E.G., Paschenko V.Z.* Photobleaching of Phthalocyanine Molecules within a Complex with Colloidal Quantum Dots // *Moscow University Biological Sciences Bulletin*. 2020. V. 75. № 1. P. 7.
 250. *Jiménez Pérez J.L., Sanchez Ramírez J.F., Cruz Orea A., Gutiérrez Fuentes R., Cornejo-Monroy D., López-Muñoz G.A.* Heat Transfer Enhanced in Water Containing TiO₂ Nanospheres // *Journal of Nano Research*. 2010. V. 9. P. 55.
 251. *Lopez-Bueno C., Suarez-Rodriguez M., Amigo A., Rivadulla F.* Hydrophobic solvation increases thermal conductivity of water // *Phys Chem Chem Phys*. 2020. V. 22. № 37. P. 21094.
 252. *Kawazumi H., Kaieda T., Inoue T., Ogawa T.* Development of an interfacial thermal lens technique: monitoring the dissolving process of amphiphilic molecules at the hexane–water interface // *Chemical Physics Letters*. 1998. V. 282. № 2. P. 159.
 253. *Arnaud N., Georges J.* Cw-laser thermal lens spectrometry in binary mixtures of water and organic solvents: composition dependence of the steady-state and time-resolved signals // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2004. V. 60. № 8-9. P. 1817.
 254. *Arnaud N., Georges J.* Investigation of the thermal lens effect in water-ethanol mixtures: composition dependence of the refractive index gradient, the enhancement factor and the Soret effect // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2001. V. 57. № 6. P. 1295.
 255. *Zhirkov A.A., Bendrysheva S.N., Proskurnin M.A., Ragozina N.Y., Zuev B.K.* The effect of electrolytes on the sensitivity of the thermal-lens determination in aqueous solutions //

Moscow University Chemistry Bulletin. 2009. V. 64. № 2. P. 87.

256. *J. Georges T.P.* Influence of the Soret effect on the analytical signal in cw-laser thermal lens spectrometry of micellar solutions // *Analytica Chimica Acta*. 1999. V. 386. P. 287.
257. *N. Arnaud J.G.* Thermal lens spectrometry in aqueous solutions of Brij 35: Investigation of micelle effects on the time-resolved and steady-state signals // *Spectrochimica Acta Part A*. 2001. V. 57. P. 1085.
258. *Franko M., Tran C.D.* Thermal lens effect in electrolyte and surfactant media // *The Journal of Physical Chemistry*. 2002. V. 95. № 17. P. 6688.
259. *Colcombe S.M., Lowe R.D., Snook R.D.* Thermal lens investigation of the temperature dependence of the refractive index of aqueous electrolyte solutions // *Analytica Chimica Acta*. 1997. V. 356. № 2-3. P. 277.
260. *Zhirkov A.A., Nikiforov A.A., Tsar'kov D.S., Volkov D.S., Proskurnin M.A., Zuev B.K.* Effect of electrolytes on the sensitivity of the thermal lens determination // *Journal of Analytical Chemistry*. 2012. V. 67. № 3. P. 290.
261. *Abbasgholi-Na B., Nokhbeh S.R., Aldaghri O.A., Ibnaouf K.H., Madkhali N., Cabrera H.*, *B Polymers*, 2022.
262. *Ruzzi V., Buzzaccaro S., Piazza R.*, *B Polymers*, 2023.
263. *Colcombe S.M., Snook R.D.* Thermal lens investigation of the temperature dependence of the refractive index of organo-aqueous solutions // *Analytica Chimica Acta*. 1999. V. 390. № 1-3. P. 155.
264. *Rodriguez L.G., Iza P., Paz J.L.* Study of dependence between thermal diffusivity and sample concentration measured by means of frequency-resolved thermal lens experiment // *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*. 2016. V. 25. № 02. P. 1650022.
265. *Mohebbifar M.R.* Investigation of thermal lens performance of rhodamine 6G and rhodamine B at different concentration using pump/probe laser thermal lens spectroscopy // *Optik*. 2021. V. 242.
266. *Leulescu M., Rotaru A., Pălărie I., Moanță A., Cioateră N., Popescu M., Morîntale E., Bubulică M.V., Florian G., Hărăbor A., Rotaru P.* Tartrazine: physical, thermal and biophysical properties of the most widely employed synthetic yellow food-colouring azo dye // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. V. 134. № 1. P. 209.
267. *Rauf M.A., Hisaindee S., Graham J.P., Nawaz M.* Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Cu(II)-phthalocyanine and DFT calculations // *Journal of Molecular Liquids*. 2012. V. 168. P. 102.
268. *Lebedeva N.S., Petrova O.V., Vyugin A.I., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P.* Peculiarities of solvation interaction of water-soluble metallophthalocyanines with ethanol //

- Thermochimica Acta. 2004. V. 417. № 1. P. 127.
269. *Slota R., Dyrda G.* UV photostability of metal phthalocyanines in organic solvents // *Inorg Chem.* 2003. V. 42. № 18. P. 5743.
270. *Voronina A.A., Filippova A.A., Znoiko S.A., Vashurin A.S., Maizlish V.E.* Effect of the solvation properties of the solvent on the formation of associated structures of water-soluble Co(II) phthalocyanines // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2015. V. 60. № 11. P. 1407.
271. *Vashurin A., Filippova A., Znoyko S., Voronina A., Lefedova O., Kuzmin I., Maizlish V., Koifman O.* A new water-soluble sulfonated cobalt(II) phthalocyanines: Synthesis, spectral, coordination and catalytic properties // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines.* 2015. V. 19. № 08. P. 983.
272. *Kuznetsova N.A., Kaliya O.L.* Oxidative photobleaching of phthalocyanines in solution // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines.* 2012. V. 16. № 07n08. P. 705.
273. *Kurian A., Bindhu C.V., Nampoore V.P.N.* Kinetic Studies of Chemical Reaction using Laser Induced Thermal Lens Technique // *Journal of Optics.* 2015. V. 37. № 2. P. 43.
274. *Pedreira P.R.B., Hirsch L.R., Pereira J.R.D., Medina A.N., Bento A.C., Baesso M.L., Rollemberg M.C., Franko M., Shen J.* Real-time quantitative investigation of photochemical reaction using thermal lens measurements: Theory and experiment // *Journal of Applied Physics.* 2006. V. 100. № 4. P. 044906.