

# СОДЕРЖАНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Предисловие редактора перевода</b> .....                                     | <b>12</b> |
| <b>Глава 1. Введение в оптическую спектроскопию</b> .....                       | <b>13</b> |
| 1.1. Общие сведения.....  | 13        |
| 1.2. История оптической спектроскопии.....                                      | 17        |
| 1.3. Дополнительная литература.....   | 22        |
| <b>Глава 2. Основные принципы</b> .....   | <b>24</b> |
| 2.1. Природа света.....   | 24        |
| 2.2. Электромагнитное излучение.....  | 25        |
| 2.3. Взаимодействие света и материи.....  | 28        |
| 2.3.1. Фундаментальные принципы оптической спектроскопии.<br>Атом водорода..... | 29        |
| 2.3.2. Атомы с несколькими электронами.....                                     | 35        |
| 2.3.2.1. Электронные оболочки и периоды.....                                    | 36        |
| 2.3.2.2. Векторная модель, правила Паули и Хунда.....                           | 39        |
| 2.3.2.3. Атом гелия.....  | 42        |
| 2.3.3. Простые молекулы и их спектральные свойства.....                         | 43        |
| 2.3.3.1. Химическая связь.....  | 43        |
| 2.3.3.2. Электронные спектры двухатомных молекул.....                           | 45        |
| 2.3.3.3. Молекулярные колебания.....  | 51        |
| 2.3.3.4. Моменты перехода.....  | 55        |
| 2.3.3.5. Вращательный спектр.....   | 56        |
| 2.3.3.6. Вращательно-колебательные полосы.....                                  | 58        |
| 2.3.3.7. Вращательные, колебательные и электронные переходы.....                | 59        |
| 2.3.3.8. Спектры атомов и молекул, малых и больших:<br>сравнение.....           | 61        |
| 2.4. Дополнительная литература.....   | 62        |
| <b>Глава 3. Оптика в спектроскопии</b> .....                                    | <b>64</b> |
| 3.1. Введение.....  | 64        |
| 3.2. Физические световые единицы.....   | 65        |
| 3.3. Фотометрические световые единицы.....                                      | 68        |
| 3.4. Световые источники.....  | 71        |
| 3.4.1. Излучение черного тела.....  | 72        |
| 3.4.2. Лампы накаливания.....   | 73        |
| 3.4.3. Газоразрядные лампы.....   | 74        |
| 3.4.4. Светоизлучающие диоды.....   | 77        |
| 3.4.5. Лазеры.....  | 78        |
| 3.4.6. Синхротронное излучение (Черенкова).....                                 | 83        |
| 3.5. Геометрическая оптика и волновая оптика.....                               | 83        |
| 3.5.1. Преломление и отражение.....   | 83        |
| 3.5.2. Формулы Френеля.....   | 84        |

|  |            |
|--|------------|
| 3.5.3. Линзы и зеркала                                   | 87         |
| 3.5.4. Траектория светового луча                         | 91         |
| 3.5.5. Оптические волокна                                | 92         |
| 3.5.6. Сфера Ульбрихта или интегрирующая сфера           | 95         |
| 3.5.7. Модуляторы  | 98         |
| 3.6. Монохроматоры                                       | 100        |
| 3.6.1. Фильтры   | 100        |
| 3.6.2. Диспергирующие призмы                             | 104        |
| 3.6.3. Дифракционные решетки                             | 106        |
| 3.7. Фотодетекторы                                       | 111        |
| 3.7.1. Фотодетекторы с внешним фотоэффектом              | 113        |
| 3.7.2. Фотодетекторы с внутренним фотоэффектом           | 115        |
| 3.7.3. Фотодетекторы с термоэлектрическим эффектом       | 117        |
| 3.7.4. Фотохимические детекторы                          | 118        |
| 3.8. Кюветы  | 118        |
| 3.9. Дополнительная литература                           | 121        |
| <b>Глава 4. Атомная спектроскопия</b>                    | <b>122</b> |
| 4.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)            | 123        |
| 4.1.1. Пламенный метод                                   | 125        |
| 4.1.2. Метод графитовой печи                             | 127        |
| 4.1.3. Фоновое поглощение                                | 128        |
| 4.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия                    | 130        |
| 4.3. Интерференция                                       | 138        |
| 4.4. Дополнительная литература                           | 139        |
| <b>Глава 5. Молекулярная абсорбционная спектроскопия</b> | <b>141</b> |
| 5.1. Закон Бугера — Ламберта — Бера                      | 141        |
| 5.1.1. Вывод закона                                      | 141        |
| 5.1.2. Отклонения от закона                              | 145        |
| 5.1.3. Терминология                                      | 147        |
| 5.2. Монохроматоры                                       | 148        |
| 5.2.1. Устройство монохроматоров                         | 149        |
| 5.2.2. Типы дифракционных решеток                        | 154        |
| 5.2.3. Линеаризация длины волны                          | 155        |
| 5.2.4. Типы сканирующих абсорбционных спектрофотометров  | 157        |
| 5.2.5. Шум   | 161        |
| 5.2.6. Фотометрическая ошибка                            | 164        |
| 5.2.7. Рассеянный свет                                   | 165        |
| 5.2.8. Измерение мутных образцов                         | 167        |
| 5.2.9. Спецификация                                      | 170        |
| 5.3. Поглощающие свойства молекул                        | 172        |
| 5.3.1. Основные электронные переходы                     | 172        |
| 5.3.2. Комплексы с переносом заряда                      | 174        |
| 5.3.3. Комплексы переходных металлов                     | 176        |
| 5.4. Модификация спектров поглощения                     | 182        |
| 5.4.1. Разностная спектрофотометрия                      | 182        |

|  |            |
|--|------------|
| 5.4.2. Гипер- и гипохромизм.....   | 183        |
| 5.4.3. Дифференциальная спектрофотометрия.....                                     | 185        |
| 5.4.4. Корреляция.....   | 189        |
| 5.4.4.1. Теория.....   | 189        |
| 5.4.4.2. Сглаживание.....  | 189        |
| 5.4.4.3. Производные.....  | 190        |
| 5.4.4.4. Деконволюция.....   | 191        |
| 5.4.4.5. Сравнение Фурье-преобразования с корреляцией.....                         | 192        |
| 5.4.5. Спектральный многокомпонентный анализ.....                                  | 194        |
| 5.5. Двуволновая спектрофотометрия.....  | 195        |
| 5.5.1. Введение.....   | 195        |
| 5.5.2. Методы.....   | 196        |
| 5.5.3. Измерение вызванных гравитацией изменений<br>в поглощении живых тканей..... | 200        |
| 5.6. Спектрофотометры специального назначения.....                                 | 201        |
| 5.6.1. Спектрофотометрия остановленной струи.....                                  | 201        |
| 5.6.2. Быстрый мониторинг спектра.....   | 201        |
| 5.7. Дополнительная литература.....  | 206        |
| <b>Глава 6. Люминесцентная спектрофотометрия.....</b>                              | <b>208</b> |
| 6.1. Введение.....   | 208        |
| 6.2. Механизмы флуоресценции.....  | 210        |
| 6.2.1. Происхождение флуоресценции и фосфоресценции.....                           | 210        |
| 6.2.2. Диаграммы энергии.....  | 212        |
| 6.2.3. От диаграммы энергии к спектрам.....  | 212        |
| 6.2.4. Влияние растворителя.....   | 214        |
| 6.2.5. Основы квантовой механики.....  | 216        |
| 6.2.6. Квантовый выход флуоресценции.....  | 219        |
| 6.3. Измерение флуоресценции.....  | 220        |
| 6.3.1. Флуориметр.....   | 220        |
| 6.3.2. Коррекция спектров флуоресценции.....                                       | 221        |
| 6.3.3. Линейность флуоресцентного сигнала.....                                     | 223        |
| 6.3.4. Мутные образцы и измерения при низких температурах.....                     | 226        |
| 6.3.5. Дополнительные источники ошибки.....  | 227        |
| 6.4. Поляризация и анизотропия.....  | 228        |
| 6.4.1. Определения.....  | 228        |
| 6.4.2. Перенос энергии.....  | 232        |
| 6.4.3. Деполяризация.....  | 232        |
| 6.5. Время жизни флуоресценции.....  | 239        |
| 6.5.1. Определения.....  | 239        |
| 6.5.2. Экспериментальное определение времени жизни<br>флуоресценции.....           | 240        |
| 6.5.3. Определение квантового выхода.....  | 243        |
| 6.5.4. Тушение флуоресценции.....  | 245        |
| 6.6. Отдельные приложения.....   | 246        |
| 6.6.1. Редкоземельные элементы и актиноиды.....                                    | 246        |
| 6.6.2. Белки.....  | 247        |

|  |            |
|--|------------|
| 6.6.3. Метки и зонды.....  | 247        |
| 6.6.4. Хелаты.....   | 248        |
| 6.6.5. Определение кальция.....  | 249        |
| 6.6.6. Суммарная флуориметрия.....   | 250        |
| 6.6.7. Флуоресцентные сенсоры.....   | 251        |
| 6.6.8. Импульсный амплитудно-модулирующий флуориметр (ИАМ).....                            | 253        |
| 6.7. Фосфоресценция.....   | 255        |
| 6.8. Хеми- и фотобиолюминесценция.....   | 257        |
| 6.8.1. Хемилюминесценция.....  | 257        |
| 6.8.2. Биолюминесценция.....   | 257        |
| 6.8.2.1. Биолюминесценция жуков-светляков.....   | 258        |
| 6.8.2.2. Бактериальная биолюминесценция.....   | 258        |
| 6.8.2.3. Катализируемые ферментами системы,<br>продуцирующие пероксид водорода.....        | 259        |
| 6.8.2.4. Приборы и оборудование.....   | 259        |
| 6.8.2.5. Сверхслабая люминесценция.....  | 259        |
| 6.9. Замедленная люминесценция.....  | 260        |
| 6.9.1. Теоретические основы.....   | 260        |
| 6.9.2. Технические требования.....   | 264        |
| 6.9.3. Термолюминесценция.....   | 265        |
| 6.10. Дополнительная литература.....   | 266        |
| <b>Глава 7. Фотоакустическая спектроскопия.....</b>  | <b>269</b> |
| 7.1. Введение.....   | 269        |
| 7.2. Основной принцип фотоакустической спектроскопии (ФАС).....                            | 269        |
| 7.3. Теория фотоакустической спектроскопии.....  | 271        |
| 7.3.1. Общие сведения.....   | 271        |
| 7.3.2. Фотоакустически определяемые спектры поглощения.....                                | 274        |
| 7.3.3. Свойства насыщения.....   | 274        |
| 7.3.4. Глубинные профили фотоакустических спектров.....                                    | 275        |
| 7.3.5. Измерение фотофизических параметров с помощью ФАС.....                              | 279        |
| 7.4. Экспериментальные методы.....   | 280        |
| 7.5. Фотохимически активные образцы.....   | 281        |
| 7.5.1. Модификация ФА сигналов.....  | 281        |
| 7.5.2. Частотный спектр ФА сигнала.....  | 283        |
| 7.5.3. Хлоропласты.....  | 284        |
| 7.6. Некоторые методы ФАС.....   | 285        |
| 7.6.1. Фотоакустическая микроскопия.....   | 285        |
| 7.6.2. Индуцированная лазером ФАС.....   | 286        |
| 7.6.3. Фототермическая радиометрия.....  | 287        |
| 7.6.4. Фотоакустическая спектроскопия на основе ИК<br>преобразования Фурье (ИКПФ-ФАС)..... | 288        |
| 7.7. Выводы и перспективы.....   | 288        |
| 7.8. Дополнительная литература.....  | 289        |
| <b>Глава 8. Рассеяние, преломление и отражение.....</b>                                    | <b>291</b> |
| 8.1. Введение.....   | 291        |

|  |            |
|--|------------|
| 8.2. Упругое рассеяние.....  | 293        |
| 8.2.1. Вывод уравнения Релея.....  | 293        |
| 8.2.2. Определение молекулярной массы.....                               | 297        |
| 8.2.3. Рассеяние на больших частицах.....                                | 300        |
| 8.2.4. Рассеяние Фраунгофера.....  | 305        |
| 8.2.5. Интенсивность рассеяния $I_s$ и размер частицы.....               | 307        |
| 8.2.6. Динамическое рассеяние.....                                       | 310        |
| 8.3. Рамановское рассеяние и инфракрасная спектроскопия.....             | 312        |
| 8.4. Радуга.....   | 316        |
| 8.5. Спектроскопия отражения.....  | 319        |
| 8.5.1. Теоретические основы.....   | 319        |
| 8.5.2. Некоторые практические результаты.....                            | 321        |
| 8.6. Спектроскопия ослабленного полного отражения (СОПО).....            | 326        |
| 8.7. Дополнительная литература.....                                      | 328        |
| <b>Глава 9. Круговой дихроизм и оптическое вращение.....</b>             | <b>330</b> |
| 9.1. Поляризация света.....  | 330        |
| 9.2. Дисперсия оптического вращения (ДОВ).....                           | 333        |
| 9.3. Круговой дихроизм (КД).....   | 336        |
| 9.4. Теоретические основы эффекта Коттона.....                           | 342        |
| 9.5. Спектрометр КД.....   | 344        |
| 9.6. Применения.....   | 345        |
| 9.7. Эллипсометрия.....  | 346        |
| 9.8. Завершающие комментарии.....  | 348        |
| 9.9. Дополнительная литература.....                                      | 348        |
| <b>Глава 10. Спектроскопия ближнего инфракрасного диапазона.....</b>     | <b>350</b> |
| 10.1. Введение.....  | 350        |
| 10.2. Теория спектроскопии ближнего инфракрасного диапазона.....         | 351        |
| 10.3. Инфракрасный спектрометр.....                                      | 353        |
| 10.4. Представление спектров ближней ИК области.....                     | 354        |
| 10.5. Алгоритмы анализа спектров ближней ИК области.....                 | 355        |
| 10.6. Применения.....  | 357        |
| 10.6.1. Медицина и фармакология.....                                     | 358        |
| 10.6.2. Пластмассы.....  | 360        |
| 10.6.3. Солевой состав морской воды.....                                 | 361        |
| 10.7. Выводы.....  | 362        |
| 10.8. Дополнительная литература.....                                     | 362        |
| <b>Приложение 1. Основные физические константы.....</b>                  | <b>364</b> |
| <b>Приложение 2. Коэффициенты перевода единиц измерения энергии.....</b> | <b>365</b> |
| <b>Приложение 3. Периодическая таблица элементов Д.И.Менделеева.....</b> | <b>366</b> |