

Рецензенты:

академик *М.В. Алфимов*

(Центр фотохимии РАН, Московский физико-технический институт),
профессор *Н.Е. Кузьменко*
(химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова)

Коллектив авторов:

М.Я. Мельников, Е.Г. Багрянская, Ю.А. Вайнштейн, А.Х. Воробьев,
Б.Г. Ершов, В.Л. Иванов, А.В. Пономарев, И.Е. Макаров, В.И. Пергушов,
В.Ф. Плюснин, В.А. Смирнов, Б.М. Ужинов, В.И. Фельдман

Э41 **Экспериментальные методы химии высоких энергий: Учебное пособие** / Под общ. ред. М.Я. Мельникова. — М.: Изд-во МГУ, 2009. — 824 с.

ISBN 978-5-211-05561-2

В пособии изложены теоретические основы, техника эксперимента и примеры практического приложения экспериментальных методов исследования различных процессов в химии высоких энергий. Описание методов и приведенные примеры экспериментальных работ рассчитаны на то, чтобы читатель, имеющий общую физико-химическую подготовку, мог освоить эти методы, не пользуясь дополнительной литературой.

Для студентов и аспирантов химических вузов, преподавателей и научных работников, а также для студентов других естественно-научных и технических вузов.

УДК 541.1
ББК 24.5

© Коллектив авторов, 2009

ISBN 978-5-211-05561-2

© Издательство Московского университета, 2009

Оглавление

Предисловие редактора	15
Глава 1. ФОТОХИМИЯ	17
1. Природа и свойства электронно-возбужденных состояний.....	17
1.1. Взаимодействие света с веществом.....	17
1.2. Единицы энергии. Квантовый выход.....	19
1.3. Законы фотохимии.....	21
1.4. Диаграмма Яблонского.....	21
1.5. Принцип Франка–Кондона.....	22
1.6. Излучательные и истинные времена жизни.....	25
1.7. Интенсивности электронных переходов. Сила осциллятора. Момент перехода. Правила отбора.....	27
1.8. Безызлучательные переходы: колебательная релаксация, внутренняя и интеркомбинационная конверсия. Спин-орби- тальное взаимодействие.....	29
1.9. Закон энергетического интервала.....	32
1.10. Процессы переноса энергии: излучательный, индуктивный и обменный механизмы. Константы скорости переноса.....	34
1.11. Фотосенсибилизированные процессы.....	38
1.12. Физические свойства возбужденных состояний.....	39
2. Основные типы фотохимических реакций.....	40
2.1. Фотодиссоциация.....	40
2.2. Фотоперенос электрона.....	43
2.3. Фотоперенос протона.....	48
2.4. Фотоизомеризация.....	50
2.5. Фотоприсоединение.....	52
2.6. Фотовосстановление.....	53
2.7. Фотоокисление.....	55
2.8. Фотозамещение.....	56
2.9. Цепные реакции.....	58
2.10. Двухквантовая фотохимия.....	60
3. Кинетика фотохимических реакций.....	66
4. Техника фотохимического эксперимента.....	75
4.1. Источники света.....	75
4.2. Способы монохроматизации света.....	78
4.3. Измерение интенсивности света.....	84
5. Измерение квантовых выходов фотохимических реакций.....	91
6. Практические работы.....	102
6.1. Определение квантового выхода реакции фотогидролиза бензилацетата.....	102

6.2. Фотосенсибилизированный распад перекиси ацетила	103
6.3. Исследование реакции фотоэлиминирования брома из 9,10-дибромантрацена	104
6.4. Определение квантового выхода фотоизомеризации 4-ди- фенил-фосфенилстильбенов	105
6.5. Двухквантовые сенсибилизированные ароматическими со- единениями реакции	106
6.6. Фотолиз комплекса тетранитрометана с трифениламино ИК-светом	107
6.7. Цепная реакция фотозамещения брома сульфогруппой в 1-бром-2-нафтоле	108
6.8. Реакция фотозамещения хлора аминогруппой в 1-хлорнаф- талине	109
6.9. Температурная зависимость времени жизни триплетного состояния дифениламина. Исследование методами ЭПР и импульсного фотолиза	110
Литература	110
Рекомендованная литература	111
Глава 2. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ	112
1. Введение. Радиационная химия как раздел химии высоких энергий	112
2. Ионизирующие излучения и их действие на вещество	114
2.1. Ионизирующие излучения. Основные понятия и единицы...	114
2.2. Взаимодействие излучения с веществом (физические основы радиационной химии)	116
2.3. Источники ионизирующих излучений	123
2.3.1. Аппаратурные источники излучения	123
2.3.2. Изотопные источники излучения	128
3. Химические последствия действия ионизирующих излучений на вещество	130
3.1. Временная шкала радиационно-химических процессов	130
3.2. Важнейшие интермедиаты радиационно-химических процес- сов и их реакции	132
3.2.1. Первичные положительные ионы	133
3.2.2. Стабилизация и реакции электронов	136
3.2.3. Образование и реакции электронно-возбужденных со- стояний в радиационной химии	140
3.3. Вторичные радикальные реакции и пострadiационные процессы	141
4. Количественные характеристики радиационно-химических процессов. Дозиметрия в радиационной химии	143
4.1. Радиационно-химический выход	143
4.2. Дозиметрия ионизирующих излучений. Виды дозиметрии и типы дозиметрических систем	145
4.3. Физическая дозиметрия	146
4.4. Химическая дозиметрия	149

5. Действие ионизирующих излучений на различные вещества и материалы	152
5.1. Радиолиз воды и водных растворов. Дозиметр Фрикке	152
5.2. Радиолиз неорганических газов и жидкостей.....	160
5.3. Радиолиз углеводов.....	161
5.3.1. Метан	161
5.3.2. Линейные алканы	162
5.3.3. Разветвленные алканы и циклоалканы	163
5.3.4. Ненасыщенные и ароматические углеводороды.....	164
5.4. Радиолиз функциональных органических соединений.....	165
5.4.1. Спирты.....	166
5.4.2. Галогенпроизводные углеводов	167
5.4.3. Другие функциональные соединения	168
5.5. Особенности радиационно-химических превращений макромолекул и полимерных систем.....	169
5.5.1. Особенности поглощения энергии ионизирующего излучения в полимерах. Миграция и локализация заряда и возбуждения	169
5.5.2. Роль структурной и химической неоднородности и молекулярной подвижности	170
5.5.3. Радиационная чувствительность полимеров: «макромолекулярный эффект»	172
5.5.4. Изменение макроскопических свойств полимерных материалов при облучении.	172
5.6. Селективность радиационно-химических процессов.....	176
5.7. Радиолиз смесей. Прямое и косвенное действие излучения..	178
5.8. Радиолиз неорганических твердых тел.....	181
6. Общий обзор экспериментальных методов радиационно-химических исследований. Специфика постановки радиационно-химического эксперимента.....	181
6.1. Задачи экспериментальных радиационно-химических исследований и пути их решения	181
6.2. Методы исследования промежуточных продуктов радиолиза	182
6.3. «Метод акцептора» в радиационной химии. Метод спиновых ловушек	185
6.4. Особенности постановки стационарного радиационно-химического эксперимента.....	189
7. Экспериментальные задачи по радиационной химии.....	191
7.1. Ферросульфатная дозиметрия рентгеновского излучения.....	191
Дополнительные вопросы и задания.....	194
7.2. Изучение радикальных продуктов радиолиза этанола с помощью метода спиновых ловушек.....	194
Дополнительные вопросы и задания.....	196
7.3. Изучение радиолиза и радиационно-химического окисления полиэтилена методом ИК-спектроскопии.....	196
Дополнительные вопросы и задания.....	198
Литература	198
Рекомендованная литература	199

Глава 3. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС	200
Список основных обозначений	200
Введение	203
1. Магнетизм электрона и ядер.....	204
1.1. Магнитный момент и момент количества движения.....	204
1.2. Взаимодействие частиц, обладающих магнитным моментом, с постоянным магнитным полем	206
1.3. Взаимодействие частиц, обладающих магнитным моментом, с переменным электромагнитным полем.....	211
1.4. Процессы спиновой релаксации.....	211
2. Природа магнитных взаимодействий в парамагнитной частице с электронным спином $S = 1/2$, содержащей ядра с магнитными моментами	212
2.1. Электрон-ядерные взаимодействия	213
2.2. Спин-орбитальное взаимодействие	216
3. Сверхтонкая структура спектров ЭПР парамагнитных частиц со спином $S = 1/2$	217
3.1. Формализм построения сверхтонкой структуры изотропных спектров.....	217
3.2. Понятие сильного и слабого внешнего магнитного поля. Особенности квантования электронного и ядерного спинов во внешнем магнитном поле	223
3.3. Сдвиги линий СТС, появление запрещенных переходов и расщепления второго порядка при реализации варианта слабого внешнего магнитного поля.....	224
3.4. Представление свойств анизотропных взаимодействий в виде тензора.....	228
3.5. Анизотропия зеемановского взаимодействия	229
3.6. Анизотропия диполь-дипольного взаимодействия	232
3.7. Экспериментальное определение компонент тензоров зеемановского и сверхтонкого взаимодействий	233
3.8. Форма линий в спектрах ЭПР неориентированных систем ..	234
3.9. Некоторые причины, приводящие к изменению ширины отдельных линий в спектрах ЭПР	238
4. Системы с $S = 1$ (бирадикалы и радикальные пары, молекулы в триплетном состоянии)	242
4.1. Бирадикалы и радикальные пары	242
4.2. Диполь-дипольное взаимодействие между электронами, тонкая структура спектра.....	246
4.3. Молекулы в триплетном состоянии, параметры D и E.....	247
4.4. Форма спектра ЭПР для триплетных молекул в неориенти- рованных системах	249
5. $3d^n$ -Ионы переходных металлов в конденсированной фазе	251
5.1. Векторная модель орбитального и спинового магнетизма оболочки многоэлектронных атомов, спин-орбитальное взаимодействие	251

5.2.	Элементы теории кристаллического поля; энергии d -орбиталей в кристаллических полях различной симметрии	255
5.3.	Обозначения и свойства термов основных состояний $3d^n$ -ионов в поле лигандов октаэдрической симметрии	259
5.4.	Иерархия взаимодействий в ионе, находящемся в поле лигандов. Теоремы Крамерса и Яна–Теллера	261
5.5.	Тонкая структура спектров ЭПР d^n -ионов в кристаллических полях симметрии O_h и D_{4h}	263
5.6.	СТС от ядер металлов	268
5.7.	Отличие ионов редкоземельных элементов и актиноидов от ионов переходных металлов	268
6.	Аппаратурные и методические аспекты метода ЭПР	269
6.1.	Устройство радиоспектрометра	269
6.2.	Форма линии поглощения спектра ЭПР	271
6.3.	Выбор экспериментальных условий записи спектров	273
6.4.	Определение g -фактора	274
6.5.	Измерение количества парамагнитных центров в образце	275
7.	Метод ЭПР-томографии	277
8.	Методы двойного электрон-ядерного и электрон-электронного резонанса	280
9.	Практические задания	282
9.1.	Определение g -фактора	282
9.2.	Определение количества парамагнитных центров в образце (ЭПР-дозиметрия ионизирующего излучения с использованием L- α -аланина)	283
9.3.	Определение квантового выхода образования и времени жизни нитриплетных молекул коронена в этиловом спирте при 77 К	283
9.4.	Определение состава радикальных продуктов методом «спиновых ловушек»	285
9.5.	Сенсибилизированный трифениламиноом распад трет-бутил-ацетата	286
Литература	287
Рекомендованная литература	287

Глава 4. МАТРИЧНАЯ ИЗОЛЯЦИЯ И МАТРИЧНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ В ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

1.	Введение. Общие принципы методов матричной изоляции и матричной стабилизации	288
2.	Характеристика матричных веществ	290
2.1.	Матрицы твердых инертных газов	291
2.2.	Молекулярные матрицы	294
2.3.	Квантовые матрицы	294
3.	Методы генерации активных частиц в матрицах	296
3.1.	Генерация активных частиц в газовой фазе	296
3.2.	Фотолиз в твердой фазе	298
3.3.	Радиолиз в твердой фазе	301
3.4.	Реакции подвижных атомов в матрицах	304

4. Особенности использования различных спектроскопических методов в экспериментах по матричной изоляции.....	308
4.1. Колебательная спектроскопия	309
4.1.1. ИК-спектроскопия	309
4.1.2. Спектроскопия КР	321
4.2. Электронная спектроскопия поглощения.....	322
4.3. Спектроскопия ЭПР	326
4.4. Другие спектроскопические методы.....	334
5. Основы экспериментальной техники и методик, используемых для матричной изоляции.....	334
5.1. Вакуумная и криогенная техника	335
5.2. Криостаты для матричной изоляции.....	339
5.3. Системы осаждения матриц. Влияние различных факторов на формирование матрицы и ее структуру	342
5.4. Установки для приготовления газовых смесей.....	345
5.5. Источники света и ионизирующего излучения для генерации активных частиц	346
5.6. Проведение разогревов (отжиг образцов)	348
6. Применение метода матричной изоляции в фотохимических и радиационно-химических исследованиях.....	349
6.1. Исследование структуры первичных продуктов фотолиза и радиолиза	349
6.2. Изучение диффузии и химических реакций активных частиц в матрицах	352
6.3. Исследование пространственного распределения продуктов фотолиза и радиолиза в низкотемпературных матрицах	353
6.4. Экспериментальное моделирование эффектов «избыточной энергии» в реакциях ионов в твердой фазе	354
6.5. Образование необычных соединений инертных газов в условиях матричной изоляции	357
7. Специальные варианты метода матричной стабилизации для исследований высокорекреационноспособных катион-радикалов... ..	359
7.1. Методы матричной стабилизации активных частиц в замороженных растворах	360
7.2. Стабилизация катион-радикалов во фреоновых матрицах.....	362
7.3. Стабилизация катион-радикалов в цеолитах и других мезопористых материалах.....	365
Литература	366
Рекомендованная литература	367
Глава 5. ФОТОСЕЛЕКЦИЯ И ФОТООРИЕНТАЦИЯ.....	369
1. Введение	369
2. Поляризованный свет и его поглощение. Дипольный момент оптического перехода	371
3. Количественное описание частичной ориентированности молекул	376
4. Фотоселекция. Кинетика фотохимической реакции и накопления фотоиндуцированной анизотропии.....	380

5. Линейный дихроизм при фотоселекции. Определение тензора коэффициента поглощения.....	383
6. Анизотропия распределения продукта фотохимической реакции. Поворот тензора коэффициента поглощения	390
7. Вращательная подвижность молекул. Фотоселекция при импульсном фотолизе.....	394
8. Другие методы регистрации индуцированной светом анизотропии	397
9. Фотоориентация.....	406
10. Фотоориентация по механизму фотоизомеризации.....	412
11. Практические работы.....	416
11.1. Фотоселекция хлора в стеклообразной матрице при 77 К.....	416
11.2. Фотоселекции $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$ при неполяризованном облучении. Регистрация методом ЭПР	420
11.3. Фотоселекции <i>трет</i> -бутилантрацена в полистироле.....	422
11.4. Фотоселекция ди- <i>пара</i> -анизил-нитроксила.....	424
11.5. Фотоселекция (3'-пиренил)-5,5'-диметилпиразолидон-(3)-азометинимина	427
11.6. Фотоселекция азобензола	430
11.7. Фотоориентация анион-радикала Cl_2^-	434
Литература	436
Рекомендованная литература	437

Глава 6. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Введение	438
1. Физические основы люминесценции	438
1.1. Поглощение света	439
1.2. Возбужденные электронные состояния.....	442
1.3. Флуоресценция и фосфоресценция.....	446
1.4. Перенос энергии.....	451
1.5. Поляризация флуоресценции.....	457
2. Спектрально-люминесцентные свойства органических молекул..	458
2.1. Орбитали и связи в органических молекулах	458
2.2. Классификация спектрально-люминесцентных свойств.....	460
3. Кинетика фотолюминесценции.....	462
3.1. Скорости переходов	462
3.2. Эффективность и время затухания флуоресценции.....	463
3.3. Тушение флуоресценции	466
3.4. Замедленная флуоресценция.....	471
3.5. Зависимость флуоресценции от температуры.....	474
3.6. Эффективность и время затухания фосфоресценции.....	475
3.7. Кинетика флуоресценции в обратимых реакциях в жидких растворах	477
4. Измерение люминесценции.....	480
4.1. Общая схема спектрофлуориметра	480
4.2. Фильтры и монохроматоры.....	482
4.3. Регистрация света люминесценции	483
4.4. Измерение квантового выхода флуоресценции.....	490

4.5. Методы изучения кинетики люминесценции.....	492
4.6. Чувствительность метода флуоресценции	499
5. Практические работы.....	502
5.1. Кислотно-основные реакции возбужденных молекул	503
5.2. Комплексообразование в возбужденном электронном состоянии	508
5.3. Изучение межмолекулярного переноса энергии	510
5.4. Изучение обратимой <i>цис-транс</i> -изомеризации стильбена	512
Рекомендованная литература	513
Глава 7. ИМПУЛЬСНЫЙ ФОТОЛИЗ	514
1. Аппаратура	514
1.1. Введение.....	514
1.2. Ламповый импульсный фотолиз.....	514
1.3. Наносекундный импульсный фотолиз.....	520
1.4. Пико- и фемтосекундный импульсный фотолиз	524
2. Применение импульсного фотолиза для исследования промежу-	
точных продуктов и состояний.....	535
2.1. Триpletные молекулы.....	535
2.1.1. Определение коэффициентов экстинкции.....	535
2.1.2. Определение квантовых выходов	539
2.1.3. Тушение триpletных молекул	544
2.1.4. Кислотно-основное равновесие триpletных молекул ...	548
2.1.5. Реакции переноса электрона	550
2.2. Замедленная флуоресценция	554
2.3. Свободные радикалы.....	556
2.4. Гидратированный электрон.....	560
2.5. Координационные соединения	562
2.6. Карбониевые ионы.....	565
2.7. Фотохромные процессы.....	567
3. Кинетическая обработка результатов измерений.....	568
4. Практические работы	576
4.1. Триplet-триpletное поглощение ароматических углеводородов	576
4.2. Триplet-триpletный перенос энергии	578
4.3. Импульсный фотолиз рибофлавина.....	580
4.4. Импульсный фотолиз красителей	581
4.5. Импульсный фотолиз фенолов и хинонов	582
4.6. Спектры и кинетика гибели серосодержащих радикалов	583
4.7. Импульсный фотолиз персульфат-ионов.....	585
4.8. Импульсный фотолиз триарилацетонитрилов.....	586
4.9. Фотоизомеризация <i>орто</i> -нитротолуолов	587
4.10. Фотохромные превращения производных антрахинона.....	589
4.11. рН-скачок на примере ферментативной системы.....	590
4.12. Импульсный фотолиз салициловой и сульфосалициловой	
кислоты	591
4.13. Исследование фотохимии комплекса $PtCl_6^{2-}$ в метаноле	594
Литература.....	596
Рекомендованная литература	597

Глава 8. ИМПУЛЬСНЫЙ РАДИОЛИЗ	598
Введение	598
1. Методы генерации импульсного ионизирующего излучения и его дозиметрия.....	599
2. Системы регистрации быстрых процессов в импульсном радиоллизе	603
2.1. Системы оптической регистрации.....	603
2.1.1. Регистрация оптического поглощения	604
2.1.2. Регистрация светорассеяния и люминесценции.....	615
2.1.3. Дозиметрия <i>in situ</i> в импульсном радиоллизе с оптической регистрацией	616
2.2. Другие методы регистрации	618
2.2.1. ЭПР-регистрация.....	618
2.2.2. Кондуктометрическая регистрация	620
2.2.3. Полярографическая регистрация	623
2.3. Автоматизация установок импульсного радиолиза	624
3. Основные направления использования импульсного радиолиза ..	626
3.1. Определение констант скорости реакций	626
Основные требования к кинетическим экспериментам	634
3.2. Определение коэффициентов экстинкции и выходов	636
3.3. Определение pK_a короткоживущих продуктов	637
3.4. Определение окислительно-восстановительных потенциалов	640
3.5. Определение подвижностей и выходов ионов.....	643
3.6. Моделирование сложных радиационно-химических процессов	644
3.7. Другие определения	647
4. Особенности исследования некоторых быстропротекающих процессов	648
4.1. Реакции ионов металлов в неустойчивых состояниях окисления, образование кластеров.....	648
4.2. Туннельный перенос электрона.....	652
4.2.1. Туннелирование электронов в твердых полярных растворах	652
4.2.2. Туннелирование электронов в твердых неполярных растворах.....	655
4.2.3. Туннелирование электронов F-центров в щелочно-галлоидных кристаллах	656
4.3. Реакции с участием ионов водорода	658
4.4. Процессы передачи возбуждения	662
4.5. Химическая поляризация электронов	664
4.6. Импульсный радиоллиз дисперсных систем	667
4.6.1. Образование коллоидных растворов.....	669
4.6.2. Особенности реакций в мицеллах.....	673
5. Практические работы на установке импульсного радиолиза	675
5.1. Определение поглощенной дозы ионизирующего излучения с помощью роданидного дозиметра	675
Дополнительные задания и вопросы.....	676
5.2. Измерение спектра оптического поглощения анион-радикалов $(SCN)_2^{\bullet -}$	677
Дополнительные задания и вопросы.....	678

5.3. Измерение спектра оптического поглощения гидратированного электрона	679
Дополнительные задания и вопросы	679
5.4. Определение константы скорости реакции исчезновения анион-радикалов $(\text{SCN})_2^{\bullet -}$	680
Дополнительное задание	680
5.5. Определение константы скорости реакции радикалов ОН с веществом методом конкурентной кинетики	681
5.6. Определение радиационно-химического выхода ионов H^+ с использованием кондуктометрической регистрации	682
5.7. Определение малых поглощенных доз в импульсе при наносекундном импульсном радиоллизе с использованием поглощения гидратированного электрона	683
Заключение	684
Литература	684
Рекомендованная литература	685
Глава 9. МЕТОДЫ СПИНОВОЙ ХИМИИ В ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ	686
1. Введение	686
2. Радикальные пары, спиновая корреляция, клеточный эффект.....	687
3. Методы изучения короткоживущих промежуточных радикальных частиц, основанные на магнитных и спиновых эффектах в химических реакциях	696
4. Влияние магнитных полей на выход продуктов химических реакций	698
4.1. Магнитный эффект	698
4.2. Спектроскопия пересечений уровней в магнитном поле	705
4.3. Времяразрешенный магнитный эффект.....	707
4.4. Магнитный изотопный эффект	709
5. Химическая поляризация ядер	714
5.1. Механизмы ХПЯ	714
5.2. ХПЯ с временным разрешением.....	720
5.3. Применение ХПЯ для изучения механизмов химических реакций.....	723
6. Методы RYDMR	725
7. Прямые методы детектирования короткоживущих радикальных частиц	734
7.1. Методы детектирования ХПЭ. ЭПР с временным разрешением, Фурье ЭПР, ЭПР, детектируемый по ЭСЭ	734
7.2. Химическая поляризация электронов	737
7.3. Применение ХПЭ для изучения химических реакций	745
8. Практические работы	746
8.1. Изучение механизма фотолиза ацетона методом ХПЯ с временным разрешением. Измерение времени жизни возбужденной молекулы ацетона методом ХПЯ с временным разрешением	746

8.2. Изучение фотолиза дибензилкетона в ацетонитриле методом ХПЯ с временным разрешением	750
8.3. Изучение двухфотонных процессов при фотолизе кетонов методом ЭПР с временным разрешением	752
8.4. Применение ЭПР с временным разрешением для определения знака D в триплетных возбужденных молекулах металлопорфиринов.....	753
Литература	756
Рекомендованная литература	757
Глава 10. ВРЕМЯРАЗРЕШЕННАЯ ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ	758
1. Введение	758
Краткая характеристика метода колебательной спектроскопии....	758
2. Метод ВРИКС.....	760
2.1. Источники возбуждения.....	761
2.2. Источники зондирующего излучения в ИК-области.....	761
2.2.1. Глобар	762
2.2.2. Непрерывный СО лазер.....	762
2.2.3. Непрерывный СО ₂ лазер.....	763
2.2.4. Перестраиваемые непрерывные диодные лазеры.....	764
2.2.5. Зондирование в пико- и фемтосекундном диапазонах..	766
3. ИК-детекторы.....	767
4. Типы ИК-спектрометров.....	770
4.1. Сканирующий дисперсионный ИК-спектрометр	770
4.2. ИК Фурье-спектрометры.....	772
4.2.1. Интерферометр Майкельсона.....	774
4.2.2. Стационарная Фурье ИК-спектроскопия	776
4.2.3. Преимущества Фурье ИК-спектроскопии	778
5. Времяразрешенная Фурье ИК-спектроскопия с использованием интерферометра.....	780
5.1. Ф-ВРИКС быстрого сканирования	782
5.2. Ф-ВРИКС сверхбыстрого сканирования	783
5.3. Стробоскопическая интерферометрия	785
5.4. Метод асинхронного сканирования	785
5.5. Метод пошагового сканирования (step-scan).....	786
6. Сверхбыстрая ИК-спектроскопия — ИК-спектроскопия с использованием лазерного возбуждения	789
7. Применение метода ВРИКС.....	791
7.1. Исследование возбужденных состояний комплексов переходных металлов.....	792
7.1.1. dd-Возбужденные состояния	792
7.1.2. Внутрелигандные π^* -возбужденные состояния (ВЛ)...	793
7.1.3. Возбужденные состояния с переносом заряда.....	793
7.1.3.1. Состояние с переносом заряда с металла на лиганд (ПЗМЛ)	794

7.1.3.2. Оценка величин силовых констант связей в возбужденном состоянии молекул из данных ИК-спектроскопии	796
7.1.3.3. Состояние с межлигандным переносом заряда (ПЗЛЛ)	796
7.1.3.4. Состояние с переносом заряда с σ -связи металл/лиганд на лиганд (σ ЛПЗ)	798
7.1.4. Природа низшего возбужденного состояния комплексов с циклометаллирующими лигандами	799
7.2. Колебательная релаксация «горячих» электронных состояний	801
7.4. Исследование равновесия в возбужденном состоянии: эксимерообразование в растворах комплексов Pt(II)	804
7.5. Возбужденные состояния органических соединений	806
7.5.1. Исследование реакционной способности карбенов	806
7.5.2. Исследование спиновых состояний карбенов	807
7.5.3. Фотохимия рибофлавина в присутствии нуклеозидов	808
7.5.4. Применение ВРИКС для исследования процессов переноса электрона и конформационных изменений в молекулах белков	809
7.5.5. Исследование сверхбыстрых фотопроцессов в ДНК	812
7.6. Корреляционная ИК-спектроскопия	812
8. Практические задачи	813
8.1. Исследование состояния с переносом заряда с металла на лиганд (ПЗМЛ) в комплексе $\text{Re}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{CO})_3\text{Cl}$	813
8.2. Исследование триплетных состояний органических молекул	816
8.3. Исследование реакции фотопереноса электрона	818
Литература	820
Рекомендованная литература	820
ОБ АВТОРАХ	821