

2 ум.

О краинках смещения выхода молибденциана  
в алтисежской области

Академик С. И. Вавилов

АКАДЕМИЯ НАУК СССР	
Получено	51 194... г.

21. Правильно, касающееся около 90% от того, что касается фотохимического не может быть бы-  
ше возбуждающей работы, следовательно стороны не  
согласуются с эффектом, как это было выведено еще в 19-  
том веке. Вместе с тем несомненно, что качественно  
правило Гюкса верно отражает одно из основных харак-  
терных свойств молибденциана.

За последние годы, на основе новых эксперименталь-  
ных данных и термодинамического и статистического  
рассмотрения, давний вопрос об <sup>и</sup>объеме, не имело-  
<sup>и</sup>цен и <sup>и</sup>использования, <sup>и</sup>выражении <sup>и</sup>формулы <sup>и</sup>основания <sup>и</sup>свойства  
молибденциана, повидимому, следует считать <sup>и</sup>осна-

зачисленного <sup>и</sup>разрешения <sup>и</sup>свойства

Формула Гюкса: "На алтисежской обла-  
сти молибденциана (где работа илучения больше  
такой <sup>и</sup>возбуждающей <sup>и</sup>свойства) энергетический выход мо-  
либденциана, т. е. отношение илучаемой <sup>и</sup>энер-  
гии к поглощенной, не может превышать 1 + дол-  
гости <sup>и</sup>уменьшения <sup>и</sup>по мере <sup>и</sup>возрастающей <sup>и</sup>работы <sup>и</sup>за-  
тот <sup>и</sup>илучаемого <sup>и</sup>поглощаемого <sup>и</sup>свойства". Вероятно,  
такая пометка Гюкса была равносильно



Борис подтверждает на долевом материале  
французских и нефранцузских сведениях (5)  
Единственный экспериментальный выход (6)  
доказать, что в смысле разности потенциалов  
выход минимизации энергии превосходит един-  
ственно, <sup>экспериментальной</sup> ~~единственно~~ единственно.

Минимизация формулированной выше обоб-  
щенного закона Гюгенса получил обобщенные экспе-  
риментальные подтверждения без каких-либо  
исключений.

Впервые Леонард (7) вывел (без доказательства)  
предположение, что термодинамически невозможна  
экстремальная выход минимизации энергии, превышаю-  
щий 1. С этим мнением Леонарда не согласился  
Примерейн (8,9), но мнение которого термодинами-  
ка вообще не применима к неравновесным  
медленным минимизации энергии. Очевидно, что  
попытка термодинамического доказательства пред-  
положения Леонарда была сделана Урбахом (10)  
повидимому не ставшим экспериментальных резуль-  
татов. <sup>Строгие</sup> ~~Подобные~~ термодинамические и статистиче-  
ские доказательства обобщенного закона Гюгенса были  
даны в работах советских авторов (11) (12) (13).  
В своей новой книге (12) Примерейн <sup>однозначно</sup> ~~огадывает~~ на своей  
предыдущей позиции. Экспериментальный факт  
летит против выхода в антигюгеновой области

в случае конденсированных сред Крикстерейн  
 в очень четкой форме показывает связь с свободными  
 степенями воздействия молекул растворителя в вязких  
 средах (14). Ленарду (очевидно по недоразумению)  
 Крикстерейн ~~вводит~~ <sup>притомкает</sup> ~~в выводу~~ (15), что он будто-бы обнаружил  
 по термодинамическим основаниям возможность  
 существования антимезофазных спектров. В этом Ленард  
~~кратко~~ <sup>не</sup> ~~повишен~~ ~~сказал~~.

~~Следующий~~ <sup>Точный</sup> аргумент, с которым Крикстерейн волею  
 своей против необходимости смирения выхода в анти-  
 стическую область, он формулирует так: «На основании  
 к тому, чтобы эти молекулы (соответствующие по мо-  
 щности в антимезофазной области (С.В.) раз от <sup>переводки</sup>  
 при поглощении света в возбужденное состояние,  
 имели бы меньшую вероятность последующей флуо-  
 реценции, чем другие возбужденные молекулы.  
 Итенсивность флуоресценции, возбужденной  
 данной энергией падающего света будет отпавать  
 мальной, но квантовый выход окажется тем же  
 самым» (16).

Указанные выше термодинамические и статистич-  
 еские выводы сами по себе достают <sup>неформально</sup> ~~достоверно~~ <sup>основываясь</sup>  
 обоснован закона Стокса. Однако <sup>полностью</sup> ~~необходимо~~ ~~разу-~~  
 брать только что цитированное утверждение, посколь-  
 ку его анализ <sup>может</sup> ~~должен~~ вскрыть конкретные физические



теории между молекулами определяют положение  
конечной величины в антиферромагнитной области. Но  
минимум же при <sup>этом</sup> возбужденные состояния молекул,  
однако, своеобразны

Обычно предполагается, что энергия возбужденная, <sup>воз</sup> ~~созд-~~  
~~минимум~~ в антиферромагнитной области как сумма энергий  
и тепловой энергии, этом же изолируется в дальнейшей  
за все время длительности возбужденного состояния  
от тепловых флуктуаций молекулы. Энергия молекул  
делится, так сказать, на "два пакета", один атомарный  
другой флуктуирующий. Минимумы в кривых  
средней длительности возбужденного состояния моле-  
кулы (для интересного диапазона) еще величина порядка  
 $10^{-9} - 10^{-8}$  сек. Между тем средняя длительность флюк-  
туация между созданными молекулами в газовой  
и жидкой фазе, определяющего длительность опреде-  
ного теплого состояния молекулы, еще величина по-  
рядка  $10^{-14} - 10^{-12}$  сек. Следовательно за время <sup>количественно</sup> возбуж-  
денного состояния молекулы времена ее тепловых со-  
стояний будут проходить тысячи и десятки раз.

Кроме того, ~~возможно~~ <sup>возможно</sup> важным фактом резкого  
поведения выхода люминесценции в антиферромагнитной  
области, указывается, что изотопная картина  
двух изотопных пакетов - атомарного атомарного  
и флуктуирующего атомарного <sup>едва ли можно предположить</sup>  
в ~~отличие~~ <sup>от</sup> ~~однородной~~ <sup>однородной</sup> ~~тогда~~ <sup>тогда</sup>, в действительности  
~~иначе~~ <sup>либо имели дело с одним флуктуирующим</sup>

возбужденными состоянием, определяемыми однов-

решением соответствующих уравнений и конформных отображений  
в пользу предложения о функционировании возбужден-  
ного состояния молекулы вообще, а также всего, каковой частью она  
покажется ее частице в среднем взаимодействии с тепловой  
движением возбужденного состояния, протекающим, несомненно, во функциях  
состояния и энергии в процессах тепловой динамики  
излучения условий. Дальнейшие функционирования теплового состояния  
с другими молекулами. Важно

С точки зрения кинетики функционирования возбужден-  
ного состояния молекулы вещь легко измеряется  
объемом потери энергии в процессе возбужденного состояния

Состояния. Характеристическими спектрами могут  
быть различные. Наиболее редкое и редкое нахождение  
состояния Стокса в его первоначальной форме имеет  
место при сохранении <sup>напряженности</sup> распределении энергии в спек-  
ре флуоресценции при атомно-молекулярном возбуждении  
(случай I). Характеристическим наименьшим элементом флюо-  
ресценции в первом приближении является γ. Излучение  
возбуждающего света обозначим γ и эквивалент-  
ную реакцию, отвечающую мгновенному состоянию  
тепловой энергии данной молекулы, γ' (ср. рис. 2).  
Среднюю эквивалентную реакцию, определяемую  
температурой среды обозначим γ''.

Процесс поглощения света происходит мгновенно  
и при указанных условиях (случай I) необходимо  
здесь в момент поглощения удовлетворить соотношению:

$$\underline{\gamma} + \underline{\gamma'} \geq \underline{\gamma''} \quad (1)$$

Все остальные возбужденные состояния функционирования

## Нейрон и стр. 7

Во время возбуждения, естественно, должно обратное  
и в возбужденном состоянии. С другой стороны из хороших  
условий в насущной форме факта, следовательно, стр.  
или возбуждения из одной <sup>за время возбуждения</sup> ~~моментов~~ в другую <sup>почти</sup> ~~они~~:  
соответственно следует необходимость функционирования  
возбужденного состояния.

Отметим, что под функционированием возбужденного состоя-  
ния мы имеем в виду некоторую неопределенность  
его энергии во время темновой пертурбации. После  
преращения последней усложняется до следующей  
функционирования нормального определенного возбужденного  
состояния.



состоянии условие (1) будет многократно нарушено, <sup>8</sup> при этом будут осуществляться соотношения:

$$\sqrt{v' + v} < v_0 \quad (2)$$

Функционирующее возбужденное состояние, отвечающее излучению кванта  $h\nu_0$  при этом не может сохраниться и все энергия кванта должно перейти в тепло. Очевидно далее, что чем больше  $v'$ , функционирующей для поддержания светоты  $\nu_0$ , и тем ниже температура, тем чаще будет осуществляться условие (2)

С изложенной точки зрения принцип селективности возбужда молекулы в активной области фотодинамики в функционировании характере возбужденной молекулы и в редком расхождении величин длительности возбуждения и длительности определения теплового состояния молекулы

В реальных условиях, особенно в свете, особенно на опыте, условие (2) вполне можно определить невозможность излучения и переходом поперечной световой энергии в тепло. Для этого.



малы, вычитывая отсюда амплитудную лю-  
минесценцию с выходом, правым углом едн-  
лину. Амплитудные световые могут наблюдаться  
при очень кратковременных <sup>или</sup> возбуждениях и непофод-  
ствено ~~за~~ следующим за ними кратковремен-  
ным наблюдением.

Существенно отметить, что природа обобщенно  
закона Стокса во всех его частях, как в первой  
(Эйнштейновской), так и в амплитудной идео-  
суженной — это Квантовая. Закон Стокса не имеет  
классического аналога.

Поступило

6 I 1950

Академия наук СССР

Физический институт им. П. Н. Лебедева

Надпись к рисункам

Зависимость абсолютного энергетического  
выхода люминесценции рефлектора флуоресценции  
от длины волны возбуждающего света.

Рис. 1

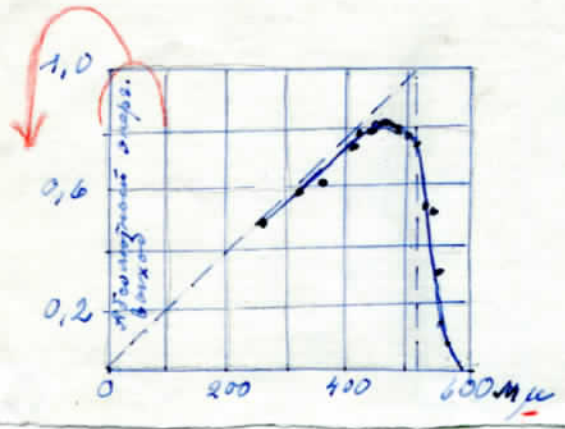
Рис. 2. Схема возбужденного  
флуоресцирующего состояния флюо-  
ресцирующей молекулы.

DATA

K em. Babunova

Рис. 1 с надг.

3/11



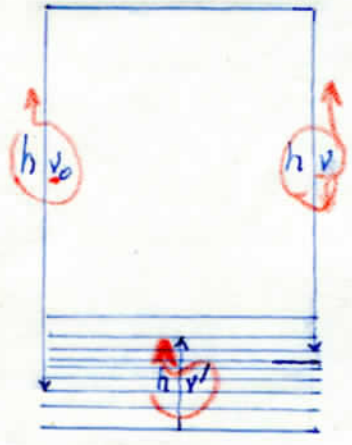
DATA

K em. Babunova

Рис. 2 с надг.

4/5

hν - boundary value



Угасившееся свечение

9/11

- 1) R. Walter Wied. Ann. 34, 322 (1888); 36, 522 (1889).
- 2) P. Pringsheim Fluorescence and phosphorescence. New York 1949.
- 3) S. Valentiner u. M. Rössiger Berl. Ber. (1924) ~~7~~ 240; ZS. f. Phys. 36, 81, 1926. Cf. maunne S. J. Wawilow. ZS. f. Phys. 32, 236 (1925).
- 4) S. J. Wawilow. ZS. f. Phys. 42, 311 (1927).
- 5) Cu. u. anp. P. P. Codoume. ~~Dokl. Akad. Nauk~~ 31, 741 (1911); M. H. Ausch = Угасившее свечение 5, 1950.
- 6) S. Szczeniowski. Bull. de l'Acad. Polon. (A), 127 (1927); C. R. de la Soc. Polon. physique, ~~Ann.~~ VIII, 53 (1927).
- 7) Cu. u. anp. Lenard P. Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei den Phosphoren Abh. d. Heidelberger Ak. (1914); Handb. d. exp. Physik 23, 946 (1928).
- 8) P. Pringsheim. ZS. f. Phys. 5, 7, 735 (1929).
- 9) P. Pringsheim ~~Journ.~~ <sup>Journ.</sup> Phys. u. SSR 10, 495 (1946).
- 10) F. Urbach. ~~Sitzb. d. Wien. Acad.~~ <sup>Sitzb. d. Wien. Acad.</sup> Abt. IIa 138 ~~2d~~ 79. H. 34 473 (1930).
- 11) C. G. Gerasimov ~~Uch. Zap. Vses. Akad. Nauk~~ <sup>Uch. Zap. Vses. Akad. Nauk</sup> 44, 7, 3 (1942); ~~Journ.~~ <sup>Journ.</sup> Phys. u. SSR 3, 68 (1945); ~~Journ.~~ <sup>Journ.</sup> Phys. u. SSR 10, 499 (1946).
- 12) N. D. Sanday ~~Journ.~~ <sup>Journ.</sup> Phys. u. SSR 10, 503 (1946).
- 13) Z. A. Adupov. ~~Dokl. Akad. Nauk~~ <sup>Dokl. Akad. Nauk</sup> 69, 759 (1949); ~~Ann. Inst. Phys.~~ <sup>Ann. Inst. Phys.</sup> 40 341 (1950).
- 14) P. Pringsheim loc. cit. с. 308.
- 15) P. Pringsheim loc. cit. с. 3.
- 16) P. Pringsheim loc. cit. с. 386.