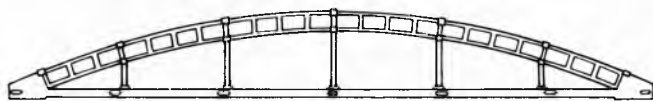
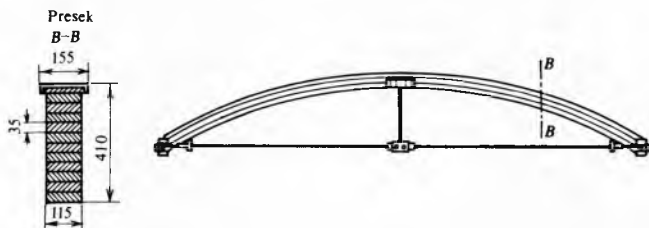


Kad je luk postavljen iznad kolovoza, izvodi se kruti luk sa mekom ili krutom zategom, meki luk sa krutom zategom (sl. 14a) ili luk sa zategom i kosim vešaljima (sl. 14b).

Krovovi hala izvode se kao prefabrikovani lukovi tankozidnih preseka sa dijafragmama koji se realizuju montažom armiranobetonskih elemenata, vešaljki i zatega (sl. 15). Odnos strele i raspona luka je obično  $1/5 \cdot 1/8$ . Drveni lučni nosači formiraju se lepljenjem lamela (sl. 16), a čelični lukovi izvode se kao puni limeni ili rešetkasti nosači.

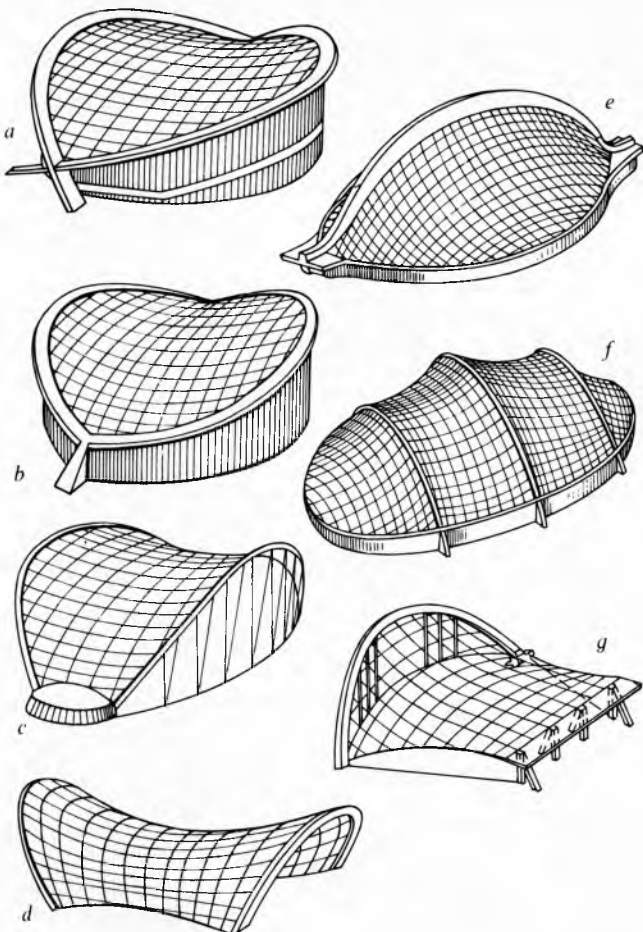


Sl. 15. Armiranobetonski prefabrikovani krovni lučni nosač

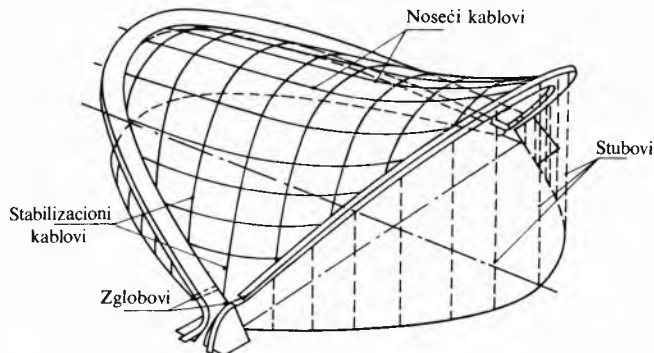


Sl. 16. Drveni krovni lučni nosač. *Levo* presek kroz nosač od drvenih lamela

Lučni nosači visećih krovova prihvataju sile od čelične kablovske mreže u različitim kombinacijama: dva ukrštena luka u kosim ravninama (sl. 17a), dva luka u kosim ravninama spojena kod zajedničkih oporaca iznad nivoa terena (sl. 17b), dva razmaknuta luka u kosim ravninama (sl. 17c), dva udaljena luka u kosim ravninama (sl. 17d), jedan luk u vertikalnoj ravni (sl. 17e), tri luka u paralelnim vertikalnim ravninama (sl. 17f) i jedan



Sl. 17. Dispozicije visećih krovova od čeličnih kablovskih mreža koje se oslanjaju na lučne nosače



Sl. 18. Sedlasti viseći krov sa čeličnim kablovima oslonjenim na konturne lukove u kosim ravninama

luk u kosoj ravni (sl. 17g). Reakcije čelične kablovske mreže sedlastog visećeg krova (sl. 18) prenose se na lukove u kosim ravninama koji su oslonjeni na dva zajednička oporca i više stubova.

LIT.: I. P. Prokofjev, Teorija konstrukcija I, II i III deo (prevod). Građevinska knjiga, Beograd 1959, 1960, 1961. — A. Feige, Stahlbrückenbau, u knjizi Stahlbau 2. Stahlbau Verlag, Köln 1964. — K. Beyer, Statika u armiranom betonu (prevod). Građevinska knjiga, Beograd 1965. — H. M. Kurzanov, Альбом конструкций висячих покрытий. Высшая школа, Москва 1965. — Б. Я. Орловский, Промышленные здания. Высшая школа, Москва 1975. — А. А. Петрова-Ловский, Проектирование деревянных и железобетонных мостов. Транспорт, Москва 1978. — V. Brčić, Dinamika konstrukcija. Građevinska knjiga, Beograd 1978.

Đ. Zloković

**LUMINESCENCIJA**, elektromagnetsko zračenje iz tvari koje je posljedica nekog netermalnog procesa. Pojam se obično odnosi u užem smislu na vidljivo zračenje.

Luminescentne pojave primijećene su u najranijoj povijesti u obliku svjetlećih bakterija u moru, krijesnica, prilikom raspadanja organskih tvari itd. Te su pojave tisudjećima zbunjivale ljude. Pojava luminescencije ispitivana je još prije naše ere u Kini i Grčkoj (Aristotel), no prvi je temeljitije ispitivao luminescenciju oko 1603. V. Cascariolo iz Italije. On je empirijski sintetizirao anorgansku luminescentnu tvar, nazvanu *lapis solaris* (sunčani kamen). Kasnije se ustanovilo da je Cascariolo pretvorio žarenjem barij-sulfat u slabo luminescentni barij-sulfid ( $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{BaS} + 2\text{CO}_2$ ). Cascariolo je primijetio da kamen apsorbira svjetlost danju a modro tinja noću. Za Cascariolov kamen bilo je predloženo mnogo imena, između kojih je prevladao naziv kamen *fosforus*. Taj se naziv od 1640. pripisuje i drugim luminescentnim tvarima.

J. Canton, Englez, dobio je 1768. žarenjem školjke kamenice intenzivniju luminescenciju od Cascariola. Radi se o reakciji kalcij-karbonata sa sumporom što je dalo luminescirajući kalcij-sulfid ( $2\text{CaCO}_3 + 3\text{S} \rightarrow 2\text{CaS} + 2\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ ). T. Sidat, Francuz, 1886. god. žario je cink-oksidi u struji vodik-sulfida ( $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$ ) i tako dobio tvar koja zeleno luminescira. Tek je A. Kerneuil 1886. dokazao da Cantonova tvar luminescira samo ako su prisutni tragovi bizmuta, a da su tragovi bakra bitni za luminesciranje Sidatove tvari.

Naziv *luminescencija* prvi je upotrijebio 1888. njemački fizičar E. Wiedemann za sve pojave svijetljenja koje nisu uvjetovane samo porastom temperature. Kasnije se uveo naziv *fosfor* koji se i danas upotrebljava ne samo za kemijski element nego često i za krute luminescentne tvari. Stokes je predložio naziv *fluorescencija* za luminescenciju kraćeg trajanja od  $10^{-8}$  s, dok naziv *fosforescencija* obuhvaća luminescenciju dužeg trajanja.

#### TIPOVI LUMINESCENCIJE

Od Cascariolovog vremena mnoge su tvari bile podvrgnute različnim postupcima da bi se otkrile nove luminescentne tvari i novi načini pobude.

U modernoj se terminologiji upotrebljavaju prefiksi kojima se označuju način pobude pri pojedinim vrstama luminescencije. Poznati tipovi luminescencije jesu: bioluminescencija, kemijska luminescencija, triboluminescencija, termoluminescencija, fotoluminescencija, katodoluminescencija, ionoluminescencija, elektroluminescencija, radioluminescencija i rendgenoluminescencija.

**Kemijska luminescencija i bioluminescencija.** Pri kemijskoj luminescenciji emitira se energija oslobođena pri nekim egzotermnim kemijskim reakcijama. Te su kemijske reakcije obično oksidacije, pa se tako kemijska luminescencija događa na isti način kao i luminescencija anorganskog kemijskog elementa fosfora kada se on promatra na vlažnom zraku. Prvi put je to primijećeno 1699. godine.

**Bioluminescencija** je kemijska luminescencija u živim tvarima. To su pojave svjetlucanja različitih bakterija u moru, krijesnica, svijetlećih crva, trulih panjeva itd. Godine 1799. A. Humboldt je pokazao da je za luminescenciju trulog drveta bitna prisutnost zraka, odnosno kisika, a to znači da se zbiva oksidacija. Neke životinje reguliraju kemijske reakcije propuštanjem zraka u svoju unutrašnjost, gdje kisik reagira sa specijalnim organskim fluidima koji su u životinjama sintetizirani. Svijetleći crvi i krijesnice reguliraju svoju luminescenciju tako da im je razdoblje svjetlosne emisije za vrijeme parenja.

**Triboluminescencija** je emisija svjetla pobuđena struganjem ili lomljenjem komada, odnosno velikih kristala nekih tvari. To već 1605. spominje F. Bacon opisujući pokuse sa šećerom. Ta se luminescencija očituje u brojnim organskim i neorganskim tvarima, a posljedica je formiranja suprotnih električnih naboja na površinama tvari. Između tako nabijenih površina dolazi do električnog izboja u zraku. Uočava se plavo tinjanje koje dolazi od atmosferskog dušika koji se u izboju pobuđuje. Time je ova luminescencija zapravo elektroluminescencija proizvedena mehaničkim putem.

**Termoluminescencija** je emisija svjetla luminescentnih kristala koji su zagrijani. R. Boyle je 1663. istraživao takvu emisiju iz dijamanta. Izgledalo je kao da toplina sama može pobuditi luminescentni materijal. Prošlo je više od dva stoljeća eksperimentiranja prije nego što se ustanovilo da toplina jednostavno ubrzava emisiju svjetla iz materijala, koji je ranije bio pobuđen nekim drugim načinom, kao što je to pobuda ultraljubičastim zračenjem ili električnim izbojem.

**Fotoluminescencija** nastaje zbog pobude tvari svjetlom. J. W. Goethe i T. J. Seebeck izlagali su 1792. uzorak Cascariolovog kamena svjetlu koje je prošlo kroz optičku prizmu i time postigli prva važnija zapažanja ove vrste luminescencije. Oni su opazili posebno jaku emisiju kada je taj kamen bio postavljen izvan vidljivog dijela spektra, na strani ljubičastog zračenja. J. W. Ritter našao je 1801. da je ova pojava pobuđena nevidljivim, ultraljubičastim zračenjem koje je padalo na kamen. Time je i otkrio ultraljubičasto zračenje. Efekt se vidio i na nekim drugim luminescentnim tvarima. Gotovo u isto vrijeme bilo je pomoću luminescencije otkriveno nevidljivo infracrveno zračenje. Tada su J. W. Ritter i T. J. Seebeck ustanovili da infracrveno zračenje smanjuje fosforescentnu emisiju. Kasnije je pronađeno da je to karakteristično samo za neke tvari i za pobudno zračenje nekih valnih duljina. Sa zračenjem drugih valnih duljina i drugim tvarima dobiva se stimulirani efekt. Primijećeno gašenje emisije pobuđeno infracrvenim zračenjem tumači se činjenicom da to zračenje konvertira potencijalnu emisijsku energiju u toplinu umjesto u svjetlo.

**Elektroluminescencija** je luminescencija u bilo kojoj tvari, plinu, kapljevinu ili krutini, koja je pobuđena elektronima. Obično se elektroni ubrzavaju u električnom polju, tako da dobiju dovoljno energije i mogu pobuditi luminescentne tvari. Pri tome električno polje može biti konstantno ili promjenljivo, a izvor elektrona može biti izvan ili unutar uzorka. Pojavu koja se pripisuje elektroluminescenciji prvi je opazio 1672. O. Guericke pri trenju sumporne lopte u mraku. Pri tome do emisije svjetlosti dolazi zbog električnog izboja u zraku, popraćeno i zvučnim efektom. Mnogo kasnije, 1752. god., B. Franklin je identificirao munju kao prirodni luminescentni fenomen. Munja i luminescencija u Guerickeovom pokusu uzrokovane su elektronima pri električnom izboju u plinu, pa su oba efekta elektroluminescencija. U vremenu od 1705. do 1711. god. F. Hauksbee izveo je pokuse u kojima je električnim izbojem pobudio na svjetlucanje mnoge tvari, uključujući staklo, kamenicu (školjku), vunu i kremen koji su bili

elektrizirani trenjem ili lomljenjem u djelomičnom vakuumu. J. Canton je 1768. god. potvrdio da luminescentne tvari mogu biti lako pobuđene izlaganjem električnim iskrama.

Kada su se mogli postići visoki naponi i time jaki električni izboji u razrijeđenim plinovima, porastao je interes za primjenu elektroluminescencije za električnu rasvjetu. J. P. Gassiot je 1854. demonstrirao električnu svjetiljku u kojoj se primjenjuje visokonaponski izboj CO<sub>2</sub> pri niskom tlaku i koja je davala približno bijelu svjetlost. Tu vrstu svjetiljke dalje su razvili D. McFarlan Moore i G. Claude, a također i N. Tesla, u razdoblju od 1890. do 1900. god. U primjeni su se fluorescentne svjetiljke pojavile tek 1930. god. U fluorescentnoj svjetiljci primjenjuje se kombinacija elektroluminescencije i fotoluminescencije. Elektroni pobuđuju živine atome koji emitiraju, između ostalog, i ultraljubičasto zračenje. Ovo zračenje zatim pobuđuje luminescentni premaz koji emitira vidljivu svjetlost (v. *Električno osvjetljenje*, TE 4, str. 270-273).

**Katodoluminescencija** je vrsta elektroluminescencije, a nastaje bombardiranjem luminescentne tvari elektronima. J. Plücker je 1858. ustanovio da elektroda u izbojnoj posudi evakuiranoj do određenog stupnja vakuuma emitira zrake koje se mogu otkloniti u magnetskom polju. To se opaža pomicanjem svijetle mrlje koju emitira stijenka staklene posude na mjestu gdje zrake iz katode udaraju na nju. Tako luminescentna emisija stakla omogućava da se uoči nevidljivo zračenje. Pokusi su pokazali da ovo zračenje može uzrokovati jaku luminescentnu emisiju iz mnogih luminescentnih tvari. E. Goldstein je ustanovio da se ovo zračenje može otkloniti u električnim poljima i nazvao ga je *katodnim zrakama*. Niski tlak pri kojemu se to događa naziva se *katodni vakuum*. Kasnije je J. J. Thomson 1897. dokazao da su to električki nabijene čestice. Poslije 1900. god. te se nabijene čestice nazivaju elektronima. Brojne su tvari bile izložene djelovanju katodnih zraka. Upadljiva luminescencija dobila se iz platinocijanida, uranovih soli, dijamanta, rubina i nekih drugih čvrstih tvari. K. F. Braun je 1897. napravio katodnu osciloskopsku cijev. Ta je cijev omogućavala promatranje brzih električnih i magnetskih promjena, koje se nisu mogle pratiti mehaničkim putem. Početkom 1920. Braunova cijev je modificirana i poboljšana djelotvornijim katodoluminescentnim tvarima i uvođenjem postupka za modulaciju intenziteta elektronskog mlaza. Katodna se cijev upotrebljava i kao televizijski i radarski kineskop. Također se, npr., katodoluminescentne tvari upotrebljavaju kao premaz na zastorima elektronskog mikroskopa čime se nevidljiva elektronska slika transformira u vidljivu sliku s vrlo sitnim detaljima.

**Ionoluminescencija** je luminescencija pobuđena ionima. Nakon katodnih zraka primijećene su tzv. kanalne zrake (Goldstein, 1886), za koje se pokazalo da su pozitivni ioni zaostalih čestica plina u cijevi pri katodnom vakuumu. Obje vrste zraka mogu pobuditi luminescenciju u nekim plinovima i krutinama. Ioni su se, međutim, pokazali manje prikladni za pobudu od elektrona.

**Radioluminescencija** je luminescencija tvari pobuđena radioaktivnim  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -zrakama. Pokus H. Becquerela iz 1896. doveo je kasnije do njihovog otkrića. To su zrake koje su spontano emitirane iz atomskih jezgara urana, radija, torija i drugih radioaktivnih tvari.

Najranija primjena radioluminescencije jest premazivanje bročjanika i kazaljki satova i instrumenata tako da su bili vidljivi u mraku. Premaz je bio smjesa fosfora i luminescentnih radioaktivnih tvari.

**Scintilacija** je iskričavo svjetlucanje, prouzročeno bombardiranjem luminescentnih kristala  $\alpha$ -česticama, vidljivo tek očima prilagođenim na mrak. Odvojeni bljeskovi dokaz su da je tvar pobuđena diskretnim česticama. Na temelju te pojave načinjeni su scintilacijski detektori radioaktivnog zračenja.

**Polarno svjetlo** je također radioluminescencija. Elementarne čestice sa Sunca zbog svog naboja otklonjene su magnetskim poljem Zemlje i kreću se prema magnetskim polovima. U interakciji s molekulama zraka one proizvode heterogene pljuske mezone, elektrona, fotona i drugih sekundarnih čestica. Ove čestice pobuđuju plinove u atmosferi uz raznobojnu fluorescentnu emisiju.

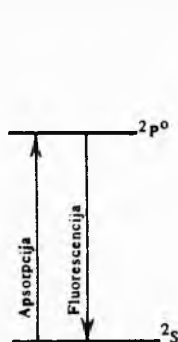
**Rendgenoluminescencija** je luminescencija pobuđena rendgenskim zračenjem. Mnoge tvari luminesciraju pod utjecajem rendgenskih zraka. Upotrebljavaju se za fluorescentne zastore na kojima se dobivaju vidljivi detalji struktura kostiju i drugih unutrašnjih struktura ljudskog tijela. Dobivanje rendgenskih zraka je samo po sebi luminescentni proces, pa je tako rendgenoluminescencija sekundarna luminescencija u dvostepenom procesu.

### OSNOVNE ZAKONITOSTI

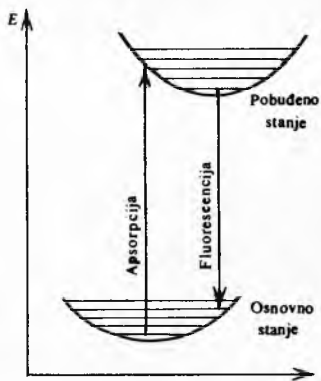
**Fluorescencija i fosforescencija.** Fluorescencija je neposredna spontana luminescentna emisija kakvu daje jednostavni izolirani pobuđeni atom. Trajanje fluorescencije za optičke fotone iznosi  $\sim 10^{-8}$  s, dok je to trajanje za rendgenske zrake mnogo kraće, pa za zrake valne duljine manje od 0,1 nm iznosi  $\sim 10^{-16}$  s. Trajanje luminescencije dulje od  $10^{-8}$  s može se dobiti pri poludopuštenim radijativnim prijelazima u izoliranom atomu ili sudjelovanjem prikladnih susjednih atoma koji će izmijeniti vrijeme života pobuđenih stanja nekih atoma ili centara u tekućini ili krutini. Takvi su luminescentni materijali fosforescentni.

**Luminescencija plinova.** Najjednostavnije luminescentne tvari jesu monoatomni plinovi. Nastajanje luminescencije je složeno jer je atom sastavljen od jezgre i jednog do stotinu elektrona, među kojima postoji zamršeno međudjelovanje. Za izolirani atom karakteristična su stacionarna elektronska stanja. Stoga pobuda i emisijski spektar ovisi samo o razlici u energiji elektronskih stanja vanjskih elektrona (v. *Atom*, TE 1, str. 456).

**Rezonantna fluorescencija** je fotoluminescencija u kojoj pobudno zračenje odgovara frekvenciji, odnosno valnoj duljini za prijelaz iz osnovnog u pobuđeno stanje, a emisija se zbiva s istom frekvencijom (sl. 1). Poznata linija živinih para od 253,7 nm jest drugi primjer rezonantne fluorescencije. Ta emisija može biti također pobuđena elektronima energije 4,9 eV ili više. U smjesama monoatomnih plinova mogu biti ispunjeni uvjeti fotoluminescencije u kojoj se apsorpcija pobudnog zračenja prenosi s prve na drugu tvar koja emitira zračenje. Karakterističan primjer je fluorescencija talija u smjesama talijevih i živinih para osvijetljenih zračenjem žive od 253,7 nm.



Sl. 1. Grafički prikaz prijelaza pri rezonantnoj frekvenciji za natrijeve pare pri niskom tlaku



Sl. 2. Ovisnost energije  $E$  elektronskih stanja o udaljenosti  $R$  među atomima molekula za osnovna i pobuđena stanja

Za dvoatomne i poliatomne plinove, energije elektronskih stanja ovisne su o udaljenosti među atomima molekula (sl. 2). Za dvoatomnu molekulu koordinata  $R$  je razmak između dvaju atoma. Svakom elektronskom stanju pripada niz vibracijskih razina koje se također vide na slici. Optički prijelazi događaju se s nekom od individualnih vibracijskih razina višeg elektronskog stanja na neko od individualnih vibracijskih razina nižeg elektronskog stanja. Ti su prijelazi suglasni s Franck-Condonovim principom (v. *Fotokemija*, TE 5, str. 597). U najviše slučajeva emitirana energija manja je od pobudne i emisija se obavlja na većoj valnoj duljini nego fotopobuda, tj. na nižoj frekvenciji. To je poznato kao *Stokesovo pravilo*. Teorijsko tumačenje Stokesovog pravila svodi se na činjenicu da se svaki foton energije  $h\nu$  (gdje je  $h$  Planckova konstanta,

a  $\nu$  frekvencija) pri luminescenciji dobiva na račun apsorbiranog fotona energije  $h\nu_0$  uz  $\nu_0 > \nu$ . Pri svakom takvom procesu dio energije  $A$  apsorbiranog fotona ulaže se u različite procese među molekulama, pa prema zakonu održanja energije slijedi:  $h\nu = h\nu_0 - A$ . Veličina  $A$  je pozitivna i uvjetuje Stokesov pomak.

Jod je tipična dvoatomska luminescentna molekula koja, kada se pobudi zelenim svjetlom, daje vidljivu emisiju na nešto većim valnim duljinama. Benzen i anilin su tipične poliatomske molekule koje luminesciraju kao pare.

U nekim slučajevima, npr. na visokim temperaturama, kada su više vibracijske razine osnovnog elektronskog stanja naseljene zbog termalne pobude, primjećuje se također anti-Stokesova emisija, tj. emitirana svjetlost je više frekvencije od pobude.

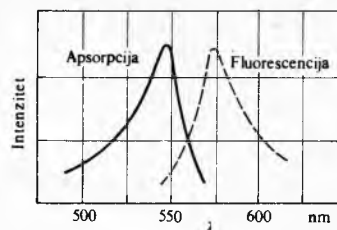
Kako se sva apsorbirana energija ne izlučuje u obliku luminescentne energije, može se naći odnos emitirane i apsorbirane energije luminescentnog materijala. Taj se odnos naziva *stupnjem djelovanja luminescencije*, a bitno ovisi o tvari koja emitira i uvjetima eksperimentiranja. Prvi ga je odredio S. I. Vavilov (v. *Fotokemija*, TE 5, str. 597).

**Luminescencija organskih tvari.** Elektronska stanja većine organskih luminescentnih tvari u fazi kapljevine ili fazi krutine (čvrste tvari ili otopine u inertnim otapalima) u dobroj su aproksimaciji opisane elektronskim stanjima slobodne molekule u plinskoj fazi. To znači da su međumolekularne sile slabije nego sile unutar molekula. Fotopobuda i spektar luminescentne emisije tih supstancija u kondenziranim fazama slični su spektru para. Međumolekularne sile, međutim, dosta su velike pa dovode do proširenja apsorpcijskih emisijskih linija. U nekim slučajevima dolazi do prijenosa elektronske energije između molekula prije negoli unutar molekule nastanu vibracijske relaksacije, pa se zapaža Stokesov pomak.

Mnoge organske luminescentne tvari jesu aromatske molekule srodne bojilima. Natrijeva sol fluoresceina u vodenoj otopini je dobro poznata kao djelotvorna fluorescentna tvar. Druge organske tvari luminesciraju uspješno kada su otopljene u organskim otapalima. Terfenil u ksilenu je tekući  $\beta$ - i  $\gamma$ -scintilator s emisijom u bliskom ultraljubičastom području. Neke organske molekule luminesciraju najbolje u organskim sredstvima. Primjer je jednopostotni antracen u naftalenu koji je dobar scintilator s emisijom u modrom području. U ovim otopinama energiju apsorbiraju molekule otapala. S otapala energija se prenosi na tvar koja se otapa i koja luminescira.

Neki kristali čistih organskih tvari također luminesciraju. Primjer je kristal benzena.

Fluorescentna emisija i dugovalna apsorpcija organskih tvari često su zrcalno simetrične (sl. 3), a može se objasniti pomoću koordinatnog modela na sl. 2. Za organske molekule koordinata  $R$  shematski je prikaz svih intermolekularnih koordinata.

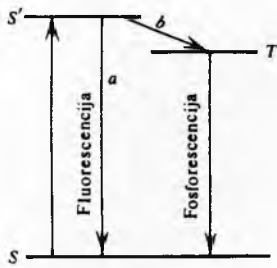


Sl. 3. Grafički prikaz ovisnosti apsorpcije i fluorescencije o valnoj duljini za rodamin u etanolu

Uz fluorescentnu emisiju, mnoge organske tvari posjeduju fosforescentnu emisiju (grafički prikazano na sl. 4). Pri fosforescenciji odvija se najprije neradijativna relaksacija s pobuđenog singuletnog stanja na tripletno stanje, a zatim radijativna sa tripletnog stanja na osnovno singuletno stanje (v. *Fotokemija*, TE 5, str. 597).

Helati rijetkih zemalja ispituju se za primjenu u laserima. Pobuda se zbiva u širokim apsorpcijskim vrpčama liganda. Energija se prenosi na ljusku  $4f$  atoma rijetkih zemalja. Luminescentna emisijska linija rijetkih zemalja jest koherentno zra-

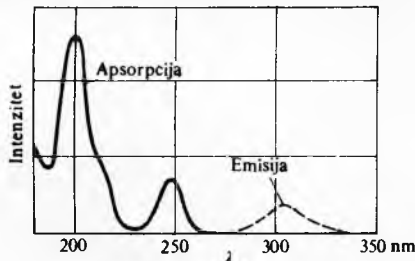
čenje velikog intenziteta. Fluorinirani Eu-acetonat otopljen u acetonitrolu primjer je za tekući laser koji radi na temperaturi blizu sobne.



Sl. 4. Prikaz prijelaza iz pobuđenog stanja u osnovno stanje: *a* direktno uz fluorescenciju ili *b* postupno, prvo neradijativnim prijelazom u tripletno stanje, a iz njega u osnovno uz fosforescenciju

**Luminescencija neorganskih kristala** većinom dolazi iz luminescentnih centara, aktivatora, primjesa ugrađenih u kristalnu rešetku ili zbog nesavršenosti kristala. Pojam centara je 1890. uveo P. Lenard. U toj koncepciji aktivatorski atomi sa susjednim atomima čistog kristala osiguravaju lokaliziranu apsorpciju pobudne energije nakon koje slijedi emisija dijela apsorbirane energije u obliku svjetla. Nađeno je da je optimalna količina aktivatora 0,001–0,3% od mase čistog kristala. Ako su centri pregusti, dolazi do gušenja luminescentne emisije. Neke tvari, međutim, luminesciraju bez nekog dodatnog aktivatora. Primjer su čisti kalcij-volframat ( $\text{CaWO}_4$ ) i cink-silikat ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ). U njima kao luminescentno središte služe određene strukturalne grupe kao  $\text{WO}_4$  u  $\text{CaWO}_4$  i  $\text{SiO}_4$  u  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ .

Jednostavni ionski kristali, alkalni halogenidi, postaju luminescentni kada im se dodaju prikladne primjese (sl. 5). Spektar može biti kvalitativno objašnjen pomoću sl. 2.



Sl. 5. Apsorpcijski i emisijski spektar za KCl u koji je unesen Tl na kationske položaje

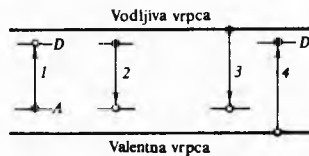
Mnogi neorganski kristali postaju luminescentni kada su im dodani metalni ioni. Luminescencija obuhvaća interkombinacijski prijelaz (v. *Fotokemija*, TE 5, str. 597), pa može biti upotrijebljena teorija kristalnog polja (v. *Atom* TE 1, str. 472) da bi se objasnili apsorpcijski i emisijski spektri. Najčešći aktivatorski ion je divalentni mangan. Njime se aktiviraju tvari kao  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{ZnS}$  i  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  (kalcij-fluorofosfat, koji se često aktivira sa  $\text{Sb}^{3+}$  i glavna je tvar za fluorescentne svjetiljke). Ultraljubičasta svjetlost valne duljine 253,7 nm emitirana iz atoma žive pobuđuje na emisiju u modrom  $\text{Sb}^{3+}$ , a u narančastom području  $\text{Mn}^{2+}$ . Poznata je luminescentna tvar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kojemu je dodan  $\text{Cr}^{3+}$ . Pobudi odgovara široka apsorpcijska vrpca, dok je emisija u uskom pojasu. Primjenjuje se u rubinskom laseru.

Ioni rijetkih zemalja u neorganskim kristalima i staklima daju usku emisijsku vrpcu. Tako npr. samarij, europij i terbij emitiraju u vidljivom području, neodim u infracrvenom, a gadolinij u ultraljubičastom području. Primjenjuju se u laserima, fotoniskim brojačima i televiziji u boji.

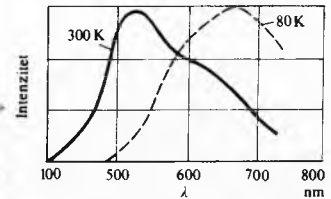
Tvari dvostrukoo aktivirane rijetkim zemljama, npr.  $\text{YF}_3 \cdot \text{Yb}$ ,  $\text{Tm}$  imaju veliku anti-Stokesovu emisiju. Pobuda je u infracrvenom području, a emisija u vidljivom.

Kristali cink-sulfida ( $\text{ZnS}$ ) dobro su poznati po svojoj elektroluminescenciji. To su složeni poluvodiči. Osnova njihove luminescencije jesu nesavršenosti ili dvije primjese. Jedna se primjesa naziva aktivatorom, a druga koaktivatorom. Supstitucija atoma grupe Ib (Cu, Ag, Au) za Zn ili atoma grupe Vb za S kao aktivatora daje diskretna stanja iznad valentne vrpce. U neutral-

nom kristalu s ovim primjesama najviše stanje je prazno, tj. posjeduje pozitivnu šupljinu i može primiti elektron iz valentne vrpce. Aktivator se u skladu s poluvodičkom notacijom naziva akceptorom. Supstitucija atoma grupe IIIb (Al, Ga, In) za Zn ili grupe VIIb za S kao koaktivatora daje seriju diskretnih stanja ispod vodljive vrpce. U neutralnom kristalu sa samo ovim koaktivatorskim primjesama u diskretnom stanju nalazi se elektron, pa se koaktivator ponaša kao donor. Istodobnim unašanjem aktivatora i koaktivatora u kristal  $\text{ZnS}$  dolazi do prijelaza elektrona s donora na akceptor, čime donor postaje pozitivno, a akceptor negativno nabijen. Coulombovo privlačenje donora i akceptora u rešetki dovodi do stvaranja parova. Nakon prijelaza elektrona iz osnovnog stanja akceptora na pobuđeno stanje najbližeg donora (1 na sl. 6) slijedi luminescentna emisija (2 na sl. 6). Bez pridruženog donora ovaj je proces jednak, osim što neperturbirana stanja vodljive vrpce moraju biti direktno uključena u pobudu i emisiju (3 na sl. 6).



Sl. 6. Elektronska stanja i neki prijelazi akceptora, donora i parova akceptor-donor



Sl. 7. Spektar luminescentne emisije  $\text{Zn} \cdot \text{Cu}, \text{Ga}$  za dvije temperature pri termičkom pobuđivanju

(Pobuđuje se termički i svjetlom.) Spektar  $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}, \text{Ga}$  za dvije temperature prikazan je na sl. 7. U kristalima  $\text{ZnS}$ , donori koji nisu sjedinjeni s akceptorima jesu elektronske klopke i zbog njih nastaje dugotrajna i temperaturno ovisna fosforescencija (4 na sl. 6). Luminescentnu emisiju iz donor-akceptorskih parova, osim  $\text{ZnS}$ , daju i kristali  $\text{GaP}$ . U taj se kristal također mogu unijeti izoelektronski dodaci, kao dušik na mjesto fosfora. Ti su se dodaci pokazali kao djelotvorna radijativna rekombinacijska središta. Poluvodiči III i IV grupe s izoelektronskim dodacima ili s donor-akceptorskim parovima upotrebljavaju se u optoelektroničkim elementima (npr. kao svjetleće diode).

## PRIMJENA LUMINESCENCIJE

Vrlo važno svojstvo luminescencije jest mogućnost zapažanja emisije pri vrlo malim koncentracijama tvari. Često su dovoljne koncentracije reda  $10^{-6} \text{ kgm}^{-3}$ . Kako se promatranje obično može ograničiti na volumene reda  $10^{-7} \text{ m}^3$ , dovoljno je imati  $10^{-13} \text{ kg}$  luminescentne tvari da bi emisija bila primjetna. To omogućuje primjene luminescencije u rješavanju niza praktičnih zadataka.

**Luminescencijska analiza.** Metodama luminescencijske analize razvrstavaju se različne vrste stakla, sortiraju se šljake. Ocjenjuje se poroznost kamenih slojeva i građevnog materijala tako da se potapaju u fluorescentne otopine. U mnogim kemijskim postupcima, u organskoj, tehničkoj kemiji i biokemiji primjenjuje se luminescencijska analiza za raspoznavanje različitih komponenata u složenim smjesama.

U tekstilnoj se industriji primjenom ove analize otkrivaju inače neprimjetne masne mrlje na tkaninama.

**Luminescentna bojila.** Neki luminescentni materijali mogu istodobno djelovati i kao bojilo ili pigment, i kao luminescentni izvor zračenja. (Bojilo i pigment proizvodi kolor-efekt selektivnom refleksijom upadnog zračenja.) Takvi luminescentni materijali mogu npr. selektivno reflektirati crveno svjetlo, a s luminescentnim djelovanjem pretvaraju energiju apsorbiranog modrog i zelenog svjetla u dodatno crveno svjetlo. Takve luminescentne boje upotrebljavaju se za dobivanje vidljivog kolor-efekta u reklamama i oznakama.

Neka specijalna luminescentna bojila propuštaju svjetlo, a apsorbiraju ultraljubičasto zračenje koje pretvaraju u modro ili modro-bjeličasto svjetlo. Takva se bojila stavljaju u prašak za pranje, pa oprani predmeti imaju pojačani sjaj na Sunčevu svjetlu.

Pod utjecajem ultraljubičastog zračenja luminescentne tvari daju efekte koji se primjenjuju pri dekoraciji, u scenografiji i pri čitanju nevidljivih luminescentnih oznaka na rublju u čistionicama. Prirodni zubi luminesciraju blijedomodro pod utjecajem ultraljubičastog zračenja.

**Luminescencijska rasvjeta.** Luminescentne tvari se naveliko primjenjuju u rasvjeti. Tako npr. u visokotlačnim živinim sijalicama u izboju je dominantna emisija na kraćim valnim dužinama, pa se upotrebom optičkih filtara može dobiti samo ultraljubičasto zračenje. Ako se baloni takvih sijalica premažu fluorescentnim premazom koji pod djelovanjem ultraljubičastog zračenja svijetli crveno, poboljša se vidljivi dio spektra sijalice.

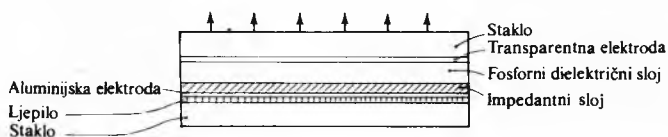
Osim već spomenutog luminescentnog premaza za fluorescentne cijevi ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{Sb} \cdot \text{Mn}$ ), koji daje približno bijelo svjetlo i koji je neotrovan, upotrebljavaju se još slijedeći:  $\text{Mg}_2\text{WO}_3$  sa svjetlomodrom emisijom,  $(\text{Zn} \cdot \text{Be})_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$  s narančastožutom emisijom,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$  sa zelenom emisijom,  $\text{CdSiO}_3 \cdot \text{Mn}$  s narančastocrvenom emisijom. Svjetiljke prekrivene spojevima kao što je npr.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Tl}$  uz maksimum emisije na 330 nm upotrebljavaju se za umjetno sunčanje.

**Luminescentni zastori.** Spojevi koji se nanašaju na zastore katodnih cijevi u radarima i osciloskopima jesu standardizirani i označeni slovom P. Takav je spoj  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}$  (oznaka P1) koji daje na zastoru zelenu emisiju. Često se upotrebljava i spoj  $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$  sa  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} \cdot \text{Cu}$  (oznaka P7) kojim se postiže brzo gašenje modre emisije pogodne za fotografsko snimanje i polagano gašenje zelene emisije pogodne za vizuelno promatranje. Osobito je vizuelno promatranje prikladno pri sporom gibanju zrake, kao na radaru i osciloskopu. Za crno-bijele TV-kineskope upotrebljavaju se modro i žuto emitirajući spojevi, kojih kombinacija daje emisiju u bijelom. Kombiniraju se  $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$  i  $\text{ZnS} \cdot \text{CdS} \cdot \text{Ag}$ . Za kolor-kineskope upotrebljavaju se tri spoja, za modro, crveno i zeleno emitiranje. Primjer kombinacije jest:



U elektrooptičkim cijevima za dobivanje slike također se upotrebljavaju luminescentni zastori. Ako uređaj pretvara infracrvenu sliku u vidljivu, cijev se naziva pretvaračem slike. Pretvarači slike upotrebljavaju se za noćno gledanje (v. *Infracrveno zračenje*, TE 6, str. 478). Primjenjuju se također u mikroskopiji objekata koji bi se mogli oštetiti vidljivim zračenjem. Ako se želi pojačati svjetlina slike bez promjene spektralnog područja, upotrebljavaju se pojačala slike. Ona se mnogo upotrebljavaju u astronomiji.

Fosforescirajući spojevi primjenjuju se u elektroluminescentnim pločama koje mogu poslužiti kao široki svjetlosni izvori srednje jakosti. Spoj, obično cink-sulfid ili selenid, raspršen je u transparentnom mediju i položen između dviju vodljivih elektroda od kojih je barem jedna transparentna (sl. 8).



Sl. 8. Shematski prikaz elektroluminescentne ploče

Ako između elektroda postoji napon, fosforescentni spoj daje jednoliku luminescentnu površinu. Ploče se upotrebljavaju kao ekran za prikazivanje alfa-numeričkih informacija na elektro-ničkim računalima. U pločama sastavljenim od guste mreže elektroda (na razmaku manjem od 1 mm) pobuđuje se izboj u plazmi. Elektroni pobuđuju luminescenciju fluorescentne tvari na anodi. Te se ploče mogu upotrijebiti kao kineskop za televizore u boji. Tada na anodi mogu biti tvari:  $\text{YVO}_4 \cdot \text{Eu}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}$  i  $\text{YVO}_4 \cdot \text{Pb}$  za dobivanje crvene, zelene i modre boje.

Fosforescentni zastori kao pojačala upotrebljavaju se u rendgenografiji, tako da se film obično ulaže između dva zasto-a tzv. folije.

**Geološka istraživanja.** Fotoluminescencija i katodoluminescencija mnogih minerala olakšava geološko ispitivanje, pri čemu služi prijenosni izvor svjetlosti koji omogućava neposredno proučavanje u sloju.

Ispitujući luminescenciju komada rude koja sadrži tragove nafte, postoji mogućnost procjene kvalitete nafte.

**Stimulirana luminescencija.** Elektroluminescencija PN-spojeva poluvodičkih materijala iskorištava se za dobivanje stimulirane emisije. Posebno je poznat GaAs-laser koji emitira lasersko zračenje u infracrvenom području, na 840 nm.

Za lasere s bojilom upotrebljavaju se luminescentne otopine organskih bojila, npr. otopina rodamina 6G u etanolu.

**Ostale primjene.** U kriminalistici luminescencijska analiza omogućava pronalaženje tragova krvi, te otkrivanje tekstova pisanih nevidljivom tintom. Također se uvodi metoda ispitivanja emitiranoj karakterističnog rendgenskog zračenja iz primjesa u tragovima sadržanih u uzorcima.

Metode su toliko osjetljive da su moguća i kvantitativna ispitivanja.

U paleontologiji fluorescentni snimci iskopina mnogo su bogatiji detaljima od običnih snimaka.

Novija je primjena luminescentnih tvari u solarnim elementima gdje luminescentni materijal povećava djelotvornost elemenata.

LIT.: H. W. Leverenz, An introduction to luminescence of solids. John Wiley and sons, New York 1950. — W. E. Barrows, Light. Photometry and illuminating engineers. McGraw-Hill, New York 1951. — E. N. Harvey, A history of luminescence from the earliest times until 1900. The American Philosophical Society, Philadelphia 1957. — F. Ed. Williams, Nature of luminescent centres in alkali halide and zink sulphide phosphors. J. Opt. Soc. Am., vol. 47; New York 1957. — G. S. Landsberg, Opći kurs fizike, III (prijevod s ruskog). Naučna knjiga, Beograd 1967. — L. Levi, Applied optics; A guide to optical system design, vol. 1. John Wiley and sons, New York 1968. — R. S. Becker, Theory and interpretation of fluorescence and phosphorescence. Wiley Interscience, New York 1969. — N. Reihl, Einführung in die Lumineszenz. Karl Thieme KG, München 1971. — V. Valković, Trace element analysis. Taylor and Francis Ltd, London 1975. — W. H. Weber, J. Lambe, Appl. optics; Luminescent greenhouse collector for solar radiation. J. Opt. Soc. Am., vol. 15; New York 1975. — H. Ushiki, Y. Fukushima, Invited lectures (abstracts) XIII<sup>th</sup> Conf. Phen. Ion. Gases, Berlin (DDR) 1977.

V. Henč-Bartolić D. Soldo

**LUŽENJE**, u užem smislu, operacija izdvajanja nekog sastojka (soluta) iz neke čvrste tvari (sirovine) kontaktom s otapalom koje ga otapa selektivno (ili barem dovoljno selektivno). U širem smislu luženje je proces koji osim toga obuhvaća i operacije pripreme sirovine za to, operacije razdvajanja otopine soluta (ili kratko otopine) od smjese ostatka čvrste tvari (ili jednostavno ostatka) i otapala, te na kraju soluta iz otopine i ostatka iz smjese s otapalom.

Pri tom treba razlikovati ostatak, kao tehnički proizvod, od netopljivog dijela sirovine, tzv. inerta, jer, strogo uzevši, tehničko luženje nije nikad potpuno. U luženju je prikladnije otopinu koja nije vezana za čvrstu tvar i smjesu čvrstih faza sustava s otapalom, odnosno otopinom, nazivati prema anglosaskoj terminologiji, gornjim, odnosno donjim tokom. Pri tom treba voditi računa o tome da se često i o otapalu govori kao o gornjem toku, a o sirovini kao donjem toku.

Zanemare li se priprema sirovine, načini otapanja, izdvajanja soluta iz gornjeg toka i razdvajanja ostatka i otapala iz donjeg toka, te gubici koji nastaju pri svemu tome, tako definirani proces u kontinualnoj izvedbi smije se prikazati shemom na sl. 1, gdje je tok otapala zatvoren. (Ta je slika procesa vrlo blizu gledišta vanjskog promatrača formirana za kratko vrijeme promatranja, jer mu se tada čini kao da od materijala u aparatu za izvođenje luženja ulazi samo struja sirovine, a izlaze struje soluta i ostatka.)

Osim otapanja samo fizikalnim procesima, u luženje se (u užem smislu) ubrajaju i mnogi procesi popraćeni kemijskim reakcijama, potrebnim da se supstancija koju treba izdvojiti, a koja nije topljiva, konvertira u solut (npr. pri hidrolizi drva, kuhanju celuloze, u brojnim metalurškim procesima izluživanja i raščinjavanja, brojnim procesima industrije pigmentata). Međutim, u ovom je članku opisivanje luženja nužno ograničeno na