

ZGODOVINA RAZISKOVANJA LUMINISCENTNIH SNOVI (I del)

Stanislav Južnič*

History of development of luminescent materials (Part I)

ABSTRACT

The development of the research of the luminescent materials is described from inventions to their use in Braun's cathode ray tube. Attention is put on the researches and writing about luminescence in Austria, specially in its Slovene part. First part of the article ends with Stokes' law in the middle of last century.

POVZETEK

Obravnavamo raziskovanje luminescentnih snovi od odkritij do uporabe v Braunovi elektronki. Več pozornosti posvečamo raziskavam in pisanju o luminescenci v tedanji Avstriji in še posebej v njenem slovenskem delu. Prvi del razprave sega do objave Stokesovega zakona sredi preteklega stoletja.

1 UVOD

"Fosforje imenujemo telesa, katerih medla svetloba je kot svetloba Lune in pogosto še šibkejša. Ne pustijo močnejšega vtisa v očesu, v katerem se zberejo, niti ne povzročajo zaznavne toplote, niti občutno ne povišajo temperature okoliških teles."

Tako je luminiforje in element fosfor s skupnim imenom "fosfor" opisal dolgoletni ljubljanski profesor fizike Ambschel pred dvesto leti (1792, 279, 280). Danes opišemo luminescenco z razliko med visoko energijo absorbiranih in nižjo energijo oddanih fotonov. Razlika med definicijama je plod stoletij raziskav, odkritij in tudi napak, ki so omogočile mnogotere uporabe luminiforjev, brez katerih si ni mogoče zamisliti sodobnega računalniškega in televizijskega sveta.

2. RAZISKOVANJE LUMINISCENCE PRED ODKRITJEM ULTRAVIJOLIČNE SVETLOBE

Svetlikanje snovi v temi je privabljal pozornost že v antiki. Bioluminescenco gob in rib je poznal že Aristotel (384 do 322 pr.n.š.), Plinius (23 ali 24 do 79) pa je opisal tudi fosforescenco kamnin (Wilde, 1843, 384-385).

Prvi opis fluorescence

Španski zdravnik Monardes je prvi objavil opis fluorescence mehiškega drevesa "lignum nephriticum", njegove raztopine v vodi in kamnino "lapis nephriticum", ki so jo v različnih oblikah poznali že v antični Indiji, posebno pogosta pa je bila v Mehiki, "Novi Španiji". V isti knjigi je objavil tudi prvi opis tobaka, ki so ga Špancem pokazali Indijanci (Monardes, 1574, 50-52, 21).

Posthumno nizozemsko izdajo Monardesove knjige so vezali z njegovim drugim medicinskim delom, tiskanim

leta 1582, in s petimi deli drugih sodobnikov. Leta 1626 je bila knjiga last dunajskega zdravnika Conradusa Widderja, pozneje pa je prešla k ljubljanskim avguštincem in okoli leta 1800 v licejsko knjižnico v Ljubljani.

Prvi umetni luminifor: "bolonjski kamen"

Čevljar Vincenzo Cascariolo (tudi Casciriolo, Casciarolo) je v Bologni pri alkimističnih poskusih med leti 1692-1604 dobil prvi umetni luminifor. Mešal je zmleti barit z Monte Paderna pri Bologni in oglje v prahu. Ponoči je opazil, da ohlajena zmes oddaja vijolično-modro svetlobo.

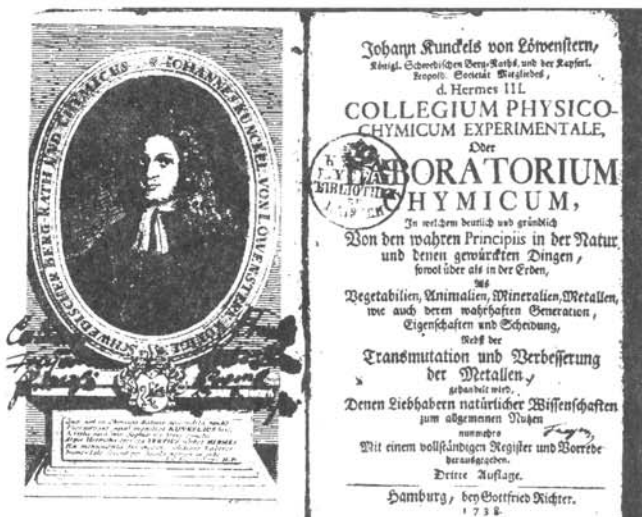
Galileo Galilei (1564-1642) je na univerzi v Padovi med prvimi izvedel za novost. Kose "bolonjskega kamna", imenovanega tudi "lapis solaris", je dal zdravniku jezuitu Lagalli iz Collegio Romano, ki je prvi objavil odkritje. Lagalla je v zadrževanju svetlobe v luminiforju videl dokaz, da svetloba nima teže, saj se teža kamna med luminescenco ne spreminja. S tem je nasprotoval trditvam Galileja, kritiziral pa je tudi Galilejev opis opazovanja Lune skozi teleskop (Mladenović, 1985, 177).

Profesor filozofije na univerzi v Bologni Licetius je leta 1640 opisal "pietra lucifera di Bologna". Menil je, da od Sonca neosvetljena stran Lune sveti z medlo svetlobo zaradi fosforescence, podobno kot "bolonjski kamen". Kritiziral je tudi pravilen Galilejev opis te pepelnate svetlobe, odboja sončne svetlobe od Zemlje, ki ga je objavil že Leonardo da Vinci (1542-1519).

Liceti je bil eden napomembnejših mislecev svoje dobe. Med drugim si je dopisoval tudi s Francozom Pierrom Gassendijem (1592-1655) o atomih. Zato Galilei ni mogel spregledati njegovih kritik, kot je sprva nameraval. Pomladi 1640 mu je nekdanji učenec princ Leopoldo Medici (1617-1675) pisal iz Firenc v Arcetri, naj odgovori na "lahkomiselne Licetiusove argumente". Galilei je v "Lettera al Principe Leopoldo di Toscana" Licetiusovo veliko znanje označil kot golo zbiranje nepovezanih dejstev, analogijo med Luno in "bolonjskim kamnom" pa je zavrnil kot neutemeljeno. Princ Leopoldo je pozneje, 19.6.1657, predsedoval prvi fizikalni "Accademia del Cimento" (Kuznecov, 1964, 134, 274-276). Licetijevo idejo o fosforescenci neosvetljenih nebesnih teles je Puluj stoletja pozneje uporabil pri opisu Venere (1889, 308).

Kircher je 6 let za Licetiusom dopolnil njegov opis "bolonjskega kamna" z lastnimi opazovanji luminescence živali, rib in kamnov. Opazil je, da "iz kamna izhajajoča svetloba ni stalna, saj ugaša s časom kot magnet. Sila najpreprostejših ognjenih par namreč zaduši izločanje ... Svetloba je znotraj sence vkovana in tako shranjena v svetlečem se telesu. V nasprotju s prevladujočim mnenjem šolanih filozofov menim, da svetlobo sestavljajo delci. (Bolonjski) kamen vleče svetlobo nase kot nafta ogenj in (kot) magnet železo. Svetloba ima v takšnem kamnu lastnosti neba in ognja ter sveti v temi tako kot sama Luna. Nekaterim kamnom svetloba vžge atomske delce, ki jo skušajo vedno pregnati na tak ali drugačen način." (Kircher, 1646, 27).

* Stanislav Južnič je profesor fizike in računalništva na srednji šoli v Kočevju. Leta 1980 je diplomiral iz tehnične fizike na Fakulteti za naravoslovje in tehnologijo, magistriral pa leta 1984 iz zgodovine fizike na Filozofski fakulteti v Ljubljani.



Slika 2.a: Kunckel ob naslovnici 3. izdaje svoje knjige o eksperimentalni kemiji iz leta 1738. Pod sliko je exlibris Ernesta Freyerja, lekarnarja iz Idrije, katerega botanično znanje je cenil tudi Janez Scopoli (1723-1788), rudniški zdravnik v Idriji med leti 1754-1770. Botanik Henrik Freyer (1882-1866), Ernestov vnuk, je bil med leti 1832-1853 kustos Deželnega muzeja v Ljubljani.

(Wilde, 1843, 392). Prior v Rilléu in Anjonu, član Academie Royale abbé Jean Picard (1620-1682) je leta 1675 raziskoval elektroluminiscenco v izpraznjeni stekleni posodi. Opisal je tudi triboluminiscenco živega srebra v barometru (Wilde, 1843, 392, 406). Raziskave je nadaljeval Švicar Johann Bernoulli (1667-1748), berlinski zdravnik in akademik Christian Friederich Ludolf (1707-1763) pa je leta 1745 pojav pojasnil z električnimi naboji.

Prvi umetni luminifor je zaslužil ime "bolonjski" tako po iznajditelju, kot po raziskovalcih, ki so svoje izsledke



Slika 2.b: Naslovnica Kucklovih razprav o kemiji iz leta 1721 z razpravo o fosforju v IV. delu. Tudi to delo je prišlo na ljubljanski licej iz Freyerjeve knjižnice

objavili v bolonjskem akademskem glasilu leta 1731. Galeati je ugotavljal, da fosforescenca v vakuumu oslabi, ne spremeni pa se njeno trajanje. Profesor logike, filozofije in fizike na univerzi in predsednik akademije v bolonji Francesco Marie Zanotti (1692-1777) je leta 1718 opisal lastnosti "bolonjskega kamna". Podpiral je valovno hipotezo, ker je kamen vedno svetil v svoji značilni barvi, ne glede na barvo osvetljevanja.

Razprave o luminiscenci je pri bolonjski akademiji objavljala tudi Beccaria, ki je slovel predvsem po svoji podpori Franklinovi teoriji elektrike. Razlikoval je naravne in umetne "fosforje" in k njim, tako kot pozneje Ambschel, štel luminiforje in element fosfor. Opisoval je barve različnih luminiforjev in ugotavljal, da med njimi ni kovin, pač pa razne vrste soli (1768, 12, 19). V nasprotju z Zanottijem je po poskusu iz leta 1770 menil, da "bolonjski kamen" pod modrim steklom sveti modro, pod rdečim pa rdeče, a je pozneje dvomil o točnosti meritev. Priestley jih je kljub temu navajal leta 1772 v podporo Newtonovi korpuskularni teoriji svetlobe, kar je močno jezilo Seebecka (Goethe, 1810, 342, 709-710, 711-714; Wilde, 1843, 386; Nielsen, 1991, 145).

Švicar Leonhard Euler (1707-1783), profesor matematike na univerzi v Berlinu, je leta 1746 luminiscenco pojasnjeval z lastnimi nihanji telesa, ki jih sproži absorbirana svetloba. Njegovi valovni teoriji je nasprotoval Bošković, po katerem naj bi se delec svetlobe absorbi-



Slika 3: Naslovnica Beccarijeve knjige z dvema razpravama o "fosforjih" Jezuit Gottlieb Leopold Biwald (1731-1805), vplivni zagovornik Boškovičeve teorije, ki je v šestdesetih letih predaval tudi na ljubljanskem liceju, je ob svojih izpitnih tezah v Gradcu leta 1768 ponatisnil tudi Beccarijevi razpravi o "fosforjih". Knjiga je bila leta 1798 popisana v knjižnici Jožefa Klasanca Erberga (1771-1843) v Dolu, leta 1803 pa jo je Franz Wilde (1753-1828) popisal v licejski knjižnici v Ljubljani.

ral v telesu pri razdalji od materialnih točk, v kateri prevladuje privlak. Zaradi notranjega toplotnega gibanja naj bi se isti delec izseval z manjšo hitrostjo nihanja (frekvenco) na razdalji, pri kateri prevladuje odbojna sila. Zakasnitev pri fosforescenci pa je pojasnjeval podobno kot drugi sodobniki: "Po blodnjah vzdolž mnogoštevilnih in raznolikih stez znotraj neprozornih teles svetloba vsaj deloma pride do površinskih delcev in nato odleti. Od tod vsekakor izhaja tista svetloba mnogoštevilnih nam dostopnih fosforescentnih teles, ki se je s Sonca skrila v temo in sveti nekaj sekund. Število sekund nam omogoča ugibanje glede dolžine poti med tolikerimi gibanji sem in tja znotraj teles..." (Bošković, Num.491).

Odmevi raziskovanja luminiscence v Ljubljani

Med 51 eksperimentalnimi napravami za pouk fizike in matematike v Ljubljani, predloženimi 17.9.1755, je bil verjetno tudi "bolonjski kamen", čeprav je namesto običajnega "lapis" uporabljen izraz "vitra Bononiensia". V Kersnikovem popisu iz leta 1811 pa najdemo tako barit kot fosfor (Južnič, 1994, 27).

Med najstarejšimi v Ljubljani objavljenimi zapisi o luminiscenci so licejske izpitne teze o toploti in svetlobi profesorja fizike Schoettla iz leta 1772. Teze so temeljile na Newtonovem nauku v priredbi Holandca Hermana Boerhaava (1668-1738), profesorja medicine, botanike in kemije v Leydenu od leta 1708.

Luminiscenco je zadevala 26. teza, kjer je Schoettl spraševal študente: "Kakšna je razlika med žarenjem,

vročino in svetlobo? Kaj je pyrophorus? Kaj in kateri so fosforji? Katere so značilnosti umetnih in naravnih fosforjev? Ali je svetloba fosforja sama svetloba Sonca, ali se resnična svetloba (luminiforja) skriva znotraj telesa in jo vzbudi sončni sij, ali naposled (absorbirana) svetloba v (luminiforju) povzroči gibanje svetlobe?"

Po Schoettlu je fizikalno katedro na liceju v Ljubljani prevzel Ambschel, pomemben zagovornik Boškovičeve fizike. V njegovih izpitnih tezah ni vprašanj o luminiscenci, opisal pa jo je v pregledu fizike, ki ga je po ukinitvi ljubljanskega liceja objavil kot profesor fizike in mehanike na dunajski univezi.

Ambschel je razlikoval "fosforje", ki svetijo le v stiku z zrakom, in druge, "ki se ne vežejo ob stiku z zrakom, svetijo tudi v praznem prostoru, tako da morajo dobiti svetlobo od Sonca, ali pa svetijo zaradi povišanja temperature. Bolonjski fosfor sveti na zraku in v praznem prostoru..." (str.284).

Luminiscenco je opazoval skozi prizmo v zatemnjeni sobi z odprtino za vpadno svetlobo. Opisal je kratkotrajno elektroluminiscenco ob praznjenju v zraku (285) in v vakuumu barometerske cevi (290-292). Glede fosforescence diamantov bi "se pri nadaljnjih poskusih splačalo podrobneje poznati sestavne dele diamanta in sile, ki jih združujejo" (285, 290).

3 RAZISKOVANJA LUMINISCENCE V NEMČIJI PO ODKRITJU ULTRAVIJOLIČNE SVETLOBE

V teoriji barv je Goethe leta 1810 opisal barve pri fluorescenci "lignum nephriticum". Na koncu dela je priobčil poskuse, s katerimi se je od leta 1806 ukvarjal njegov varovanec Seebeck iz Jene, danes bolj znan po odkritju termoelektričnosti iz leta 1821.

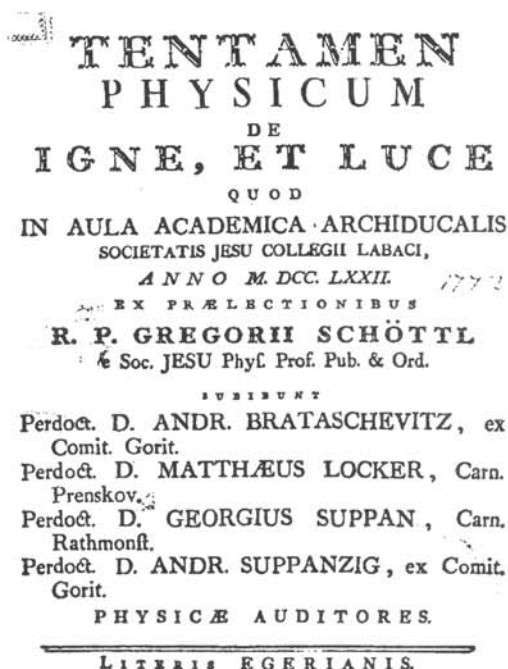
Seebeck je s "posebnim veseljem" potrdil Zanottijevo domnevo, da vsaka vrsta "bolonjskega kamna" oddaja svetlobo značilne barve ne glede na barvo vzbujane svetlobe (Seebeck, 1810, 710).

Po Seebecku imata modra in vijolična barva "vzburjevalno silo", saj povzročata fosforescenco enako lahko in močno kot bela svetloba. Rdeča in rumena svetloba pa imata, nasprotno, "silo depresije", saj naj bi luminiscenčna snov, ki bi sicer svetila še nekaj minut, izgubila svojo svetlobo po nekaj sekundah obsevanja. To je bilo eno prvih poročil o stimulirani emisiji. Seebeck je, podobno kot Goethe, naspotoval Newtonovi ugotovitvi, da je bela svetloba sestavljena iz spektralnih barv (Nielsen, 1991, 143, 144-145).

Heinrich je opazoval fosforescenco skozi majhno odprtino v temni sobi, podobno kot Beccaria in Ambschel. Luminiforje je razdelil v pet vrst, pri katerih fosforescenco vzbuja:

1. sončna svetloba
2. izgorevanje
3. nastane sama po sebi pri rastlinah in živalih
4. tlak, rezanje ali trenje
5. kemijska reakcija

Ker najbolj fosforescirajo ravno negorljive snovi, se je Heinrichu zdel neprimeren opis fosforescence kot počasnega gorenja. Res so pozneje s počasnim gorenjem opisali le svetlikanje elementa fosforja, ne pa



26. In quo discrimen fit inter corpus ardens, calidum, & lucidum? quid pyrophorus? quid, & quotaplex phosphorus? qui precipui phosphori artificiales & naturales? an lux phosphorum fit ipsa lux solis, an vero lux inter eorum interficia delitefcens, & allapfa radiorum solarium excitata, an denique lux motu intestino generata?

Slika 4: Naslovnica in 26. izpitna teza pri Schoettlu leta 1772

pravih luminiforjev. Kljub temu naj bi se pri fosforescenci izsevala svetloba in vezal kisik, pri absorpciji svetlobe pa naj bi se kisik sprostil.

Zaradi spremembe barve ob fosforescenci je Heinrich zavračal razlago z večkratnim odbojem svetlobe v snovi. Heinrich je fosforescenco po segrevanju razlagal kot razkroj snovi, ki sprosti Newtonove materialne delce svetlobe. Po drugi strani pa je opisal nihanje etra po analogiji z nihanjem mrežnice očesa ob absorpciji fizioloških barv. Zaradi tega nasprotja pariški Institut leta 1809 ni prisodil nagrade Heinrichovemu raziskovanju fosforescence, temveč manj odmevnim Desaignesovim raziskavam (Wilde, 1843, 386, 406-407). Deset let pozneje pa so pariški akademiki že morali nagraditi Fresnelovo valovno teorijo svetlobe, ki se je v Stokesovem delu uveljavila tudi kot boljša teorija luminiscence.

Po Heinrichu vsaka barva absorbirane svetlobe ne povzroči fosforescence, denimo pri diamantu. Poskuse z diamanti je nadaljeval Riess, ki je leta 1845 potrdil domnevo Angleža Wilsona (1775), Ritterja (1805) in Seebecka (1806), da modra svetloba večje lomnosti (frekvence) povzroča veliko več fosforescence od rdečega dela sončne svetlobe (Riess, 1845, 335). Pozneje je Riess ostro polemiziral o naravi svetlobe v katodni elektronki z Edmundom Reitlingerjem (1830-1882) z dunajske politehniko, ki je nadaljeval Plückerjevo in Hittorfovo delo.

4. SKLEP

Lekarnar in fizik z akademije v Münchnu Johann Wilhelm Ritter (1776-1810) je leta 1801 opisal ultravijolično svetlobo. Pol stoletja raziskav je pokazalo, da gre za svetlobo višjih frekvenc od vidne. Stokes je potem lahko zapisal, da luminiscenca "daje fizikom oči za opazovanje nevidne svetlobe", ki jih bomo opisali v drugem delu razprave.

LITERATURA

- Anton Ambschel (1751 Győr do 1821 Bratislava), profesor fizike na liceju v Ljubljani med leti 1773-1785, zadnja leta tudi rektor, *Anfangsgründe der allgemeinen auf Erscheinungen und Versuche gebauten Naturlehre*, IV. knjiga, Wien, 1792
- Kristoph Adolf Baldolini (1632-1682), sodnik iz Grossenhayna na Saškem, *Aurum superius et inferius aurae superioris et inferioris hermeticum, et phosphorus hermeticus sive magnes luminaris*, [Francoforti et Lipsae, 1675
- Erazem Bartholin (1625-1698), *Experimenta crystalli islandici diastylastici quibus mira et insolita refractio detegitur*, Havn. 1669
- Giovanni Batista Beccaria (1716-1781), profesor fizike na univerzi v Torinu, *Comentarii duo, de phosphoris naturalibus et artificialibus, ex actis Bononiensibus excerpti*, Graecii, 1768

- Ruder Josip Bošković (1711-1787), hrvaški jezuit, profesor na Collegio Romano, *Theoria philosophiae naturalis*, Venetis, 1763. Reprint: Zagreb, 1974
- Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832), *Zur Farbenlehre*, Tübingen, 1810. V drugem delu knjige *Geschichte der Farbenlehre* je Thomas Johann Seebeck (1770-1831), član akademije v Berlinu od leta 1818, objavil na str.703-724 *Wirkungen farbiger Beleuchtung*
- Placidus Heinrich (1758-1825), benediktinec, profesor eksperimentalne fizike na liceju v Regensburgu, *Die Phosphoreszenz der Körper usw.*, 5 abhandlungen Nürnberg, 1811-1820
- Stanislav Južnič, *Zgodovina vakuumske tehnike* (III. del), *Vakuumist*, 14/1 (1994) 27-31
- Johann Kunckel von Löwenstern (1630-1703), farmacevt in dvorni alkimist v Dresdenu, *Oeffentliche Zuschrift von der Phosphor mirabili*, Leipzig, 1678, ponatis v: *V. Curiose Chymische Tractätlein*, Franckfurth in Leipzig, 1721. Na knjigi v NUKu ročno vpisan Freyerjev exlibris brez datuma.
- Collegium Physico-chemicum experimentale, oder Laboratorium chymicum, Hamburg und Leipzig, 1716, posthumno. 3. izdaja, Hamburg, 1738
- Athanasii Kircher (1601-1680), jezuit, profesor matematike, fizike in orientalskih jezikov na Collegio Romano, *Ars magna lucis et umbrae*, Romae, 1646. Na knjigi v NUKu ročno vpisan jezuitski exlibris na naslovnici z letnico 1697.
- Tita Kovač-Artemis, *Kemiki skozi stoletja*, MK, Ljubljana, 1984
- Boris Grigorjevič Kuznecov, *Galilei*, Nauka, Moskva, 1964
- Giulio Cesaro Lagalla (tudi La Galla, 1571 Neapelj do 1624 Rim), *De Pheanomenis in Orbe Lunae, novi telescopii usu a Galilaeo nunciterum suscitatis, phisica disputatio. Item de luce et lumine altera disp.* Venetia, 1612
- Fortunius Licetus (1577 Rapallo do 1657 Padova), *Litheophosphorus sive de lapide Bononiens, lucem inse conceptam ab ambiente claro mox in tenebris mire conservante liber*, Utini, 1640 *De Lunae subobscura luce prope conjunctiones et in deliquiia observationes*, ib.1640
- Milorad Mladenović, *Razvoj fizike, Optika*, Građevinska knjiga, Beograd, 1985
- Nicolau Monardis (1493-1570), hispanensi medico, *De simplicibus medicamentis ex occidentali India delatis, quorum in medicina usus est*, Antverpiae, 1574
- Keld Nielsen, *Another kind of light: The work of T.J. Seebeck and his collaboration with Goethe, Part I*, *HSPS*, 20 (1989) 107-178
- Johann Puluj (1845-1918), *Strahlende Elektrodenmaterie*, Wien. Ber. 81 (1880) 864-923. Prevod v *Physical memoirs*, London, 1889
- Peter Theodor Riess (1805-1883), profesor in akademik v Berlinu, *Zur Phosphorescence des Diamants*, *Ann. Phys.* 64 (1845) 334-335
- Gregor Schoettl (1732 Steyr do 1777), profesor fizike na liceju v Ljubljani med 22.10.1768 in 9.10.1773, *Tentamen Physicum de igne, et luce quod in aula academica arhiducalis societatis jesu collegii, Labaci, 1772.*
- Emil Wilde (1793-1859), profesor matematike in fizike na berlinski gimnaziji, *Geschichte der Optik vom Ursprunge dieser Wissenschaft bis auf die gegenwärtige Zeit*, Berlin, Rucker & Püchler, 1843, II del
- Francesco Marie Zanotti (1692-1777), profesor logike, filozofije in fizike na univerzi in predsednik akademije v bolonji, *De Bononiensi scientiarum academia commentarii*, Bononiae, 1731