

螢光物質と其の利用

埜 雅 寿

螢 光 の 意 義

一般に物質は約500°C以上に熱すると熱輻射によつて光を發するものである。然るに或る種の物質は或る刺戟を受けて熱を伴はない發光現象を表はすことがある。例えば目覚時計の針に塗つてある夜光塗料は太陽の光を受けて發光し、天然産の寶石やフタレイン色素、シアニン色素等の有機物は紫外線の刺戟によつて美しく發光するものである。

之等の發光現象をルミネッセンス (Luminescence) 又は螢光 (Fluorescence) と呼んでいる。

これ等の現象の中で夜光塗料の様に光を吸収してからしばらくの間継続して發光するものを燐光 (Phosphorescence) といい、後の現象の様に紫外線の照射を中止すると直に發光を止めるものを螢光 (Fluorescence) と呼んでいる。

燐光と螢光とは本質的には同じ現象であつて螢光は燐光の続く時間が短い特別の場合であり今では燐光の持続時間は 10^{-9} 秒位まで測定されているのでこの両者は学問的には区別がなくなつている。

これらの現象を示すものをすべて螢光物質又は螢光体とも燐光体とも呼んでいる。

これらの物質は光を吸収して發光する外にX線、 γ 線のような波長の短い電磁波や陰極線、 α 線等のような粒子線の刺戟によつても發光し、その

他熱エネルギー、化学エネルギー（燐の自然酸化による発光）、生活エネルギー（ホタルや発光細菌）、電場や音波の作用、結晶が生長したり破壊されたりする場合等にも発光することがある。しかし現在吾々の生活に利用されているものは、光線、X線、陰極線、 α 線等の放射によつて発光するものである。

たいていの物質は以上の様な刺激を与えても螢光を發しないのが普通である。これは吸収されたエネルギーが熱に変化してしまうからである。しかし刺激を受けて励起された分子とその周囲の分子との間で、エネルギーの交換が行われにくい状態にあると、吸収されたエネルギーは周囲の分子に熱として与えられないで光として外へ放出される。これがすなわち螢光である。気体が低温で圧力が低いときは螢光を發するのはこのような状態にあるからで、固体でも液体でも、この様な状態にある時は螢光を發する。

螢光物質の発見と合成の歴史

螢光体は日本で藤原時代に既に見出されていたと伝えられ、10世紀の中頃の記録によると、当時の日本の或る画家は牡蠣殻を焼いて夜光物質を作り、これを絵具にまぜて使つたらしい。宋の太宗皇帝の所蔵した絵の牡牛は昼は額から脱け出し夜は元の位置に帰つたと云はれている。これは此の画家が螢光物質を用いて描いたため昼間は見え、夜間のみ見えたということであろう。

ダイヤモンドが暗い所で光るということは13世紀頃から知られて色々な人の研究がある。

現在使われている螢光体に近いものを始めて作つたのは17世紀イタリアの

ポーニアの錬金術師カシオロルス (Casciorolus) で“光る石と”呼ばれたポーニア石である。

これは重晶石 (BaSO_4) を炭火で焼くと暗い所で赤く光ることを発見したもので現在から考へれば硫酸バリウムを炭素で還元して出来た硫化バリウム (BaS) を母体とする螢光物質である。その後 1886年フランス人シドー (Sidot) は角閃石を窒素又は亜硫酸瓦斯の気流中で加熱して硫化亜鉛 (ZnS) を母体とするシドーブレンデを作つた。これは黄綠色に光る螢光体である。

この頃から螢光体の研究はようやく本格的となり、フランスのベックレル (Becquerel) は螢光体のスペクトルや残光等を測定し、ついでドイツのレナルド (Lenard)、ストークス (Stokes) 等も相續いで螢光現象を詳細に研究し、ストークスは螢光現象の基本的法則ともいふべきストークスの法則を見出し、刺戟する光の波長は発する光の波長より短いことを明にした。又レナルドは特にアルカリ土金属の硫化物を主体としたレナルド燐光体 800種を作つて製造方法を明にし、物理的性質を研究して螢光体の主成分とし多くの性質の基礎となる母体 (例えば CaS , BaS) 及び発光の中心となる重金属の微量で作られる付活剤 (例へば Cu , Mn , pb , Bi 等)、ならびに母体の結晶化を促進し発光を強める融剤 (例へば NaCl , KCl , BaCl_2 等の塩類) の三つの成分があることを明にした。

今世紀に入つてから螢光体の理論、応用方面にわたつて研究の進歩は目覚ましいものがあり、特に今次の大戦を契機として、著しい発展を遂げ、そして螢光燈を始めとしてテレビジョン、螢光漂白剤等、色々の方面に応用されるに至つた。

螢光体の種類

螢光体には気体、液体、固体等色々のものがある。例えば硫黄や沃素の蒸気は低温で圧力が非常に小さい時は発光するし、ベンゼン、アントラセン等の様に二重結合をもつた有機化合物も発光するものが多い。その外アルカリ金属、アルカリ土属の金属類は一般に螢光体となりやすい。

これらの螢光物質を其の組成から見ると、純粹のまま発光する純粹型と、微量の不純物即ち付活剤を含んでいる不純物型との二種類がある。前者に属するものは精製すればする程発光は強くなるもので、例えばタンゲステン酸塩 (CaWO_4 , MgWO_4 等)、白金錯塩 ($\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、稀土類塩 ($\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、その外多くの芳香族有機化合物等である。

後者は付活型ともいわれて現在利用されている大部分の螢光体を含んでいる。その種類も多種多様で、付活剤としては、螢光体の主体となつていゝ母体に対して多い場合で数パーセント、少いもので 10^{-4} %位で、その付活剤の種類によつて色々の色に発光する。

これらの付活剤となる金属の原子やイオンは、その含まれている量の多い時は母体結晶の格子点に置換しており、少い時は結晶格子の間隙に入つていゝ。そしてこれらの原子記号を母体に付記して螢光体の種類を明示してゐる。例えば $\text{ZnS}:\text{Cu}$ は硫化亜鉛を銅で付活したもので、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ は硅酸亜鉛をマンガンで付活したものを示してゐる。又結晶の母体について分類する場合には、母体陰イオンが硼酸、アルミン酸、硅酸、磷酸、砒酸、硫酸塩等の酸素を含む酸の塩類である時には酸素酸塩系と云い、又第二族金属の酸化物、硫化物、セレン化物の場合には硫化系と呼んでゐる。

次に主なる螢光体の分類と其の性質及び用途を挙げる。

現用螢光体の性質と其の用途

分類	組成	刺戟の種類			発光色	用途	
		陰極線	紫外線	X線			
付活型	ハロゲン系	KCl : Tl ZnF ₂ : Mn	○ ○ × ○ 強 × × ○	青緑 橙	研究用 ブラウン管		
	硫化物系	ウラム系 硫化カルシウム系 CaS : Bi (Ca, Sr)S : Bi : Ce SrS : Sm, Ce	○ 弱 強 ○ ○ 弱 強 ○ ○ 弱 強 ○	紫 黄緑 青	蓄光塗料 赤外用, Ca : Sr = 2 : 8 赤外用		
			硫化亜鉛系	ZnO : Zn	強 弱 強 ○	白緑	ブラウン管
				ZnS : Ag	強 弱 強 強	紫	ブラウン管, X線螢光板
	ZnS : Cu	強 弱 強 強		黄緑	蓄光塗料, ブラウン管		
	(Zn, Cd)S : Ag	強 弱 強 強		橙	Zn : Cd = 58 : 42 ブラウン管, X線螢光板		
	珪酸塩系	珪酸塩系 CaSiO ₃ · Pb, Mn Ba ₂ Si ₃ O ₈ : Pb Zn ₂ SiO ₄ : Mn (Zn, Be) ₂ SiO ₄ : Mn	○ 強 × ○ ○ 強 × ○ 強 強 × ○ 強 強 × ○	橙 青 緑 橙	螢光灯 螢光灯 螢光灯, ブラウン管 電子顕微鏡 螢光灯, ブラウン管 Zn : Be = 9 : 1		
			磷酸塩系	Ca ₃ (PO ₄) ₂ : Ce, Mn	○ 強 × ○	赤	螢光灯
				Ca ₃ (PO ₄) ₂ · CaF ₂ : Sb	○ 強 × ○	青白	螢光灯
				Ca ₃ (PO ₄) ₂ · CaF ₂ : Sb, Mn	○ 強 × ○	白	螢光灯
純粹型			タンクグステ 酸塩系 CaWO ₄ MgWO ₄	強 強 × 強 強 強 × 強	青 青白	螢光灯, ブラウン管 螢光灯	

結晶螢光物質の製法

一般的に原料は極度に精製すること、特に鉄を始め重金属の除去に留意すべきである。純粋型の場合は勿論であるが、付活型の場合も母体及び融剤は出来るだけ精製して、之に付活剤を混合し目的以外の発光は起させない様にする。精製した原料を混合シルツボに入れて電気炉等を用いて、一定の温度で一定時間保つ（この操作を焼成という）と、目的とする発光を示すものが得られる。焼成の過程は原料間の反応を起させる外に、母体を結晶させること、付活剤を母体の適当な位置に拡散させて発光性を与えること等で、融剤は母体に比べて融点の低い塩類で、これらの作用に触媒的に作用するらしいが未だ其の作用機構はわかつていない。経験的にその種類や量を定めている。

硫化亜鉛系螢光体の製法

種類	融 剤 (ZnS 1g当り)	付 活 剤 (ZnS 1g当り)	焼 成 条 件	備 考
β -ZnS : Ag	Kcl 0.02 Nacl 0.02	Ag 10^{-4} Mn 6×10^{-6}	1050°C × 3h	徐熱徐冷, 陰極線用
α -ZnS : Ag	MgCO ₃ 0.005 NH ₄ cl 0.02	Ag 10^{-4}	600°C × $\frac{1}{2}$ h + 800°C × $1\frac{1}{2}$ h	
ZnS : Cu	Bacl ₂ 0.05	Cu 6×10^{-5}	1200°C × 2h	
ZnS : Mn	Nacl 0.02 MgCO ₃ 0.005 NH ₄ Cl 0.02	Mn 3×10^{-3}	600°C × $\frac{1}{2}$ h + 900°C × $1\frac{1}{2}$ h	
ZnS : pb	Kcl 0.08	Pb 0.02	1100°C × 1h	急熱急冷
ZnS : Cu : Co	Bacl ₂ 0.05	Cu 6×10^{-5} Co 3×10^{-7}	1200° × 2h	残光性大

螢光体の性質は原料の純度ばかりでなく、付活剤の量、融剤の種類と量、焼成の時間、焼成の際に酸化性又は還元性の気体を用いること、焼成後の冷却の方法等によつて非常に変わるので螢光体の合成は中々困難である。

酸素酸塩系螢光体の製法

種 類	配 合 比 (g)	焼 成	備 考
CaSiO ₃ :Pb:Mn	CaCO ₃ 120 MnCO ₃ 7.0 SiO ₂ 60 PbSO ₄ 3.0	1100°C×2h	H ₂ +steam ふんい氣が良好、 螢光灯用
BaSi ₂ O ₅ :Pb	BaCO ₃ 180 PbCO ₃ 6.0 SiO ₂ 120	1150°C×2h	紫外螢光灯用
Zn ₂ SiO ₄ :Mn	ZnO 180 MnCl ₂ 10 SiO ₂ 60	1250°C×2h	螢光灯用
Ca ₃ (PO ₄) ₂ :Ce:Mn	CaCO ₃ 90 Ce ₂ (CO ₃) ₂ 60 CaHPO ₄ 280 MnCO ₃ 10	1250°C×2h	H ₂ +steam ふんい氣 螢光灯用
3Ca ₃ (PO ₄) ₂ : Ca(F,cl) ₂ :Sb,Mn	CaCO ₃ 90 CaF ₂ 16 MnCO ₃ 7.0 CaHPO ₄ 280 CaCl ₂ 25 Sb ₂ O ₃ 15	1100°C×1h	F:cl=1 螢光灯用
CaWO ₄	CaCO ₃ 120 WO ₃ 230	1100°C×2h	螢光灯用、X線用
MgWO ₄	MgO 85 WO ₃ 230	1050°C×2h	〃

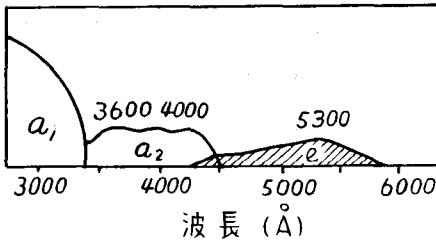
螢光体の性質

螢光体の最も重要な性質はどの様な方法を用いて、どの様な光を発せさせることが出来るかということである。螢光体を発光させる方法の中で現在用いられているものは短波長紫外線 (3000 $\overset{\circ}{\text{A}}$ 以下のもの、実用上問題になるものは水銀の共鳴線である2537 $\overset{\circ}{\text{A}}$ の波長のもの) 長波長紫外線 (波長3000 $\overset{\circ}{\text{A}}$ 以上のもので実用上から言えば3650 $\overset{\circ}{\text{A}}$ のもの) 陰極線、及びX線を照射する方法であり、これらの方法によつて発光するかどうか、又その発光するときの発光の強弱が問題である。例えば ZnF₂:Mn 螢光体は陰

極線では比較的強く発光するが紫外線では発光をしない。又 X線では発光が認められる程度である。

ZnS:Cu はラヂウムから出るα線によつて強く発光するので、発光塗料として広く用いられているが、これが発光するためには、紫外線を吸収することが必要である。その紫外線の吸収スペクトルを示すと図の様である。

ZnS:Cuの励起帯(a₂)と発輝帯(e)



付活体を含まない ZnS では a₁ で示される様に 3450 Å 以下の紫外線を吸収するが、之に付活剤として Cu を約 10⁻³ % 加えると a₂ の様な吸収が新たに生じ、e

で示した様なスペクトルで緑色に発光する。これで a₂ は付活剤の吸収であることがわかる。a₂ の波長で刺戟した時が発光能率が最もよいので a₂ を励起帯と云い、之に対して e を発輝帯という。

結晶蛍光体では発輝帯の方が必ず長波長であり、これを Stokes の法則といつている。又発輝帯は此の場合の様に数百オングストロームの幅をもつた帯スペクトルであるのが普通であるが、希土類を付活剤にすると線スペクトルの現はれることがある。

励起帯で吸収された光の光子数に対する発輝された光の光子数の割合を量子効率という。

之は勿論 1 以下の数であるが優秀な蛍光灯では 0.9 以上のものがある。励起帯の位置は硫化物系では大抵 3500~4000 Å にあるので高圧水銀灯でよく刺戟され、酸素酸塩系では多く 2000~3000 Å にあつて、低圧水銀灯でよく

く刺戟される。

残 光

螢光体の刺戟を止めた後の発光を残光といい、短いもので 10^{-8} 秒、長いものでは数時間に及ぶものがある。硫化系では銅、鉛、蒼鉛等の重金属類を付活剤にしたものは残光の長いものが多い。 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ が蓄光塗料として夜間の標識に多く用いられるのはこの残光性の長いことと、発光が緑色で視覚の高いことによるのである。航空計器や目覚時計等にはこれに微量のラヂウムを加えたものが使われている。酸素酸塩系は一般に残光が短く純粹型のものはすべて非常に短い。

結晶螢光体の発光機構

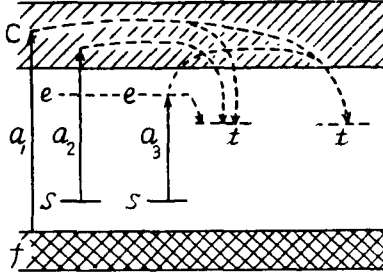
螢光体の発光機構については従来光化学説と光電説とで説明していたが、最近は量子力学によつて展開された固体論の立場から合理的な説明が与えられている。

螢光体の発光の原因としては発光の中心として、付活剤を含む原子団を結晶中に考え、付活剤が光を吸収して励起されると、その電子雲が広がるために付活剤を取囲んでいる周囲の原子は、変位して新しい平衡位置に移る。かくの如く付活剤を取囲んで、これとエネルギー的に密接に関与する結晶中の小領域を発光中心といつている。

固体論によると、自由原子又は簡単な分子について、電子がとりうるエネルギー状態が、ある特定ないくつかの準位で表されるに対して、原子又はイオンが正しく配列した結晶体では、原子の相互作用によつて、エネル

ギー状態は図の如く多数の群線に分れ、一定の中を持つた帯状になる。

螢光体内の電子エネルギー状態



f は充電帯といつて電子が一樣に詰まつて塞つており、cは伝導帯といひ電子が存在せず空いている。添加した付活剤や融剤の添加に基く、結晶内部に出来た不規則個所により、その中間に s, e, t 等の準位を生ずる。充

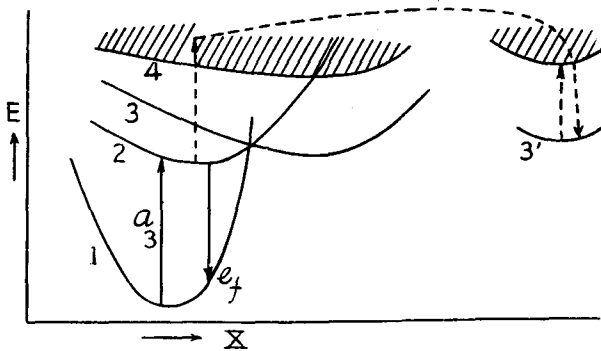
電帯の電子は身動きが出来ないので、導電性をもたず絶縁物である。この帯の電子は、紫外線等のエネルギーを吸収して c 帯の空いている帯に上ると自由運動が出来るので導電性を生ずる。

いま電子が帯 f 又は準位 s から c へ上げられた場合は f, c 内で移行する電子を生ずることによつて所謂光伝導が行はれる。

そして電子が下方の位置 f に復する様な場合には、遷移におけるエネルギー差を光として放射する。又準位 s から準位 e に上げられ再び s に復する様な場合には光の吸収と発光とが殆んど同時に行はれる。これを螢光と呼んでいる。すなわち螢光はこれらの準位にある電子が紫外線や陰極線のエネルギーを吸収して更に上位の準位或は c に励起されて後、色々の道程を経て再び下の準位に戻る際に発するものである。しかるに光の吸収によつて c の状態に上げられた電子が、t なる準安定の状態に捕えられ、ある時間後刺戟の機会を経て f の状態に落付く場合には発光はエネルギー吸収後ある時間を経て行はれる。これが燐光である。すなわれ吸収したエネルギーが、殆んど時間の遅れなしに再発起する場合は螢光であり、一旦途中の準位に

引つかかつて、そこで熱エネルギー等を受けて再び解放される場合が燐光

螢光体のポテンシャルエネルギー曲線



である。この様な過程はポテンシャルエネルギー曲線を用いて説明することも出来る。図の横軸 X は、付活剤と周囲のイオンの距離、縦軸 E にはそれに対する電子のエネルギーを示してある。曲線 1 は発光中心の正常状態で、エネルギー最低の平衡点の近くを、曲線にそつて熱振動している。曲線 2 は励起状態で電子が e に移つた状態で 3 3' は電子が準安定準位（母体結晶のひずみ等によつて出来る）にあるものを示す。曲線 4 は導電体 c に相当する。

螢光体が刺戟をうけると、曲線 1 から曲線 2 に移るが曲線 2 の位置から直に 1 に戻つて螢光として発光するか或は一旦 3 に移つて蓄光し、刺戟の中止された後 3 から熱エネルギーによつて 4 に移り、さらに $4 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ の遷移によつて発光するのが残光である。

この時 $1 \rightarrow 2$ (a_3) のエネルギーは $2 \rightarrow 1$ (ef) のエネルギーより大きく従つて波長は小さくなる。即ち励起光の波長は発光の波長より短くなる。

(Stokes の法則)

照明の変遷と螢光放電管の發明

数千年前の松明から油灯へと続いた炎光源は1800年頃ガス灯を生み、これも更に100年を経て瓦斯マンツルの發明によつて格段の進歩を見た。

一方1877年ブラッシュ (C. F. Brush) は炭素アーク灯を發明し、1897年エジソン (Thomas. A. Edison) は炭素電球を実用化した。これらの両光源の發明は従来の照明界に一大進歩を促したのである。そして此の炭素電球も1905年タングステン電球が実用化されるに及んで殆んどこれに置換されるようになった。

螢光灯は1938年インマン (G. E. Inman) 及びテイヤー (R. N. Thayer) によつて初めて作られた。すでに1910年頃水銀放電灯の内壁に螢光体を塗つて、光源として用いる試みがあり、更に1934年に低圧水銀アークから 2537Å の発光を用い螢光体として天然に産するウィレマナイトを用いて初めて現在の様な螢光灯がつくられる様になつたのである。

螢光灯は他の照明に比べて其の効率が高い上に、一般の配電線で点灯されるという長所を備えているために、其の後の普及發達は、実に目ざましいものがある。

螢光灯の構造とその点灯回路

ランプの構造は低圧水銀灯と同じで、中には 10^{-2}mmHg 程度の圧力の水銀の蒸気と水銀柱数ミリグラムのアルゴンが入れてある。

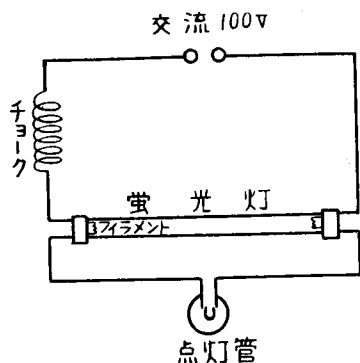
両端にはタングステンの二重コイルのフィラメントがあり、これらにはバリウム・ストロンチウム及びカルシウムの酸化物の混合物を塗つて電子

放電を大きくしてある。

此のフィラメントの間に放電させると、電子が水銀の原子に衝突し、これを励起して 2537Å の紫外線を出す、この放射線が管の内壁に塗つてある蛍光体の層にあたると蛍光を発する。発光の約10%は水銀蒸気中の放電による可視光線で色々の発光色を示す蛍光灯を作る時はこの点を考えなければならぬ。

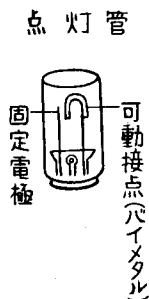
蛍光体としては酸素酸系のものに限られその発光色と水銀スペクトルの可視部とから蛍光の色を定めることが出来る。

蛍光灯の回路



蛍光灯の点灯法は

点灯管というバイメタルの入つたネオン又はアルゴン入りのグローランプがある。今スイッチを入れると点灯管の両端に電圧が加わりネオンの放電が始まり、



その発熱によつてバイメタルが曲つて相手の固定電極にくつつく、そのために蛍光灯の両方のフィラメントがショートされて大きい電流が流れ加熱される。同時にバイメタルは冷えるので1~2秒後に再び離れる。この時チョークに高い電圧が誘発され両方のフィラメントの内に放電が開始されて点灯するのである。

螢光灯に用いられる螢光物質

螢光体には有機物と無機物とがある。有機物は温度が上がると分解するので螢光灯には専ら無機の螢光体が用いられる。点灯中の管壁の温度は40°C内外に過ぎないが製作の途中には不純ガスを充分追いだすため400°C近くに加熱するので有機物は使えない。無機の螢光体には無数に可能性のものがあるが、現在使われているものは、次表に示す様な種類のものである。

主な螢光体の特性

螢光体	色	励起波長 [Å]	励起極大 [Å]	発起波長 [Å]	発起極大 [Å]
Ca tungstate	青	2200—3000	2720	3100—7000	4400
Ca Silicate	オレンジ	2200—3000	2537	5000—7200	6100
Mg tungstate	青 白	2200—3200	2850	3600—7200	4800
Zn silicate	緑	2200—2960	2537	4600—6400	5250
Ca halo phosphate	白	1800—3200	2500	3500—7500	5800
Cd silicate	黄—ピンク	2200—3200	2400	4800—7400	5950
Cd borate	ピンク	2200—3600	2500	5200—7500	6150
Ca phosphate	深 赤	2200—3600	3130	5600—8300	6500
”	紫 紫外	2200—3200	2500—2800	3200—4500	3600
”	”	2200—2650	2475	2700—4000	3250
Mg arsenate	深 赤	2200—4000	2500—3600	6000—7000	6600
Mg germanate	”	2200—4000	2500—3600	6000—7000	6600

螢光体の成分の大部分を占める母体に、一種或は二種の付活体を加えたもので、それらの成分やその比率によつて色々な色を出すことが出来る。励起光はいつでも2537 Å線である。最近の螢光体は非常に効率がよくなつ

ており、 2537\AA 線の一光量子当り平均 0.8 以上の可視光線の光量子を出すものが少くない。

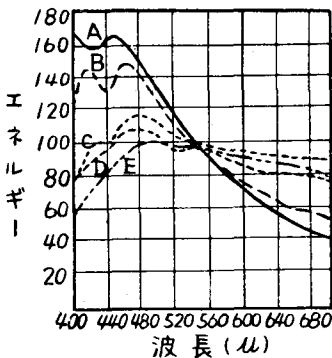
現在最も広く使われる螢光体は Ca-halo-phosphate であり付活体は Mn と Sb で、他の螢光体を混ざる必要がなく、これ一つで白色の非常に明るい螢光を発し劣化も少ない。その組成は $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{cl}_2, \text{F}_2) : \text{Sb} : \text{Mn}$ なる分子式である。

螢 光 灯 の 色

螢光灯は放電灯の一種であるが、他の放電灯と違い放電自身の光ではなく、放電による紫外線を螢光体によつて可視光線に変えている。原理的にはガス放電と紫外線による螢光現象との併用である。

照明の理想は夜を昼の様に明るくすることであるから、光源としては天然の太陽光に出来るだけ近いものが望ましい。

従来の電球は放射エネルギーの大部分が赤外線であり、其の光が赤乃至黄色に富んでいるのは、発光体のフィラメントの温度が太陽の温度の半分位

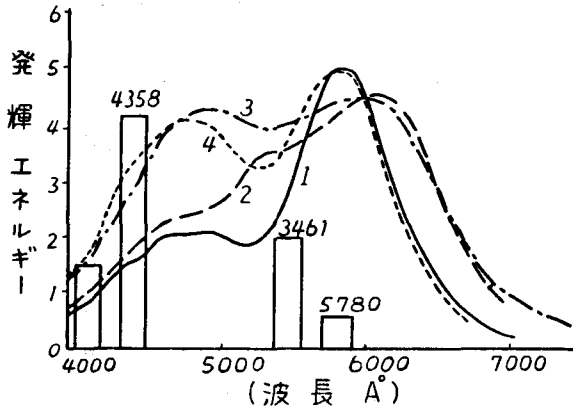


天然昼光の分光分布

	色 温 度
A : 天頂空光	13700°K
B : 北 空 光	10000
C : 全曇天光	6500
D : 太陽+青空	6000
E : 太 陽 光	5335

であるからである。何とかして人工的に白色光源を作りたいというのは、照明学者の永年の夢であつた。そして蛍光灯の発明によつて、実用的な白色光源が実現したわけである。天然の太陽光でも太陽の直射光、曇つた日の光、北の空の光等違つていて、曇つた日の光を標準昼光としている。左に天然昼光の波長の分布を示す。白色の蛍光灯としては、昼光色の外に Warm White, White, Cool White 等のものが作られている、次図は白色系統の蛍光の発光波長の分布を示してある。図の下部には水銀のスペクトルを示してある。

一般照明用蛍光灯の分光分布、これに角柱で示した水銀のスペクトル線が加わる



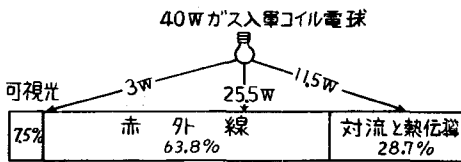
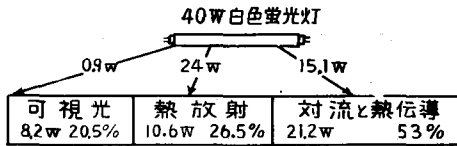
- 1 : 白色
- 2 : 天然白色
- 3 : 天然昼光色
- 4 : 昼光色

蛍光灯の特長

(1) 効率が高い。蛍光灯の最大特長は効率がよいことで白熱電球よりはるかに高い。そしてその他の現在用いられている光源のいづれよりも高い。

例えば 40W の白色蛍光灯の光束は 150W タングステン電球に匹敵し点灯回路による損失を考慮しても、白熱電球の三倍の効率である。

各種光源の放射エネルギーの配分表



今 40W 白色蛍光灯と 40W ガス入単コイル電球の電気エネルギーの配分の比較を示すと左図の様である。蛍光灯の効率は年々向上し、同じ照度を得る電力が電球に比べて 1/3 ですむ。

蛍光灯と電球との効率と光束の比較

光 源		ランプ効率 (lm/W)	全効率 (lm/W)	光 束 (lm)
蛍 光 灯	40W 昼光色	63	53	2500
	40W 白 色	71	60	2800
電 球	100V 60W (単コイル)	12.4	12.4	745
	" " " (二重コイル)	13.5	13.5	810
	" " 100W (単コイル)	14.6	14.6	1460
	" " 150W (")	16.1	16.1	2400
	" " 200W (")	17.0	17.0	3400

2. 任意の光色のものが得られる。

蛍光灯に用いる蛍光体を変えると、要求に応じた各種の発光色のものが得られ、しかも効率は高く同色同容量の白熱電球とくらべると青色では40

倍、綠色では95倍昼光色では7倍に当る。

3. 輝きが低く影の少いおだやかな照明が得られる。

螢光灯から発する光は管の全面から発散され、発光面積が大きく輝度は低く、内面つや消し電球の $\frac{1}{30}$ 程度で、まぶしさが少く照明用光源として大きい利点をもっている。

螢光灯と電球との輝度の比較

光 源	輝度 (cd/cm ²)
螢光灯 20W 昼光色	0.47
” ” 白色	0.53
電 球 100V 60W	
透 明	206
つ や 消 し	9.6
二重コイルつや消し	13.6

4. 寿命が長い。

最も多く使用されている20W, 40Wの螢光放電管は3,000時間の寿命を有するに反し、白熱電球では1,000時間程度である。

5. 熱を殆んど伴はない。

螢光灯からの放射熱は同じ容量の白熱電球の約 $\frac{2}{9}$ で同じ

光束を与える光源としての放射熱は $\frac{2}{9}$ となり螢光灯を用いれば同じ明るさを得るのに電力の節約とともに放射熱が少く涼しい照明が出来る。

6. 電源電圧が変わっても光束の変化が少ない。

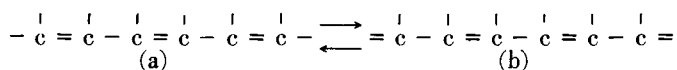
螢光灯の光束の変動は電圧の1%の変動に対して1~2%に過ぎない白熱電球のそれの約3%に対して遙に少ない。

有機螢光体と其の利用

有機螢光体の機構

ベンゼン、アントラセン等の様に二重結合をもつた有機化合物には螢光

を発するものが多い。これは二重結合をつくっている電子の中の一個は普通の一重結合と同様な電子対をつくって原子と原子とを結合させるはたらきをしているが他の一個はこれに比べてゆるく結合しているので光によつて容易に励起され、螢光を發し易いのである。とくに共軛二重結合をつくっている電子は非常に螢光を發しやすい。



共軛二重結合をもっているものは上に示した様に (a), (b) の間に自由に変わり得る。これは二重結合をつくっている一方の電子が原子の結合の鎖に沿つて自由に移動出来ることを示し、そのために電子は励起された場合原子とのエネルギーの交換が少ないので、螢光を發しやすい。

螢 光 染 料

近年になつて有機螢光物質を染料として使用した、所謂螢光漂白剤というものが工業的或は家庭内で使用されるようになった。これは単に漂白剤として用いられるのみならず、螢光糊、螢光石鹼などとしても広く普及されている。従來の漂白剤は、その化学作用を利用したため、繊維の生地を痛めやすく、染料をはがす恐れもあつた。ところが螢光染料は、その物理的作用を利用するために、このような心配はなく、又染料であるため、従來の漂白のような面倒な操作を要せず、糊つけ同様の簡単な処理で、短時間に行える。それに仕上りの色調の明るいのが特長である。

螢 光 漂 白 の 本 質

螢光染料による漂白は、従來の漂白に於けるような酸化性若くは還元性の

所謂漂白剤をもつて、繊維を処理し繊維上の色素を破壊して、無色の物に變じて其の白さを高めるのとは全然趣きを異にし、太陽の光線に刺戟され、紫色ないし青色の螢光を發する性能のある物質の水溶液で、白布を処理しその白さを増進させることを意味する。

白布は何故に白く見えるか、これはいうまでもなく、白布の表面で自然光を構成する色々の波長の光線が、同時に同じ強さで反射されるからである。

いいかえれば、特殊な光線の吸収が起らないからである。ところが漂白して、充分に白くしたと思われる白布でも、實際その表面で厳密に反射光線を測つて見るに、各波長の反射光線の強さは同じでない。短波長の部分の反射率が低い。これはどうしても微量の有機色素が残留して、それが短波長の光線を吸収するからである。短波長の部分は青色であり、この部分が吸収されるため、反射光線の余色である黄色の部分に強くなり、したがつて黄味がかつて、眼に映ずることになる。

そこで従來漂白したものを、一層白く見えさせるために、漂白処理後、青味付ということが広く行われた。これは微量の青色染料、または顔料、を繊維に附与し、その黄色味を消して、目立たなくする操作が行われて来た。これは実は、白さを増すわけではないが、螢光漂白の場合は、被処理物の黄色が青色系の螢光と混じて、白色光を發せしめるので、白さが増進されたことになるのである。

青味付においては、青色の物質を用いることによつて、黄色の部分吸収させ、その反射率を減じて、他の部分を略ぼ同一にしその結果、白くなつた様に見えるに過ぎないで、光の反射率を増すものではない。これにたいし螢光漂白においては、不可視光線を可視光線に轉換させる性質の

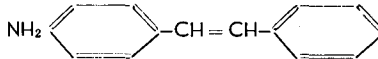

ある、青色系の螢光物質を用い、黄色と混じて白色光を發せしめるのである。つまり青味付は減殺混色であるから、白度を増すものではないが、螢光漂白は添加混色によつて、白度を増すものである。

螢光漂白剤は上述の目的から、それ自身無色であること、又紫外線のみを吸収して可視光線を吸収しないこと、すなわち4000~4600 Å位の波長の範囲（紫から青に至る）に極大のある帯スペクトルを發することなどが必要である。

又繊維製品の仕上剤として、実用化するには、それが量産により安価に製造されるものであることと、染料としての必要条件を備えておらねばならない。すなわち繊維に対して親和性があり日光、熱、及び繊維仕上剤に対し、安定な化合物であらねばならない。

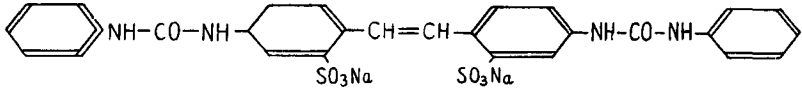
螢光漂白剤の種類

螢光染料となるべき物質は多数あるが、繊維を処理して白さを増進させるには、青~紫の光を放射するものでなければならない。螢光物質は、吸収した光のエネルギーの一部だけを、光の形で放射するのであるが、特に極大吸収が3,400~3,700 Åの範囲にあるものが良好な結果を与えているといわれている。多くの研究者によつて種々の化合物の研究が行われた結果、現在は次のような化合物が、主として用いられている。いずれも共軛二重結合をもち、又水溶性を与えるためズルホン基を備えている。

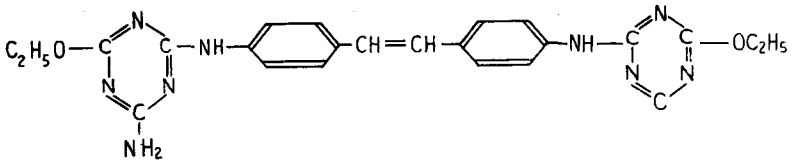
1. ジアミノスチルベン NH_2  $\text{CH}=\text{CH}$  NH_2 を母体とする化合物。

ドイツの I.G. 社の Blankophor R. 及び B等は、これに属し、其の化学

構造式は次の如くである。



Blankophor R.



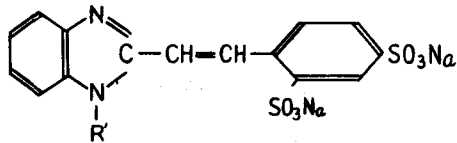
Blankophor B.

2. ベンツイミダゾール

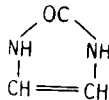


を母体とするもの。

スイス Ciba 社の製品の多くがこの系統に属するもの、例えばユビテックスの構造式は

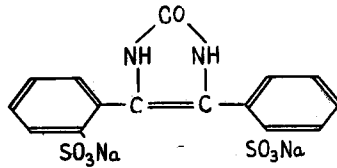


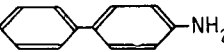
3. イミナゾロン

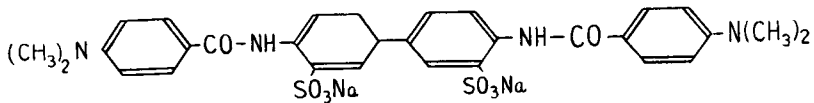


を母体とするもの

I. G. 社の Blankophor W. T. がこれに属する酸性染料で蛋白質繊維用として用いられている。



4. ベンジジン NH_2 -- NH_2 を母体とするもの、例えば次に示すようなものは洗濯剤との混用に用いられる。



化学構造の異なるにしたがい性質も種々異なる。単独で使用する外石鹼、洗滌剤、仕上糊と配合して使う。化学漂白では長時間を要するが、螢光漂白では普通の染料による染色操作と同じで、染料浴中を織布を走らせばよいから簡単である。只日光、洗濯、熱湯等によく耐えるものも研究されたが、未だ十分に満足の出来る域に達してないことと、紫外線を含まない光、たとえば電灯の下では、螢光漂白の効果は現われない。しかし木綿、麻、絹、羊毛、ビスコース人絹、アセテート、ナイロン等の広い範囲の繊維製品に使用されている。

参考書	本城巖著	螢光灯
	原田常雄著	螢光灯取扱の実際
	小寺嘉秀著	螢光体とその応用
	桜田一郎著	合成物の化学

日本化学会編	電気と光の化学
小川省吾著	染色学
菱山衡平著	染色の実際
沼畑金四郎著	被服管理

(本学助教授 化学)