

クロムスズピンク色顔料のチタニウム置換による発色変化

加藤昌宏・鶴沼英郎・高橋 実

名古屋工業大学セラミックス研究施設, 507-0071 多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Color Modification of Chromium-Tin Pink Pigment by Substitution of Ti for Sn

Masahiro KATO, Hidero UNUMA and Minoru TAKAHASHI

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi 507-0071

In the aim of the understanding of the coloration mechanism in Cr-doped inorganic pink pigments, the valences of Cr dopant in sphene-type ($\text{CaTiSiO}_5\text{-CaSnSiO}_5$), perovskite-type ($\text{CaTiO}_3\text{-CaSnO}_3$) and rutile-type ($\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$) matrices were investigated by use of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The valences of chromium were directly related to the color of the pigments. The valences were dependent on the Ti/Sn ratio in the mother crystals. Results of XPS showed that chromium ions doped in CaSnSiO_5 and CaSnO_3 matrices existed Cr^{4+} , causing reddish purple color. With substitution of Ti for Sn in these matrices, the fraction of trivalent chromium increased and the color changed from reddish purple through purple red, red brown and finally to brown. A similar valence change of chromium was observed in the rutile-type pigments that changed lilac through brown to ocar colors. Purple red color was achieved in 2 mol% Cr-doped sphene- and perovskite-type pigments containing 20 mol% Ti. [Received July 6, 1999; Accepted February 16, 2000]

Key-words: Pigment, Purplish red, Sphene, Perovskite, Rutile, Cr^{3+} , Cr^{4+} , Absorbance

1. 緒言

無機顔料は有機顔料に比べ化学的及び高温での安定性が優れている。しかし鮮やかな赤色無機顔料は極めて毒性の強いセレン及びカドミウムを使用したものに限られており、これに代わる赤色無機顔料が望まれている。

非セレン非カドミウム系赤色無機顔料は、ルビーの発色をヒントに α -アルミナ (コランダム) や ZnAl_2O_4 (ガーナイト) に少量の Cr イオンを固溶させたクロムアルミナ系ピンク顔料¹⁾、アルミナに少量の Mn イオンを固溶させたマンガンアルミナピンク顔料²⁾、スズスフェーンに少量の Cr イオンを固溶させたクロムスズピンク顔料³⁾などがある。

Cr イオンを発色源とした赤色無機顔料中で最も濃厚な赤紫色を発色するクロムスズピンク顔料ではスズスフェーンに 2~5 mol% の Cr イオンを固溶させ合成される。また経験的に Ti を少量添加することにより、クロムスズピンク顔料の発色が赤紫色からより赤色に近づくことが知られている。

Cr を発色源とする赤色無機顔料では、母結晶は結合の強い酸素 6 配位を持つ構造のものが濃厚な赤色を呈する。酸素 6 配位を持つ酸化物の構造は、コランダム型、ルチル型、スピネル型、イルメナイト型、ペロブスカイト型、スフェーン型などがある⁴⁾。Cr を発色源とする赤色無機顔料の母結晶はコランダム型、ルチル型、スピネル型、ペロブスカイト型、スフェーン型が知られている。コランダム型及びスピネル型の発色については既報⁵⁾にて報告した。本研究では、スフェーン型、ペロブスカイト型及びルチル型母結晶顔料を取り上げ、スフェーン型 (CaSnSiO_5 , CaTiSiO_5)、ペロブスカイト型 (CaSnO_3 , CaTiO_3)、ルチル型 (SnO_2 , TiO_2) 母結晶に少量の Cr イオンを固溶させ顔料を合成した。Cr イオンを発色源とし、Sn を含む母結晶で合成された顔料を広義のクロムスズピンク顔料とし、Ti の影響を調べるため Sn を Ti で置換し顔料を合成した。酸素 6 配位を持つ酸化物中では Cr イオンは 3 価が一般的だが、4 価も存在することが知られている^{6),7)}。そこでこれら顔料中の Cr イオンの価数に着目し、発色に及ぼす影響を調べ、赤色発色変化について検討した。

2. 実験

2.1 試料合成

表 1 に調合比を示す。母結晶を、スフェーン型 $\text{CaSn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{SiO}_5$ 、ペロブスカイト型 $\text{CaSn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 、ルチル型 $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ それぞれにおいて $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ となるよう調合した。予備実験の結果 Cr_2O_3 の添加量は 2~5 mol% が濃厚な赤色を発色した。添加量が 2 mol% より少ないと発色は淡色になり、5 mol% より多いと褐色から緑色になった。また、酸化剤の添加量も B_2O_3 5 mol% の場合が最も濃厚な赤色発色を示した。そこで母結晶 100 mol に対し発色剤として Cr_2O_3 を 2 mol、酸化剤として B_2O_3 を 5 mol の比で添加した。 CaCO_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 及び B_2O_3 は特級試薬を用いた。

原料粉末はジルコニア製遊星ボールミルにて 30 min 湿式混合し、乾燥後、アルミナるつぼを用い大気中 1250°C で加熱、2 h

Table 1. Starting Compositions of the Pigments

Sample No.	Crystalline structure	Components (molar ratio)					
		CaO	SnO_2	TiO_2	SiO_2	Cr_2O_3	B_2O_3
SST-00	Sphene	100	100	-	100	2	5
SST-20		100	80	20	100	2	5
SST-40		100	60	40	100	2	5
SST-60		100	40	60	100	2	5
SST-80		100	20	80	100	2	5
SST-100		100	-	100	100	2	5
PST-00	Perovskite	100	100	-	-	2	5
PST-20		100	80	20	-	2	5
PST-40		100	60	40	-	2	5
PST-60		100	40	60	-	2	5
PST-80		100	20	80	-	2	5
PST-100		100	-	100	-	2	5
RST-00	Rutile	-	100	-	-	2	5
RST-20		-	80	20	-	2	5
RST-40		-	60	40	-	2	5
RST-60		-	40	60	-	2	5
RST-80		-	20	80	-	2	5
RST-100		-	-	100	-	2	5

保持し所定の顔料を調製した。焼成顔料を乳鉢で微粉砕したものを分光反射率測定、X線回折及びX線光電子分光分析用の試料とした。

2.2 測定方法

2.2.1 分光反射率測定

試料粉末の分光反射率は既報⁵⁾と同様に分光光度計(東京電色製, Color Analyzer Tc-1800)にて測定した。測定にはD-65光源を用い, 10°視野の条件で400 nmから780 nmの範囲で測色した。

2.2.2 X線回折

粉末X線回折(XRD)により生成した鉱物を同定した。またWPPF法⁸⁾を用いて格子定数を測定した。測定にはリガク製Rint-2000を使用した。

2.2.3 X線光電子分光分析

X線光電子分光分析(XPS)にて顔料中のCrイオンの価数を測定した。測定で得られた結合エネルギー値は残留炭素のC 1s 284.6 eVで補正した⁹⁾。測定にはSSI製のSSX-100を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 発色の変化と結晶構造

3.1.1 顔料の発色

表2に合成した顔料のXYZ表色系及びCIELAB L*a*b*を示す。スフェーン型母結晶顔料で, SST-00(CaSnSiO₅)は赤紫色を発色し, SST-100(CaTiSiO₅)は茶色に発色した。SnをTiで20 mol%置換したSST-20及びSnをTiで40 mol%置換したSST-40は濃赤を発色し, Tiの置換量が更に増えるに従いSST-60は赤茶色, SST-80は茶色に発色した。ペロブスカイト型母結晶顔料で, PST-00(CaSnO₃)は赤紫色を発色し, PST-100(CaTiO₃)は茶色に発色した。SnをTiで20 mol%置換したPST-20は濃赤を発色し, Tiの置換量が増えるに従いPST-40, PST-60は赤茶色, PST-80は茶色に発色した。ルチル型母結晶顔料ではRST-00(SnO₂)は青紫色を発色し, RST-100(TiO₂)は黄土色に発色した。SnをTiで20 mol%, 40 mol%, 60 mol%置換したRST-20, RST-40, RST-60は茶色を発色し, SnをTiで80 mol%置換したPST-80は黄土色に発色した。

図1にスフェーン型母結晶顔料の反射曲線を示す。反射関数

Table 2. XYZ and CIELAB L*a*b* of the Pigments

Sample No.	X	Y	Z	L*	a*	b*	Color
SST-00	23.58	22.72	25.32	54.78	9.34	-1.54	Red purple
SST-20	21.95	20.73	18.99	52.65	11.10	6.09	Purple red
SST-40	21.03	19.48	17.41	51.24	12.82	6.86	Purple red
SST-60	20.13	19.21	17.12	50.93	9.79	6.94	Red brown
SST-80	19.54	18.86	16.23	50.52	8.60	8.14	Brown
SST-100	18.78	18.29	15.07	49.85	7.64	9.58	Brown
PST-00	21.19	20.69	22.50	52.61	7.71	-0.52	Red purple
PST-20	21.95	20.73	22.60	52.65	11.10	-0.62	Purple red
PST-40	22.33	21.66	23.12	53.66	8.50	0.22	Red brown
PST-60	23.55	23.66	25.36	55.75	5.05	0.06	Red brown
PST-80	24.36	24.36	26.12	56.45	5.60	0.04	Brown
PST-100	25.64	26.25	27.27	58.27	3.19	1.39	Brown
RST-00	59.89	59.68	70.51	81.66	8.05	-5.48	Lilac
RST-20	41.56	41.89	45.23	70.80	5.70	-0.30	Brown
RST-40	36.26	36.88	39.36	67.19	4.37	0.27	Brown
RST-60	32.55	33.25	33.98	64.36	3.72	2.25	Ocher
RST-80	28.12	28.75	29.11	60.56	3.44	2.54	Ocher
RST-100	25.18	25.81	25.20	57.86	3.05	3.96	Ocher

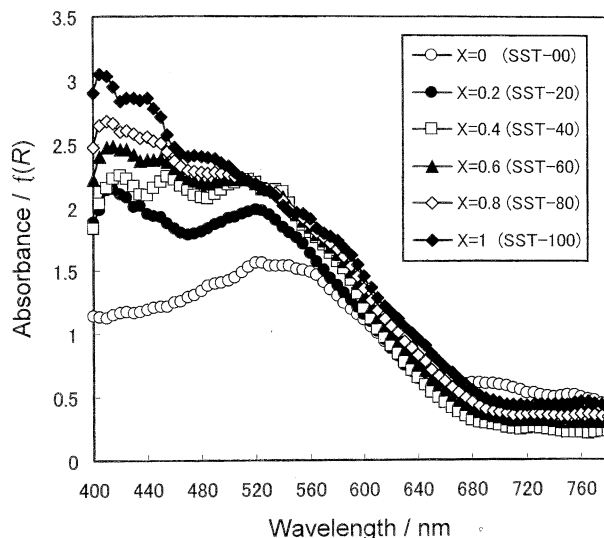


Fig. 1. Reflectance spectra of the Cr-doped CaSn_(1-x)Ti_xSiO₅ pigments.

$f(R)$ は分光反射率 R をもとに $f(R) = (1-R)^2/2R$ で表した¹⁰⁾。光源から顔料が吸収した光の補色が顔料の発色となって現れる。色と光の波長の関係は, 青467~488 nm, 緑498~530 nm, 赤640~780 nmである¹¹⁾。SST-00は530 nm付近に緑の強い吸収と若干弱い青の吸収がある。このため顔料は赤紫色を発色した。SST-20, SST-40では緑から青にかけての吸収があり SST-00に比べより濃厚な赤色に発色した。SST-60, SST-80, SST-100では強い青の吸収と若干弱い緑の吸収があり茶色に発色した。PST系やRST系でも, おおむね同様にTiO₂含有量が高くなるにつれ緑から青の吸収が強くなる傾向が見られた。

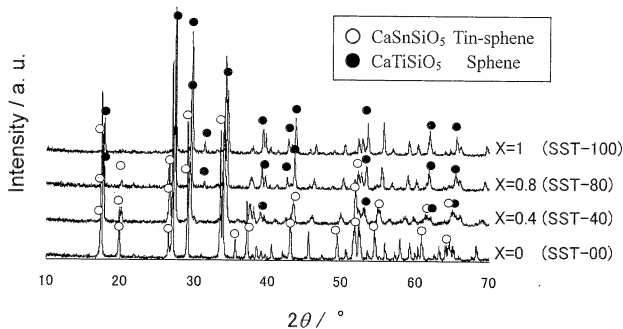
3.1.2 結晶構造

顔料の着色剤としてCr₂O₃を用いたが, Crが固溶せず酸化物として粒子表面に存在する可能性がある。そこで別途, 母結晶としてCaSnSiO₅, CaTiSiO₅, CaSnO₃, CaTiO₃, SnO₂及びTiO₂となるように調製し, Cr₂O₃を1, 2, 5, 10及び20 mol%添加し, 顔料を合成した。合成条件は本研究の顔料と同様とした。表3に別途調製した顔料の格子定数を示す。どの母結晶においても2から5 mol%の間にCrの固溶限界が存在する。固溶限界以上のCrは固溶せず酸化物として粒子表面に存在する可能性がある。本研究で合成した顔料はCr₂O₃を2 mol%添加したもので, 固溶限界内である。したがってCrは母結晶に固溶していると考えられる。

図2にスフェーン型母結晶顔料SST-00, SST-40, SST-80及びSST-100のX線回折パターンを示す。また表4に顔料中のCaSnSiO₅とCaTiSiO₅, CaSnO₃とCaTiO₃及びSnO₂とTiO₂の格子定数を示す。顔料中のそれぞれの母結晶の格子定数の変化はほとんどなかった。これらの結果から, SST-00はCaSnSiO₅単一相, SST-100はCaTiSiO₅単一相, SST-40及びSST-80はCaSnSiO₅とCaTiSiO₅の混合相であった。ペロブスカイト型母結晶顔料及びルチル型母結晶顔料も同様に, PST-00はCaSnO₃単一相, PST-100はCaTiO₃単一相でPST-20, 40, 60, 80はCaSnO₃とCaTiO₃の混合相, RST-00はSnO₂単一相, RST-100はTiO₂単一相でRST-20, 40, 60, 80はSnO₂とTiO₂の混合相であった。どの母結晶系でも単一相もしくは両端の相の混合相でそれ以外の相は合成されなかった。

Table 3. Lattice Constants of the Cr-Doped CaSnSiO_5 , CaTiSiO_5 , CaSnO_3 , CaTiO_3 , SnO_2 and TiO_2

Mother crystal	Doping of Cr (molar ratio)	Lattice constant / nm		
		a-axis	b-axis	c-axis
CaSnSiO_5	0	0.71456	0.88882	0.66684
	1	0.71444	0.88874	0.66671
	2	0.71427	0.88866	0.66658
	5	0.71420	0.88821	0.66647
	10	0.71421	0.88820	0.66644
	20	0.71420	0.88818	0.66643
CaTiSiO_5	0	0.70656	0.87045	0.65624
	1	0.70644	0.87033	0.65610
	2	0.70629	0.87020	0.65595
	5	0.70621	0.87006	0.65576
	10	0.70600	0.86984	0.65564
	20	0.70580	0.86788	0.65555
CaSnO_3	0	0.56627	0.78822	0.55133
	1	0.56617	0.78816	0.55120
	2	0.56602	0.78804	0.55113
	5	0.56681	0.78789	0.55097
	10	0.56680	0.78790	0.55090
	20	0.56681	0.78788	0.55091
CaTiO_3	0	0.54414	0.76412	0.53815
	1	0.54402	0.76398	0.53801
	2	0.54389	0.76389	0.53790
	5	0.54360	0.76460	0.53772
	10	0.54342	0.76450	0.53755
	20	0.54322	0.76442	0.53731
SnO_2	0	0.47388	-	0.31875
	1	0.47375	-	0.31866
	2	0.47366	-	0.31854
	5	0.47342	-	0.31833
	10	0.47343	-	0.31832
	20	0.47341	-	0.31832
TiO_2	0	0.45936	-	0.29586
	1	0.45919	-	0.29575
	2	0.45909	-	0.29561
	5	0.45888	-	0.29548
	10	0.45867	-	0.29527
	20	0.45846	-	0.29506

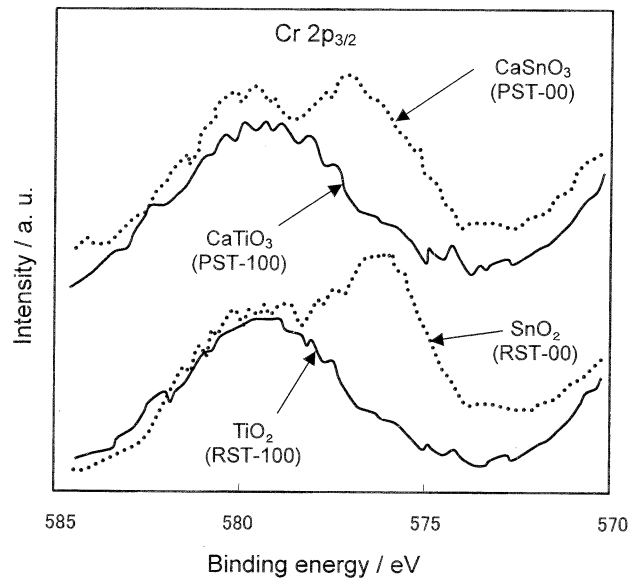
Fig. 2. XRD pattern of the Cr-doped $\text{CaSn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{SiO}_5$ pigments.

3.2 顔料中の Cr イオンの価数と発色

図3にルチル型母結晶顔料 RST-00, RST-100及びペロプスカイト型母結晶顔料 PST-00, PST-100の X線光電子分光分析 (XPS) パターンを示す。RST-00 (SnO_2) 及び PST-00 (CaSnO_3) では $\text{Cr}2p_{3/2}$ のピークが 576 eV 及び 578 eV 付近に、RST-100 (TiO_2) 及び PST-100 (CaTiO_3) では 578 eV 付近にみられ、Sn 系と Ti 系とは明らかに異なったピークを示した。XPS により Cr イオンを Cr^{3+} と Cr^{4+} に特定することは困難であるが、 TiO_2 に少量の Cr を固溶させた場合の Cr イオンは Cr^{3+} と Cr^{4+} がかつ Cr^{3+} が支配的であることが報告されている⁶⁾。また、 SnO_2 に少量の Cr を固溶させた場合の Cr イオンは Cr^{4+} であることが報告されている⁷⁾。ルチル型母結晶

Table 4. Lattice Constants of the Cr-Doped Pigments

Sample No.	CaSnSiO_5			CaTiSiO_5		
	a-axis/nm	b-axis/nm	c-axis/nm	a-axis/nm	b-axis/nm	c-axis/nm
SST-00	0.71425	0.88864	0.66658	-	-	-
SST-20	0.71422	0.88860	0.66658	0.70622	0.87022	0.65591
SST-40	0.71427	0.88858	0.66654	0.70629	0.87023	0.65590
SST-60	0.71421	0.88861	0.66656	0.70622	0.87022	0.65580
SST-80	0.71420	0.88859	0.66655	0.70620	0.87020	0.65589
SST-100	-	-	-	0.70619	0.87021	0.65586
Sample No.	CaSnO_3			CaTiO_3		
	a-axis/nm	b-axis/nm	c-axis/nm	a-axis/nm	b-axis/nm	c-axis/nm
PST-00	0.56602	0.78800	0.55114	-	-	-
PST-20	0.56606	0.78801	0.55116	0.54390	0.76404	0.53808
PST-40	0.56606	0.78804	0.55116	0.54382	0.76403	0.53806
PST-60	0.56608	0.78808	0.55118	0.54388	0.76399	0.53803
PST-80	0.56611	0.78810	0.55118	0.54382	0.76396	0.53799
PST-100	-	-	-	0.54380	0.76393	0.53796
Sample No.	SnO_2			TiO_2		
	a-axis/nm	b-axis/nm	c-axis/nm	a-axis/nm	b-axis/nm	c-axis/nm
RST-00	0.47366	-	0.31854	-	-	-
RST-20	0.47370	-	0.31856	0.55919	-	0.29572
RST-40	0.47372	-	0.31858	0.55914	-	0.29569
RST-60	0.47377	-	0.31858	0.55912	-	0.29568
RST-80	0.47380	-	0.31860	0.55912	-	0.29566
RST-100	-	-	-	0.55910	-	0.29561

Fig. 3. $\text{Cr}2p_{3/2}$ XPS spectra of the Cr-doped SnO_2 , TiO_2 , CaSnO_3 and CaTiO_3 pigments.

顔料 RST-00, RST-100及びペロプスカイト型母結晶顔料 PST-00, PST-100の XPS ピークは、RST-00と PST-00, RST-100と PST-100とが同様なピークを示したことから RST-00と PST-00中の Cr イオンは Cr^{4+} であり、RST-100と PST-100中の Cr イオンは Cr^{3+} と Cr^{4+} がかつ Cr^{3+} が支配的であると考えられる。図4にスフェーン型母結晶顔料 SST-00, SST-40, SST-60及び SST-100の X線光電子分光分析パターンを示す。Sn 系の SST-00 (CaSnSiO_5) では $\text{Cr}2p_{3/2}$ のピークはルチル型及びペロプスカイト型と同様に 576 eV 及び 578 eV 付近にみられ、Ti 系の SST-100 (CaTiSiO_5) ではルチル型及びペロプスカイト型と同様に $\text{Cr}2p_{3/2}$ のピークが 578 eV 付近にみられた。すべての母結晶型において XPS ピー

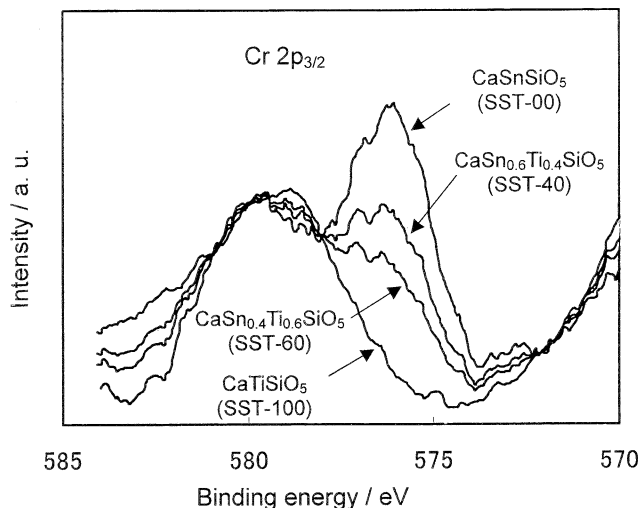


Fig. 4. Cr $2p_{3/2}$ XPS spectra of the Cr-doped CaSnSiO $_5$, CaSn $_{0.4}$ Ti $_{0.6}$ SiO $_5$, CaSn $_{0.6}$ Ti $_{0.4}$ SiO $_5$ and CaTiSiO $_5$ pigments.

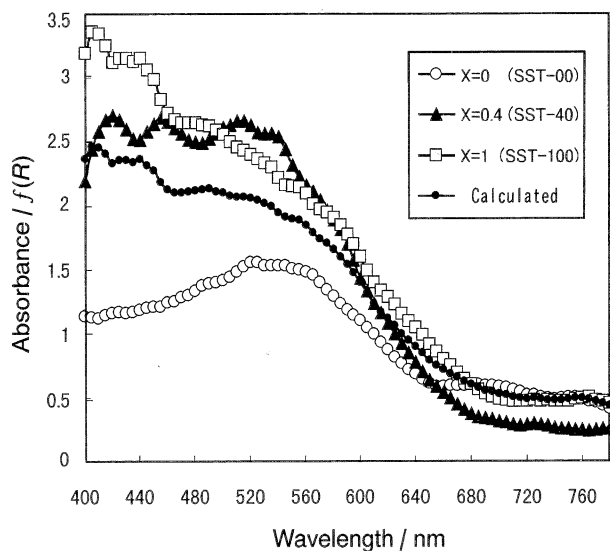


Fig. 5. Reflectance spectra of the SST-00, SST-40, SST-100 and the calculated curve.

クは Sn 系と Ti 系では異なったピークを示したが、同一系では似たピークを示した。このことからスフェーン型母結晶顔料においても、SST-00中の Cr イオンは Cr $^{4+}$ であり、SST-100中の Cr イオンは Cr $^{3+}$ と Cr $^{4+}$ でかつ Cr $^{3+}$ が支配的であると考えられる。SST-40及び SST-60では Cr $2p_{3/2}$ のピークが 576 eV 及び 578 eV にみられたが、SST-00に比べ 576 eV のピークが低くなり、SST-100のピークに近づくことは SST-40及び SST-60が CaSnSiO $_5$ と CaTiSiO $_5$ の混合相であることとよく一致している。

図 5 に SST-00, SST-40 及び SST-100 の反射曲線を示す。SST-00 は CaSnSiO $_5$ の単一相、SST-100 は CaTiSiO $_5$ の単一相であり、SST-40 は CaSnSiO $_5$ 及び CaTiSiO $_5$ の混合相であった。そこで SST-00 及び SST-100 の反射関数を用いて SST-40 の混合吸収を Duncan 式¹²⁾を用いて算出した。測定値と計算値はよい一致が得られた。SST-40 が赤紫から赤に発色変化したのは、CaSnSiO $_5$ による吸収と CaTiSiO $_5$ による混合吸収により、400 nm から 520 nm の吸収が大きくなり、全体として 400 nm から 600 nm にかけての吸収が起きたためと考

えられる。Ti 成分の増加に伴い赤紫-赤-赤茶-茶と発色変化した原因は、顔料中の CaSnSiO $_5$ 及び CaTiSiO $_5$ の比率が変化し、それぞれの混合吸収によるものと考えられる。

ペロプスカイト型母結晶顔料の場合も同様に、Ti 成分の増加に伴い赤紫-赤-赤茶-茶と発色し、PST-20 の場合が最も濃厚な赤色に発色した。この発色の変化の原因もスフェーン型母結晶顔料と同様に、CaSnO $_3$ と CaTiO $_3$ による混合吸収によるものと考えられる。

ルチル型母結晶顔料では RST-00 がライラック色であり Ti 成分の増加に伴い TiO $_2$ の混合吸収によりライラック色-茶色-黄土色と変化した。RST-00 は 600 nm より長波長側にも吸収があり、ピンク色よりも青みの強いライラック色を発色する。TiO $_2$ の黄土色との混合吸収においても 600 nm より長波長側の吸収があり、この母結晶系では赤色の発色はみられなかった。

4. まとめ

Cr を発色源とする赤色無機顔料では母結晶により顔料中の Cr イオンは 3 価、3 価と 4 価の混合及び 4 価であった。Sn 系のスフェーン型、ペロプスカイト型及びルチル型母結晶顔料中の Cr イオンの価数は 4 価であり、これら顔料の発色は Cr $^{4+}$ の吸収によるものであった。

Ti 系のスフェーン型、ペロプスカイト型及びルチル型母結晶顔料中の Cr イオンの価数は 3 価及び 4 価であり、3 価が支配的であった。これら顔料の発色は Cr $^{3+}$ の吸収によるものであった。

スフェーン型及びペロプスカイト型母結晶顔料では、Sn を Ti で置換することで顔料中の CaTiSiO $_5$ 及び CaTiO $_3$ を増加させ、Sn 系の赤紫色と Ti 系の茶色の混合吸収により赤紫-赤-赤茶-茶の発色が得られた。どちらの母結晶においても Sn を Ti で 20 mol% 置換した場合が最も濃厚な赤色に発色した。ルチル型母結晶顔料の場合 Sn を Ti で置換することで顔料中の TiO $_2$ を増加させ、ライラック色-茶色-黄土色と発色変化した。赤色の発色は得られなかった。

謝 辞 本研究をまとめるに当たって、X 線光電子分光分析をして下さった名古屋工業大学材料工学科の高木 弘氏に感謝します。

文 献

- 1) A. Ohtsuka, *Ceramics Japan*, 30, 602-09 (1995) [in Japanese].
- 2) A. Ohtsuka, Y. Goshi and T. Nitta, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, 81, 555-59 (1973) [in Japanese].
- 3) R. Stefani, F. Longo, P. Escribano, E. Cordoncillo and J. B. Carda, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 76, 61-64 (1997).
- 4) I. Yasui, "Seramikusu no Kagaku," *Yogyo-Kyokai* (1982) pp. 69-91 [in Japanese].
安井 至, "セラミックスの化学", 窯業協会 (1982) pp. 69-91.
- 5) M. Kato, M. Takahashi, H. Unuma and S. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 181-83 (1999).
- 6) S. Ishida, M. Hayashi, Y. Fujimura and K. Fujiyoshi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 3351-55 (1990).
- 7) F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi and K. Fujiyoshi, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71, 759-64 (1992).
- 8) H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, 19, 440-47 (1986).
- 9) C. N. R. Rao, D. D. Sarma, S. Vausudevan and M. S. Hegde, *Proc. R. Soc. Lond.*, A 367 (1979) pp. 239-52.
- 10) H. G. Hecht and T. S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, 46, 23-34 (1967).
- 11) R. Hioki, "Shikisai Kagaku Handbook," Tokyo Daigaku Shuppankai (1985) pp. 1-9 [in Japanese].
日置隆一, "色彩科学ハンドブック", 東京大学出版会 (1985) pp. 1-9.
- 12) D. R. Duncan, *Proc. Phys. Soc.*, 52, 390-95 (1940).