

光エネルギー変換システムに関する研究（Ⅰ）

波長変換フィルムの試作とその評価

— Study on Solar Energy Conversion by Luminescent Solar Collector (LSC) (I) —
Production of LSC Films and Their Evaluation.

日 口 洋 一*
Yohichi HIGUCHI
上 原 富 美 哉**
Fumiya UEHARA
中 村 賢 市 郎***
Kenichiro NAKAMURA

Abstract

Luminescent Solar Collector (LSC) films were experimentally produced by polymerization of methyl methacrylate (MMA) with fluorescent dyes. The produced samples emitted fluorescence strongly from their edges because of collecting characteristics in films. The fluorescent quantum yields emitted from edges of films were measured as a function of distance between the edge and the irradiated part. On the other hand, the total fluorescent quantum yields emitted from both edges and other surfaces of films were estimated by using an integrated sphere. The total quantum yields of the produced samples were 0.81 for pyrene, 0.60 for rhodamine 6 G and 0.57 for acenaphthylene in PMMA films. Thus a superior method of measuring fluorescent quantum yield of polymer sheet was developed, and highly efficient LSC films could be obtained.

Key Words : Luminescent Solar Collector (LSC), methyl methacrylate, fluorescent quantum yield, PMMA film, pyrene, rhodamine 6 G, acenaphthylene, integrated sphere, fluorescent dyes, solar energy conversion

1. 緒 言

蛍光を利用した、波長変換フィルム(LSC)⁽¹⁾は、システムに必要な最適波長の選択特性と集光特性を有するため、図1のようなエネルギー変換材料デバイスの1つとして将来が期待されている⁽²⁾。

この波長変換フィルムにおいてフィルム中の蛍光体により補集された光エネルギーは、高分子膜中であらゆる方向に発光する。この光のうち、一部は膜外へ放出されるが、多くは全反射により内部反射を繰り返してエッジの方向へそれぞれ進む。しかも、太陽光からの直達日射のみならず散乱光がフィルム膜表面に入射されると、波長変換された集光がエッジ面で放出されることになる⁽³⁾。そのため集光過程におけるエネルギー密度の向上により、太陽エネルギーの高い利用効率が可能である。

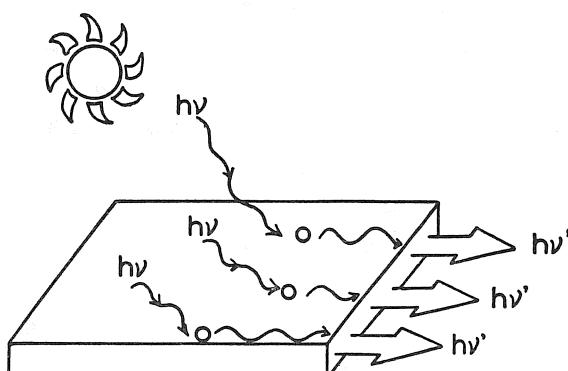


図1 蛍光色素を利用した螢光太陽集光器 (LSC)

* 東海大学大学院工学研究科光工学専攻 博士課程
Department of Electro-Photo-Optics

** 東海大学教養学部生活学科生活科学課程 助教授
Department of Resources and Environmental science

*** 東海大学工学部光学工学科 教授
Department of Electro-Photo-Optics

この様な波長変換フィルムで、太陽エネルギー変換システムを構成する利点としては、膜内の蛍光体に対して拡散光は、あらゆる方向から入射し吸収されるので太陽光を追尾しなくても波長変換ができる事や、太陽光の分光分布特性をオプトエレクトロニクス・デバイスの最適波長にシフトできるので変換効率を上げることができる。また集光には、通常の光学系を使用しこれを組み込む必要がないので、低価格でシステムを構成できるなど多くの利点がある⁽⁴⁾。ところが、現在一部試作されている波長変換フィルムでは蛍光体に対する性能およびポリマー・バインダーの評価が十分に検討されていないため、システム構成上必要となる基礎物性がはっきりしないのが実情である。また、この様なLSCを使用した集光系で、大きなエネルギーを取り出すには、エッジ効率の他に、蛍光収率や吸収効率が問題になる。実際に、吸収された光は、各色素に対応する蛍光として利用されるので、フィルム中の色素の量子効率は大きいものを選択する必要がある。この色素蛍光に際しては、今まで溶液中では数多く研究されており、蛍光量子収率も求められている^{(5),(6)}。

しかし、固体バインダー内での色素の量子収率測定を報告しているものは少ない。そこで、本研究では、波長変換システムの試作と基礎物性としての固体バインダー内での色素の量子収率を、比較的簡単な測定ユニットで構成し、かつ精度よく求めることを試みたので報告する。

2. 実験

1) 試料の作成

試作フィルム用高分子バインダーとしては、屈折率の高いPMMAを使用した。

MMA（メタクリル酸メチル）モノマーは、和光特級試薬を水蒸気蒸留で精製したものを用いた。重合開始剤 Azobisisobutyronitrile (AIBN)，可塑剤 Di-n-Octyl Phthalate (DOP) は、特級試薬をそのまま使用した。その他実験に使用した各試薬は、常法により処理した。塊状重合およびフィルム成形は、図2のようにした。まず、MMAの塊状重合を行ない、色素を注入させたメタクリル板(0.3mm)を作製した。メタクリル酸メチル(MMA)モノマー185mlにAIBN 1.2g(7.3mmol)を添加し、窒素気流下中90°Cで加熱した。約1時間重合させると、モノマー、ポリマー混合シロップ(粘度1.5P)となる。これに、色素とDOPを添加し、2枚のガラス板の型枠に流し込み45°C20時間放置後急冷させて型からはずした。

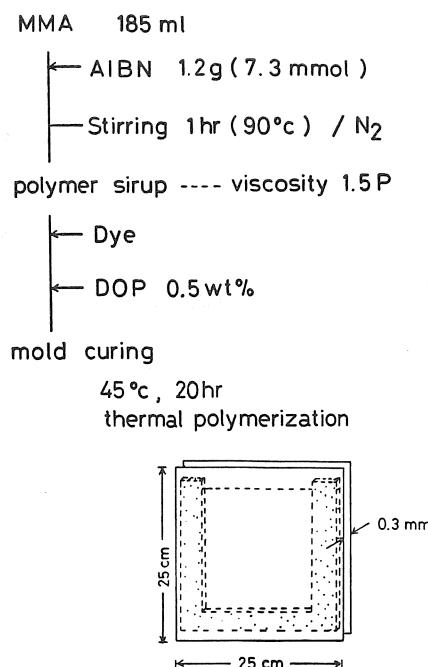


図2 波長変換フィルムの作製
(メタクリル酸メチルの塊状重合方法)

また比較モデル用として、市販 Polycarbonate 蛍光板、BAYER 社製 0.3mm 厚、6 種類 (63R, 61R, 59Y R, 57Y, 52G, 50B) を使用した。なおフィルム番号の 63 は、630 nm 付近の発光を意味し、英文字 R は Red, Y は Yellow, G は Green, B は Blue を意味する。

2) 蛍光スペクトルと量子効率の測定

分光計測としては、日立 850型蛍光装置を使用した。また、各フィルムは、吸収スペクトルを測定後、エッジ効率およびフィルム中の色素の量子収率を求めるため次の様な測定ユニットを構成した。

a) エッジ効率の測定

波長変換フィルムのエネルギー密度算出の一つとしてエッジ効率を求めた。実験に使用した測定系の構成を、図3に示した。光源は、ウシオ社製Xeランプ500Wを使用した。分光器には、島津ボシュロム社製モノクロメーター（可視部用、分散度 6.4 nm/mm、溝本数

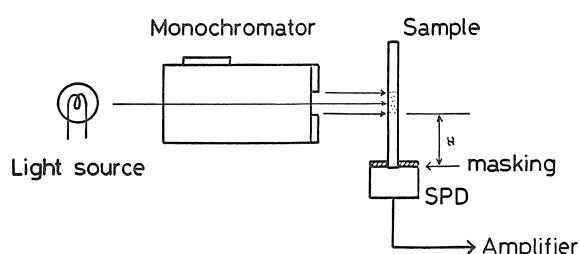


図3 エッジ効率測定システムの構成

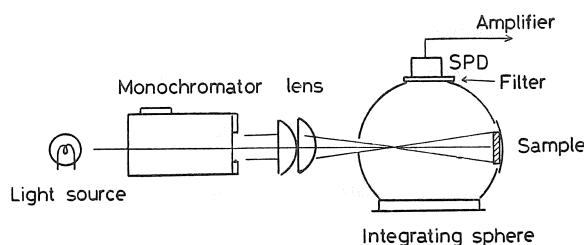


図4 バインダー中の色素の全蛍光量子収率を求めるための測定装置

1,350 本/mm) を使用した。光源とモノクロメーターの間に熱線カットとして硫酸銅 0.1M 溶液フィルター(厚さ 1 cm) を置いた。測定フィルムは、厚さ 0.3 mm と長さに対して非常に薄くし、シリコンホトダイオード(SPD) に対して垂直に立てた。SPD は、エネルギー校正された浜松ホトニクス 876-1010 BQ を使用した。エッジから放出される光は、その他の外部光を遮蔽するためにマスクした SPD に受光させ光電流として記録した。効率算出は、光のエネルギーを入射光、出射光ともに Photon 数に換算して行った⁽⁷⁾。

b) バインダー内での色素の量子収率測定

フィルム中の色素の全蛍光量子収率を求めるために使用した測定ユニットを図4に示す。

光源は、理科学精機製 Muster スーパーラックスライドプロジェクター(100V, 1,000W タングステン電球)を使用した。光源からの熱線は上記と同様に、0.1M 硫酸銅溶液フィルターによりカットした。光源からの平行光束は、石英凸レンズによって積分球内サンプル(フィルムサンプルの大きさ; 6 mm × 6 mm × 0.3 mm) に全面照射される様にした。サンプルホルダーは、積分球と同じ材質(硫酸バリウム)で構成できなかったので、反射率が高くなかったので、反射率が高く

あらかじめその反射率(R_P)を測定した、定着済み写真印画紙、三菱月光 MR-2 を使用した。

サンプルからの全発光蛍光を積分球で捉え、蛍光以外の光は各サンプルの蛍光スペクトルにマッチングしたフィルターでカットした。フィルターは、東芝色ガラスフィルター(UV29-37, Y44-52, O54-59, R60-63)を使用した。蛍光は SPD によって光電流として記録した。

3. 結果考察

まず、波長変換フィルムに使用した色素の代表例として、アントラキノン系と推定される HFG 系色素の吸収スペクトルをその吸光度に対して図5に示した。

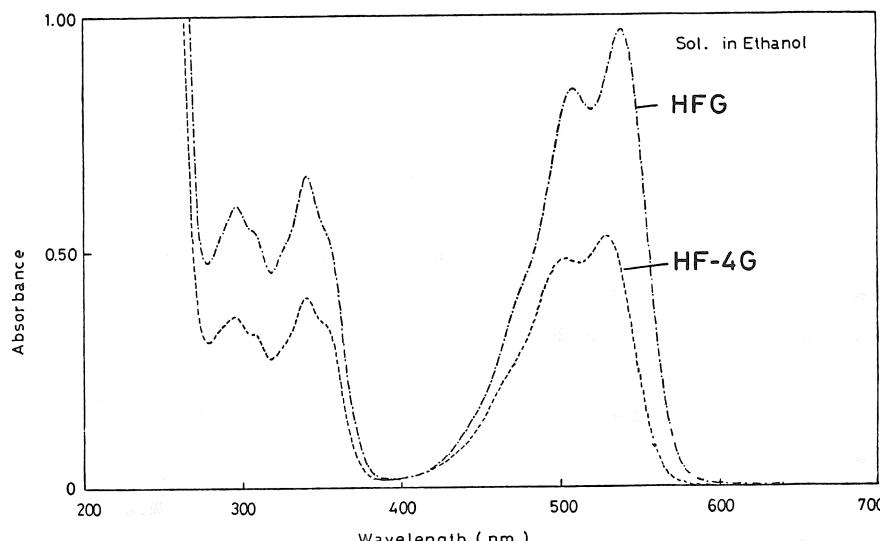


図5 波長変換フィルムに使用したアントラキノン系HFG色素の吸収スペクトル(HFG濃度 25 mg/l)

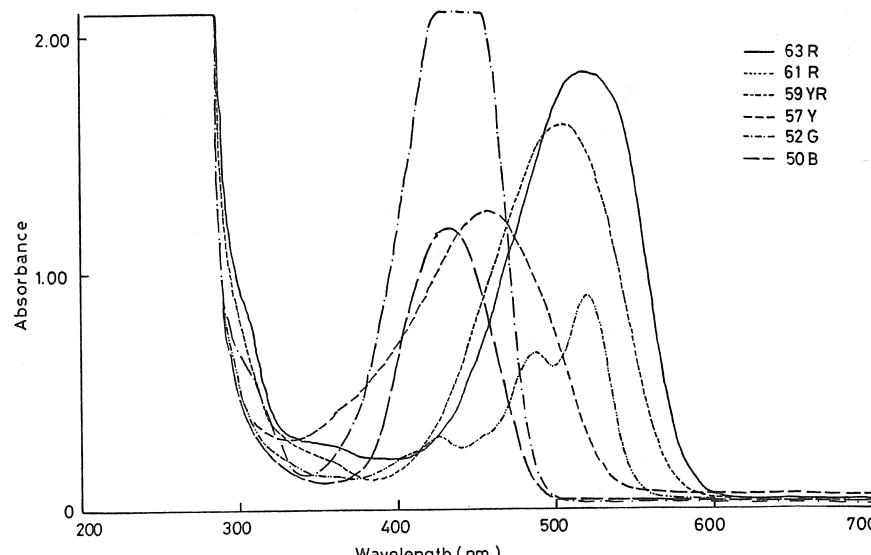


図6 比較試料として使用した市販ポリカーボネート蛍光板の吸収スペクトル(板厚 0.3 mm)

HFG系色素は、吸収スペクトル分析のため、住友化学(株)製のものをそのままエタノールに溶解して使用した。図5より、それぞれの最大吸収波長は550 nm付近であり、よく似たスペクトルの形をしている。しかし、HFGの方がHF-4Gより約5 nm長波長側に最大吸収波長がシフトしている。これらは、試作フィルムに分散するためのものであるが、一方、その比較用に使用した市販ポリカーボネート蛍光板の吸収スペクトルを図6に示す。これより、300 nm以下の短波長に関しては、ポリカーボネートバインダーに吸収されてしまっている。また、これら蛍光板にドープされている色素の化学構造はわからないが、59YR以外は、1つの最大吸収波長のみを持つものであることがわかった。

次に、これら波長変換フィルムの片面におけるエッジ効率を図3の装置で距離Xを種々に変化させて測定した。その一例として、57Y市販Yellow Film(λ_{em} : 530 nm)に対する結果を図7に示す。横軸はフィルム照射点からエッジまでの距離Xを、縦軸はエッジ効率を示した。フィルムに照射される励起光は、最大励起波長 460 nm を中心に前後 10 nm でそれぞれ測定した、図5の結果を距離Xに対して効率Qの対数でプロットするとほぼ直線関係が得られることから、距離にに対して指數関数的にQは減少することがわかる。

一般に物質による光吸収は距離の指數関数で表れる。従って上記の Q の指數関数的減少は、フィルム内の再吸収に主に基づいていることを示唆している。従って、この変化の割合は、それぞれの励起光に対するフィルムの再吸収損失を示していると考える。また、距離 O における外挿点、つまり、フィルムの再吸収損失

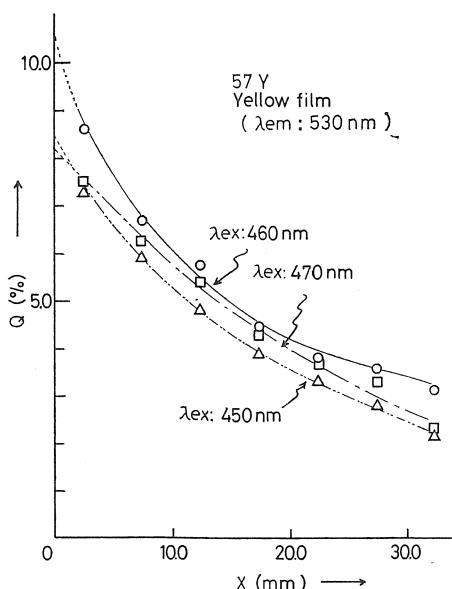


図7 市販57Y螢光フィルムに対するエッジ効率

失を受けないと考えられる部分でのエッジ効率値は、
 460 nm の励起で 10.5%と読み取れる。4面がエッジ
 のフィルムを考えると全エッジ光は、この値を4倍し
 て42%の効率となる。しかし、この全エッジ効率は多
 面体となるとその面数に依存して変化して矛盾するの
 で、理論的には円筒状を想定して 2π を乗ずる必要が
 あろう。すなわち円状フィルムでの最大全エッジ効率
 は、 2π 倍した66%と推定できる。

一方、このLSCに対するエッジ効率の理論値を求めた。

ポリマーバインダの屈折率 n と全反射の起こる臨界角 θ_r を用いて示すと、

$\theta_r = \sin^{-1}(1/n)$ で示される。

また、蛍光が等方的に放射されるとすれば全反射によりトラップされる光の割合 Q_t は、

$$\begin{aligned} Q_t &= 1 - \left(\frac{1}{2\pi} \right) \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_r} \sin \theta \, d\theta \, d\phi \\ &= \cos \theta_r \\ &= \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

となる⁽⁸⁾。

LSCのポリマーバインダーには、ここでは、PMMAを使用しているので屈折率 $n=1.47$ を代入すると約73%となる。

この理論値と円筒状のフィルムの最大エッジ効率の値とは、かなり一致していることがわかる。

上記の測定は、エッジ効率のみであるが、フィルムの蛍光はその他エッジ以外からも出てくる。フィルムの全蛍光収率を求めるためにはこのエッジ以外の蛍光も考慮に入れる必要がある。そこで、フィルム中の色素の全蛍光量子収率を求めるため、図4のごとく蛍光を捉らえるための積分球を使用した。その測定系は、図8の様な4つの測定から構成した。A測定では、入射光 I_0 をSPD全面に捉らえ光電流値を読み取る。B測定では、積分球の全反射効率 R_s を調べるために行なった。これは、サンプルホルダーに反射率の高い定着処理済写真印画紙Pを使用してSPD(D)の電流を測定して行なった。この印画紙の反射率 R_p は、事前に白色標準板(コダック、硫酸バリウム製)で校正した値を使用した。C測定では、直接の励起光をカットするフィルターFの透過効率の測定のために行なった。D測定では、ホルダーにサンプルを取り付け放出される全蛍光 I_F を受光させる様にして行なった。

固体バインダー中の色素の量子収率 ϕ は、

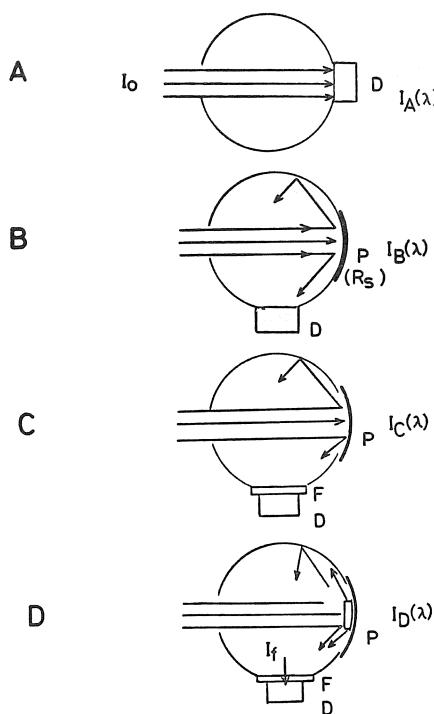


図8 フィルム中の色素の全蛍光量子収率を求めるための積分球を使用した光学測定方法

で示される。ところが、

$I_f \cdot R_s = I_D(\lambda)$ で、 $I_D(\lambda)$ は、D測定値により求められる。また、積分球の反射率 R_s は、

$$R_s = I_B(\lambda) / \{I_A(\lambda) \cdot R_P(\lambda)\} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $I_A(\lambda)$ は、A測定値の値である。

$R_P(\lambda)$ は、白色標準板校正済の印画紙反射率である。さらに、白色標準板校正済の印画紙反射率 $R_P(\lambda)$ は、

$$R_P(\lambda) = R_{BaSO_4} \cdot R'_{P(\lambda)} \quad \dots \dots \dots (3)$$

である。

$R'_{P(\lambda)}$ は、未補正の印画紙の反射率で別途 日立 E P S - 3 T 自記分光光度計で $BaSO_4$ を100%の反射率として測定された値を使用した。

また、C測定より Filter の透過率 T_f は、

$$T_f = I_C(\lambda) / \{I_B(\lambda) \cdot R_P(\lambda)\} \quad \dots \dots \dots (4)$$

となる。

以上より、光学配置および上式による数値処理が正しく行なわれているか確認するため、蛍光ピークからの量子収率計算値と比較した。

一例として使用したサンプルは、市販ポリカーボネート蛍光板52Gである。励起波長 λ_{ex} は 440 nm、蛍光ピーク波長 λ_{em} は 510 nm である。

この場合、光子数で求めた量子収率 ϕ は、

$$\phi = \frac{I_D(440)}{I_B(440) \times \frac{I_C(510)}{I_B(510) \times R_p(510)}} \times \frac{S(440)}{S(510)} \times \frac{510}{440} \quad \dots \dots \dots (5)$$

S : 使用した S P D の分光感度 (mA/W)

で示される。各数値は、

$$I_D(440) = 1.70 \mu\text{A}, \quad I_B(440) = 2.16 \mu\text{A}$$

$$I_B(510) = 5.21 \mu\text{A}, \quad I_C(510) = 3.93 \mu\text{A}$$

$$S(440) = 204 (\text{mA/W})$$

$$S(510) = 210 (\text{mA/W})$$

$$R_P(510) = 0.85$$

であった。

この測定値を式 (5) に代入すると、

$$\phi = 1.00$$

が得られる。

ところで、発光蛍光は波長分布している。この蛍光強度分布を考えた場合には、蛍光量子収率 ϕ は、

$$\phi = \frac{I_D(440)}{I_B(440)} \times \frac{S(440)}{440} \times \frac{\sum \frac{I_B(\lambda)}{I_C(\lambda)} \times \frac{\lambda}{S(\lambda)} \times I(\lambda)}{\sum I(\lambda)} \times R_P(\lambda) \dots \dots \dots (6)$$

ここで $I(\lambda)$ は、蛍リン光装置で測定されるエネルギー補正された蛍光分布強度

となる。

S は、蛍光の見出される全波長域で行なうが、実際には、フィルターのカット波長より長波長で行なう。

波長毎の I_B , I_C , I , S のそれぞれの測定値を表1に示す。これらの値を式 (6) に代入して、

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{1.70}{2.16} \times \frac{204}{440} \times \frac{203.7}{65.6} \times 0.85 \\ &= 0.96 \end{aligned}$$

表1 積分球を使用して全蛍光量子収率を求める実験における各波長に対する測定数値の例

λ (nm)	$I(\lambda)$	$I_B(\lambda)$ (μA)	$I_C(\lambda)$ (μA)	$S(\lambda)$ (mA/W)	$\frac{I_B(\lambda)}{I_C(\lambda)} \cdot \frac{\lambda}{S(\lambda)} \cdot I(\lambda)$
480	5.50	3.82	2.39	199	21.2
490	6.30	4.27	3.06	202	21.3
500	7.50	4.80	3.56	205	24.6
510	9.00	5.21	3.93	210	28.9
520	8.00	5.64	4.22	216	25.7
530	7.20	6.07	4.56	226	22.4
540	6.20	6.45	4.83	238	18.7
550	4.40	6.45	5.10	259	11.8
560	3.40	7.25	5.42	280	9.09
570	2.40	7.71	5.76	299	6.12
580	1.80	8.14	6.03	307	4.58
590	1.40	8.49	6.26	327	3.42
600	1.10	8.62	6.33	337	2.67
610	0.80	8.35	6.07	353	1.90
620	0.60	7.36	5.32	370	1.39
Σ	65.60				203.7

表2 励起波長が変化した時の52Gサンプル (λ_{ex} ; 440nm) の蛍光量子収率

λ (nm)	ϕ
430	1.05
440	0.96
450	0.92
	$\bar{\phi} = 0.98$

となる。

このようにして各蛍光ピーク値毎に処理し、最適励起波長の前後 10 nm の値を求めてみると、表 2 のようになる。

つまり、励起波長には依存しないほぼ一定の値となり、表 2 の平均値は 0.98 となる。

式(6)で計算した 0.96 は、この表 2 の平均値 0.98 と極めて良い一致を示し、厳密な式(6)の様な積分計算を行なわなくても、ピーク波長のみで行なった式(5)で十分蛍光量子収率が得られることがわかる。また、本実験で S P D 感度補正、Filter 補正その他の条件に對して量子収率を求めるための数値処理は、精度よく行なわれていることを示唆している。

この様な、固体バインダー内での色素の量子収率測定法にて、式(5)により各サンプルの計算を行なった。

まず、射出成形され膜厚が一定の市販ポリカーボネート蛍光板、63R から 50B の 6 種類のフィルムについて全蛍光量子収率を測定した。それら 3 回の測定平均値をとり得られた結果を表 3 に示す。 λ_{ex} , λ_{em} は、ポリマーからの直接散乱光を除外して 10 nm おきに測定して求めた。各市販試料に対する色素の全蛍光量子収率は 0.68 以上の値が得られた。以上は、市販フィルムをそのまま測定したデータであるが、一方、各種の蛍光色素をポリマーに分散して波長変換フィルムを作製した。各種の色素は、試作した分散機により PMMA 中に分散したフィルムを作成した。これらフィルムに対して全蛍光量子収率を測定した結果を表 4、表 5 に示す。しかし、固体中の色素の蛍光測定精度については、文献値がなく直接的に他の方法とは比較することができない。つまり、色素の固体分散系はあくまで粒子分散状態であり、溶液の状態（分子分散状態の場合）とは異なる。

のことから、試作したフィルムに対する色素の全蛍光量子収率結果の精度については、より溶液系の状態と近い状態を取る色素を選択し比較するのが良いと考える。この目的に一致する色素サンプルとして、有機ポリマー用の特殊染料、住友化学（株）製 H F G, H F - 4 G, F L - 7 G を使用した。H F G, H F - 4 G はアントラキノン系、F L - 7 G はペリレン系色素と推定されるものである。また、これら H F G 系の色素サンプルは、使用した各種色素の内 PMMA に対する溶解度が最大であるため、分散性が良く、固体分散系は、ほぼ溶液系の分散に近いような挙動をすることが推定された。このことより、直接フィルム（固体系）で比較するのではなく、フィルムの散乱因子を考慮せ

表 3 市販蛍光フィルム（63R から 50B）に対する全蛍光量子収率

Sample	励起波長 λ_{ex} (nm)	蛍光ピーク波長 λ_{em} (nm)	蛍光量子収率 Φ
63R	520	590	0.68
61R	510	585	0.69
59Y R	520	555	0.75
57Y	470	560	0.72
52G	440	510	0.97
50B	460	565	0.81

表 4 合成樹脂分散用色素の PMMA フィルム中ににおける全蛍光量子収率

Sample	励起波長 λ_{ex} (nm)	蛍光ピーク波長 λ_{em} (nm)	蛍光量子収率 Φ
H F G	560	585	0.60
H F - 4 G	550	575	0.24(0.23 ⁺)
F L - 7 G	435	480	0.51

H F G
H F - 4 G } Concentration 2.3 mg/100 ml PMMA
F L - 7 G }

* Concentration 2.09 × 10⁻³ Mol/l
Solvent EtOH

表 5 試作波長変換 PMMA フィルム中における代表的蛍光色素の全蛍光量子収率

Sample	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	蛍光量子収率 Φ
Rhodamine 6 G	550	585	0.60
Perylene	435	480	0.26
1-Aminoanthracene	460	550	0.15
9,10-Dibromoanthracene	380	435	0.31
Anthracene	350	400	0.40
Acenaphthylene	320	350	0.57
Pyrene	320	395	0.81

Concentration 2.3 mg/100 ml PMMA

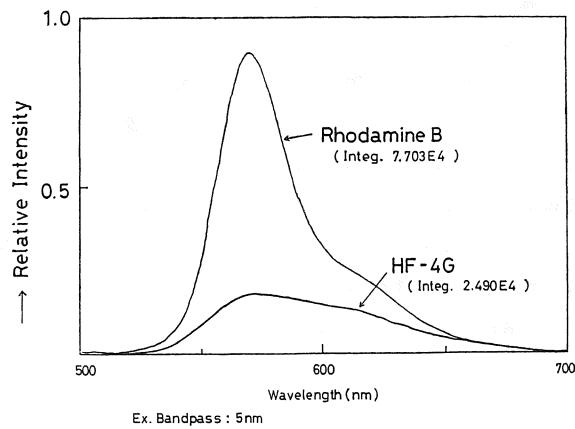


図 9 標準蛍光物質 Rhodamine B と比較した HF-4G 溶液の蛍光スペクトル

ずに済む溶液の状態で全蛍光量子収率の比較検討を試みた。溶液系に対する色素の蛍光量子収率は、量子収率既知の色素を基準に未知試料の吸収係数を一致させ、その溶液における相対蛍光強度から求める。その一例として、溶液系での HF-4G 色素の蛍光量子収率を求めた。その結果を図 9 に示す。ローダミン B ($EtOH_{sol.}$, $2.09 \times 10^{-3} mol/l$, λ_{ex} 500 nm) の 0.72 の

量子収率を基準として0.23という値が得られた^{(6),(10)}。この値は、PMMA中における表4で示したHF-4Gの全蛍光量子収率測定値と一致した。この色素に関して溶液系と固体分散系の量子収率の一致する結果から、間接的ではあるが、色素の全蛍光量子収率測定法が、固体分散系にも精度よく適用可能であることがわかった。次に、色素の化学構造がはっきりし、かつPMMAに対する分散性の良好な色素について測定した。色素サンプルは、可視域で蛍光発光を持つ代表的な7種類を選択した。これらは、溶液系においても比較的量子収率の高いものである。その測定結果を表5に示す。Anthracene系の一連のフィルム(9, 10ジプロム体, 1-アミノ体)に関しては、溶液系と同じく置換基の影響により量子収率は変化した⁽¹¹⁾。各試作フィルムの中でも、Pyrene 0.81, Phodamine 6G 0.60, Acenaphthylene 0.57と量子収率の高い値が得られた。

また、この様な単純な色素でもフィルム中で高い量子収率を得ることができることがわかった。

4. 結 言

以上より、光エネルギー変換システムに関して、波長変換フィルムの試作とその評価をした。そして、その基礎物性評価の1つとして、固体バインダー内の全蛍光量子収率を測定した。

その結果、バインダーにPMMAを使用し、蛍光量子収率の高い波長変換フィルムを作製することができた。これら試作フィルムに対する全蛍光量子収率の測定については、積分球を使用し、その光学配置および数値処理を合せて行なう方法を確立した。

また、本実験での測定ユニットは、比較的簡単に構成できるうえ、精度よく、固体バインダー内の色素に対する絶対量子収率を求めることができることがわかった。なお、これらのフィルムが得られたことによってオプトエレクトロニクス・デバイスを取り付け、交換効率を向上させたり、植物の光合成促進を助けることにより成長速度を上げることなどの応用分野への開発研究の道が開けた。

また、これら波長変換フィルムの開発については、材料系からの研究の進展によって、より高い変換効率をもつフィルムが作製可能と考える。

謝 辞

最後に、実験を行なうにあたり試料の一部提供を頂いた住友化学㈱、バイエル㈱、シンロイヒ㈱の石見雅之氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) A.M. Hermann, Solar Energy, **29** (4), 323 (1982)
- (2) W.H. Weber and J. Lambe, Appl. Opt., **15**, 2299 (1976)
- (3) M. Born and E. Wolf, Principles of Optics (Pergamon, New York, 1970), p. 62
- (4) 原田俊明, 化学と工業, **35** (12), 854 (1982)
- (5) 木下一彦, 御橋広真編, 蛍光測定, p. 161, 学会出版センター (1983)
- (6) 関根隆光, 大屋敷孝雄, 国分 淳, 生化学実験講座1, "蛍光", p. 199, 東京化学同人 (1976)
- (7) 井上頼直編, 微小スペクトル変化の測定, p. 16 学会出版センター (1983)
- (8) 作田宏一, 電子技術総合研究所彙報, **50** (8), 787 (1986)
- (9) J. N. Demas and G. A. Crosby, J. Phys. Chem., **75**, 991 (1971)
- (10) T. Karstens and K. Kobs, J. Phys. Chem., **84**, 1871 (1980)
- (11) I.B. Berlin, Handbook of Fluorescence spectra of Aromatic Molecules, p. 327, Academic Press, New York (1965)

(昭和62年6月12日 原稿受理)