

「地球変動のメカニズム」  
平成11年度採択研究代表者

梶井 克純

(東京都立大学工学部 教授)

## 「化学的摂動法による大気反応機構解明」

ーラジカル測定を中心としてー

### 1. 研究実施の概要

大気環境の変動の中でも対流圏でのオゾンの増加、酸性化および温暖化ガスの増加が深刻な問題となっている。これらの現象の精密な将来予測及び対策を議論するためには詳しいメカニズムの解明が行われなければならない。それにはこれらの現象に密接に関連した、反応中間体ラジカル ( $\text{HO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ ) 等の動態を把握することが重要となる。これらの中間体は大気中で2次的に生成するので、それらの生成及び消失過程のバランスで濃度場が規定されることになる。そこで、これらの化学反応を一義的に抑えるためには濃度場の測定に加えて消失過程の情報を得る必要がある。それには反応中間体の大気寿命を測定する必要がある。大気寿命の測定は(光)化学定常状態にある大気に人為的な摂動を与え過剰なラジカルをパルス的に発生させ、その化学的緩和を直接検出することにより測定する。

本研究では大気反応機構の解明のために中心的役割をすると考えられる反応中間体化学種の濃度場の測定装置の開発と、それら反応中間体物質の大気寿命測定法の確立を行なうことも目的とし以下に示す6つのサブテーマに従って研究を遂行している。

#### (1) 長期観測データ及び船舶観測結果

汚染大気の排出地域として重要な東アジア地域の現状を把握するため、ローカルな汚染の影響を受けにくい北海道・八方・隠岐・沖縄・船舶で連続観測を行い、汚染大気の長距離輸送の現状や影響を明らかにする。

#### (2) レーザー誘起蛍光法を用いた $\text{HO}_x$ ( $\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2$ ) ラジカル測定装置開発

大気反応の中核である $\text{HO}_x$ ラジカルの濃度測定を目指すべく測定装置の開発を行なう。現在の検出下限は  $2 \times 10^6$  radicals  $\text{cm}^{-3}$  であり、 $\text{HO}_2$ ラジカルはもとより $\text{OH}$ ラジカルも測定可能なレベルまで達した。今後は実大気測定に向けて感度の更なる向上、自動化を行い、実際に野外で観測を行う予定である。

#### (3) 化学増幅ーレーザー誘起蛍光法を用いた $\text{RO}_2$ ラジカル測定装置の開発

対流圏オゾンの光化学生成に直接寄与する $\text{RO}_2$ ラジカルの濃度測定を目指し、測定装置の開発を行なう。現在検出下限は2 pptvであり、実際に大阪で $\text{RO}_2$ 濃度の観測を行った。今後は測定装置の改良及び更なる観測を行い、対流圏オゾン生成の詳細な機構の解明を目

指す。

#### (4) OHラジカル寿命測定装置開発

OHラジカルの生成・消滅過程に対する詳細なアプローチを行うのに、寿命測定は必要不可欠である。それを旨し寿命測定装置の開発を行う。現在装置の設計・製作が完了し、今後は装置の最適化を行い、実大気における寿命測定を目指す。

#### (5) 集中観測による都市大気反応機構解明

都市大気における反応機構を詳細に解明することは、人為的に大量に発生する汚染物質について、その発生直後の挙動を評価し、大気汚染対策を検討するためには不可欠である。そこで本研究では、都市大気における集中観測の結果から、特にNO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>) の光化学定常状態に注目し、NO酸化反応について検討した。同時に、NO放出による化学摂動法実験を試験的に行ない、実験方法に関して評価した。今後は、手法の改良とさらなる集中観測を行なって、より詳細にNO酸化反応を検討する予定である。

#### (6) NO<sub>3</sub>ラジカル濃度測定装置開発

NO<sub>3</sub>ラジカルは反応性が高く、日射のない夜間の大気化学において非常に重要な化学種であると考えられている。しかし、空間分解能よい簡便な測定法がないのが現状である。そこで本研究では、レーザー誘起蛍光法によるNO<sub>3</sub>測定装置を開発し、測定条件の検討を行なった。その結果、検出下限は206 pptvとなったが、NO<sub>3</sub>濃度が数十pptv程度といわれる実大気を測定のためには、さらに改良する必要がある。

## 2. 研究実施内容

### (1) 長期観測データ及び船舶観測結果

東アジアは人口が多いだけでなく今後急激な発展が予想され、大気汚染の発生地域として特に重要である。近くの都市などの影響を受けにくい離島などの地点で通年連続観測を行い、そのような「バックグラウンド」地点での大気の現状把握を行った。測定地点は北海道の母子里、長野の八方、隠岐ノ島、沖縄の辺戸岬であり、一酸化炭素およびオゾンの連続観測を行っている。一酸化炭素は主に燃焼時に発生し人為活動の影響の目安となる。オゾンは汚染大気が光化学反応を起こすことで生成し、植生影響や人体への直接影響がある。汚染大気は高濃度のオゾンを生じ、その空気塊は長距離輸送されて、風下の国や地域に影響を及ぼす。例えば、沖縄では西風の強い冬季には中国沿岸部の都市からの影響を受けて高濃度の一酸化炭素やオゾンが観測される。空気塊がどの地点から輸送されてきたか後方流跡線解析を行い、中国などの発源地域からの空気塊は汚染度合いが大きいことがわかった。また、北海道の母子里では名古屋大がFTIR観測で大気鉛直方向全体のCO<sub>2</sub>濃度を測定しているが、我々の地上観測の結果と比較してみると、約10kmまでの対流圏全体が均一であると仮定した場合によく一致し、近傍からの汚染の影響が少ないことがわかった。また、船舶に観測装置を持ち込み西太平洋上で観測を行った。日本から離れるにつれて汚染大気の影響が急激に減少する様子が観測されたが、それと同時に低気圧などの通過時に汚染大気が長距離輸送されていることも観測された。5月の観測では緯

度方向に一酸化炭素などの大きな濃度変化が見られたが、3月の観測ではほとんど緯度変化が見られず、冬季の中緯度地域は比較的均一な大気の状態になっていることがわかった。

## (2) レーザー誘起蛍光法を用いたHO<sub>x</sub> (OH, HO<sub>2</sub>) ラジカル測定装置開発

対流圏のHO<sub>x</sub>ラジカルは大気中の多くの微量成分濃度を制御する活性種であり、大気反応機構の中核をなす。それゆえ大気反応機構の解明のためにはHO<sub>x</sub>ラジカルの濃度測定が必要不可欠である。しかし、これらのラジカルはその反応性の高さから濃度は非常に低く ( $[OH] \sim 10^6$  radicals  $cm^{-3}$ ,  $[HO_2] \sim 10^8$  radicals  $cm^{-3}$ )、超高感度の測定装置を必要とする。本研究ではレーザー誘起蛍光法を用いてHO<sub>x</sub> ラジカル測定装置の開発及びそれを用いた大気観測を行なうことを目的とする。

2002 年度はまず検出装置の製作を行なった。装置の概要を図 1 に示す。装置は蛍光測定セル、レーザー励起光学系及び信号処理系から構成される。試料大気は直径 1 mm の小孔を通じてメカニカルブースター

ポンプにより蛍光測定セル内に導入される。その中で繰り返し周波数 10 kHz の 308 nm パルスレーザー (Nd: YVO<sub>4</sub> レーザー第二高調波励起色素レーザー 2 倍波) により OH ラジカルの A-X(0,0) バンドを励起し、それによって発せられる同バンドの蛍光を光電子増倍管により検出する。また、蛍光セル内は 2 Torr 程度の真空中に排気される。それによって大気中

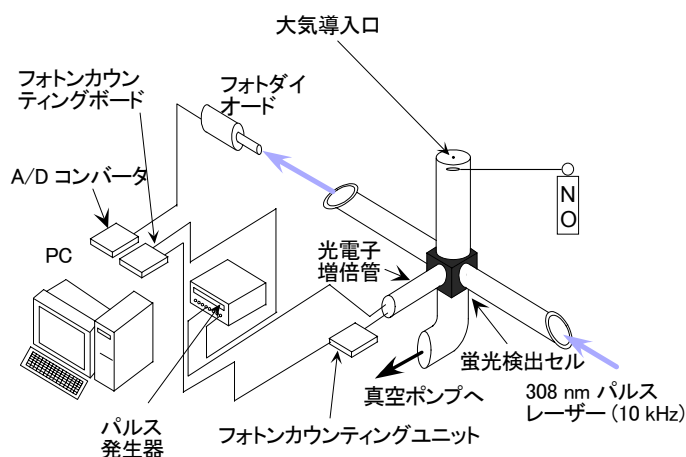


図1. HO<sub>x</sub>ラジカル濃度測定装置の概略図

のオゾンがレーザー光分解によって O(<sup>1</sup>D) となり、それが H<sub>2</sub>O と反応して人工的に OH を生成してしまう干渉 (オゾン干渉) を防ぐことができる。また、低圧にすることで蛍光寿命が延びるので、検出器にタイムゲートをかけて散乱光と蛍光を分離することが容易になる。一方、HO<sub>2</sub> 濃度は次のようにして測定する。大気導入口直後で NO を添加し、HO + NO → OH + NO<sub>2</sub> なる反応により OH に変換し、OH として検出する。このとき HO<sub>2</sub> ラジカルだけでなく、OH も同時に測定されるが、通常 HO<sub>2</sub> 濃度は OH に比べて 2 桁程度高いので、実質は HO<sub>2</sub> 濃度と見なすことができる。

レーザー誘起蛍光法は絶対濃度測定法ではないので、校正を必要とする。校正法としては水蒸気・酸素同時光分解法を採用し、そのシステムの製作も行なった。184.9 nm の水銀線を用いて水蒸気を光分解させると量子収率 1 で OH と HO<sub>2</sub> が生成する。また同時に酸素も光分解され、量子収率 2 でオゾンが生成する。そのオゾンの濃度を 184.9 nm の光量の指標として利用した。具体的には下式で示したようにオゾンと水蒸気の濃度から OH 濃度を導き出すことができる。

$$[\text{OH}] = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]}{2\sigma_{\text{O}_2}[\text{O}_2]}[\text{O}_3]$$

ここで、 $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\sigma_{\text{O}_2}$  は水蒸気及び酸素の 184.9 nm 線による有効吸収断面積を示す。湿度既知のゼロガスを合成石英管内に導入し、水銀線を照射させ OH ラジカルを生成させる。そのようにしてできた既知濃度の OH ラジカルを含むガスを蛍光セル内に導入し、蛍光測定することで校正を行なう。また、OH ラジカルの濃度はゼロガスの湿度を変えることによって制御した。

検出器にかけるタイムゲートの最適化を行ない、現在の最適条件下で装置の校正を行った。その結果、検出下限は  $S/N = 2$ 、積算時間 1 分の条件で  $2 \times 10^6$  radicals  $\text{cm}^{-3}$  となり、 $\text{HO}_2$  ラジカルはもとより、OH ラジカルの測定も可能なレベルまで達した。

### (3) 化学増幅—レーザー誘起蛍光法を用いた $\text{RO}_2$ ラジカル測定装置の開発

対流圏の  $\text{RO}_2$  ラジカルは OH ラジカルの貯留形態の役割を果たす。また、 $\text{NO}$  を酸化して  $\text{NO}_2$  を作るの、 $\text{NO}_2$  の太陽光による光分解が対流圏オゾンの直接的な光化学生成過程であることから、対流圏光化学オゾン生成とも直接寄与する重要なラジカルである。対流圏オゾンの光化学生成について定量的な議論を行なうためには  $\text{RO}_2$  の濃度について確度良く知る必要がある。しかしながら、 $\text{RO}_2$  の大気中濃度は昼間でも数 10 pptv 程度であり、OH ラジカルの濃度測定同様高感度の測定装置を必要とする。

化学増幅法は Cantrell らによって 1982 年に確立された方法であり、大気中の  $\text{RO}_2$  ラジカル濃度の総和を測定するのに有効な手段の一つである。大気を反応管に導入し、その直後で高濃度の  $\text{NO}$  及び  $\text{CO}$  を添加することで連鎖反応が生ずる。それによって  $\text{RO}_2$  1 分子から数 100 分子の  $\text{NO}_2$  が生成する。その  $\text{NO}_2$  濃度を測定することにより  $\text{RO}_2$  の濃度を定量する。従来その  $\text{NO}_2$  の測定には世界的にもルミノールを用いた化学発光法が用いられてきたが、本研究ではレーザー誘起蛍光法を採用した。レーザー誘起蛍光法を用いた  $\text{NO}_2$  の測定はルミノール化学発光法と比べて、高感度、高選択性、時間応答性の向上、乾式測定などの利点が挙げられる。

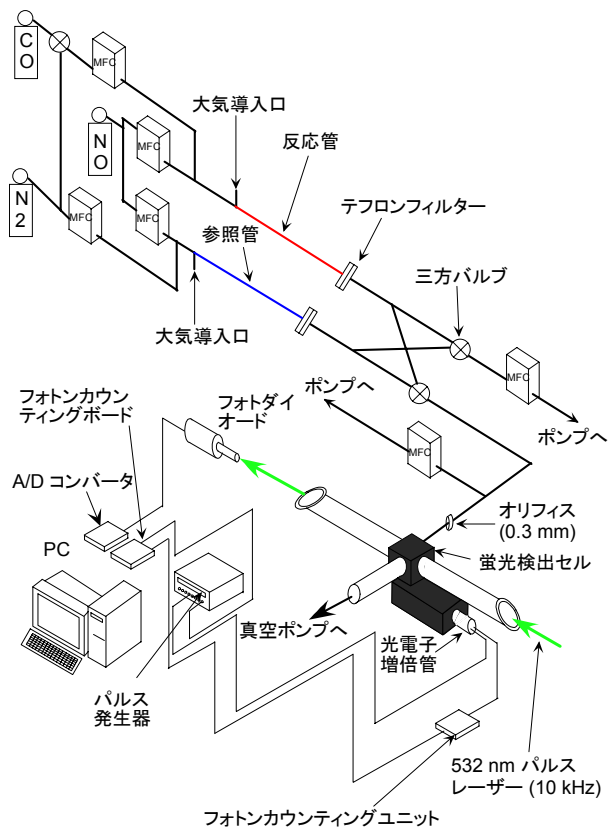


図2. PERCA-LIF  $\text{RO}_2$ 測定装置の概略図

2002 年度はまず測定装置の構築を行なった。装置の概要を図 2 に示す。大気試料を反応管内に導入し、その後で NO (100 ppmv), CO (純ガス) を添加することにより連鎖反応を起こさせる。反応管の下流にテフロンフィルターを設け、そこでラジカルを消滅させることにより連鎖反応を停止させる。連鎖反応終了した試料気体の一部を直径 0.3 mm の小孔を通して蛍光測定セル内に導入し、Nd: YAG レーザー第二高調波を用いて NO<sub>2</sub> 分子を励起し、それによって発せられた蛍光を光電子増倍管により検出する。また、連鎖反応で生成した NO<sub>2</sub> と大気中の NO<sub>2</sub> とを区別するために参照管を設け、適宜バックグラウンドの測定を行なった。バックグラウンド測定は CO の代わりに N<sub>2</sub> を添加することにより行なった。この場合、連鎖反応が生じないので大気中の NO<sub>2</sub> のみ検出される。反応管、参照管の下流に 2 つの三方バルブを設け、それらを切り替えることによってラジカル、バックグラウンド測定を交互に行なう。このように二つの反応管を用いることによってラジカル、バックグラウンド測定の切り替えに要する時間を 4 秒と短くできた。

装置全体の感度の向上を目指すべく、まずは反応管の最適化を行なった。反応管には 1/4" テフロン管を用いているが、その長さ及び反応管内で添加する CO, NO の流量を変化させ、感度が最も大きくなる条件を探索した。その結果、反応管内の CO 濃度 10%, NO 濃度 3ppmv, 反応管 3 m を最適とした。この方法は連鎖反応の連鎖長を理論的に求めるには不確かさが大きいいため、実際に定量を行なうには校正を必要とする。本装置の校正についても水蒸気・酸素同時光分解法を用いて行なった。その結果最適条件における連鎖長は 220 となった。しかしながら、化学増幅法では連鎖反応の連鎖長が試料大気湿度に対して単調減少することが知られている。一方で水蒸気・酸素同時光分解法は通常実大気よりもはるかに乾燥した条件で行なう。正確な濃度測定を行なうため、連鎖長の湿度に対する依存性を調べた (図 3 参照)。以上のことを考慮し装置の検出下限を求めたところ、

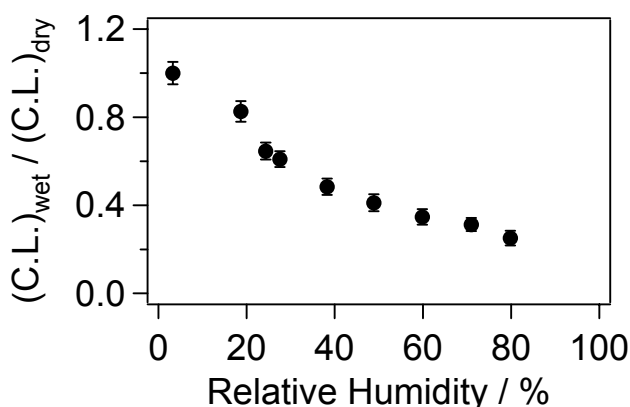


図3. 化学増幅における連鎖長の反応管内相対湿度に対する依存性

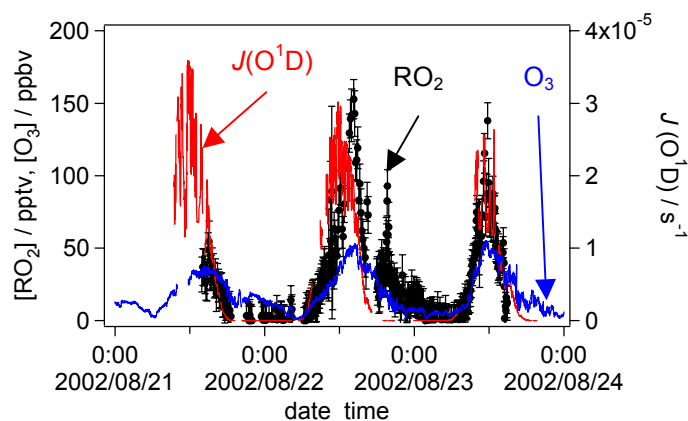


図4. 大阪における RO<sub>2</sub> 都市大気観測結果

S/N = 2, 積算時間 1分 の条件で 2.2 pptv (相対湿度 50 %), 3.6 pptv (相対湿度 80 %) なる値が得られ、実大気測定に十分な性能が得られた。また、本装置を用いて 2002 年 8 月に大阪府立大学工学部 6 号館屋上で観測を行なった (観測結果: 図 4 参照)。

#### (4) OH ラジカル寿命測定装置開発

OH ラジカルの生成・消失過程を解明するための手法として濃度測定は必要不可欠であるが、濃度測定のみで評価した場合、生成・消失過程を両方一緒に考慮した推定しかできず、OH ラジカルの挙動に対する解明が未だ困難な状況となっている。

そこで、本研究では化学摂動法を用いて大気中の OH ラジカルの寿命を測定する装置の開発を行なう。寿命を直接測定すると OH ラジカルの消失過程のみの情報を得ることができ、それについては直接の評価が可能になる。また、従来の濃度測定とモデル計算との比較とを組み合わせることによって、生成過程のみを考慮した推定も可能になる。このことにより、OH ラジカルの挙動の解明に対するアプローチがよりし易くなることが期待される。

装置の概要を図 5 に示す。装置は OH ラジカル濃度測定装置及び寿命測定用のレーザー光学系及び反応管から構成される。大気を反応管に導入し、その中で 1秒毎に 266 nm のパルスレーザー (Nd: YAG 第四高調波) を照射する。レーザー光によって以下の反応式により人為的に OH ラジカルを生成させる。

266 nm レーザーパルス間 (1 秒) の OH 濃度の時間変化を濃度測定装置で観測する。OH と反応する物質が OH に比べて大過剰にある場合、OH の減衰速度は擬一次であることが予想される。即ち、指数関数的な減衰が見込めるため、濃度変化のプロットを指数関数で合わせることでより寿命を決定する。

2002 年度は寿命測定装置の構築を行なった。また、予備的な測定プログラムを構築し、室内空気を用いて測定を行なったところ、OH 濃度が時間に対して減衰する挙動を確認することができた。

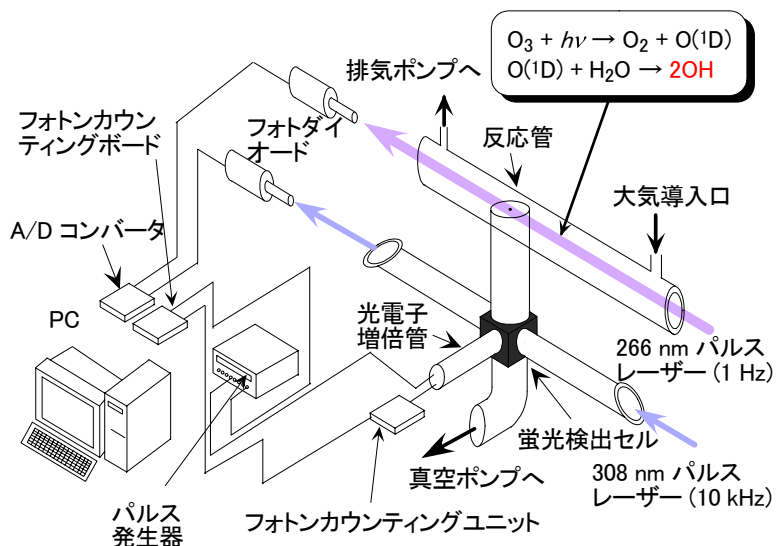


図5. OH大気寿命測定装置の概略図

#### (5) 集中観測による都市大気反応機構解明

大気化学反応において重要な化学種の多くは、都市域において人為的に大量に発生する汚染物質である。したがって、大気汚染について正確に評価し、正しい対策をとるためには、発生直後の都市大気反応機構を詳細に解明することが必要不可欠である。そこで本研



究では、集中観測によって得られたデータを用いて、(1) NO-NO<sub>2</sub>交換反応の光化学定常状態の詳細な検討、(2) NO放出による化学的摂動法を用いたNO酸化過程の評価、の2つのアプローチから、都市大気中の光化学反応を調べている。

#### (5-1) NO-NO<sub>2</sub>交換反応の光化学定常状態

対流圏大気中では、日射によるNO<sub>2</sub>光解離と、O<sub>3</sub>、HO<sub>2</sub>、RO<sub>2</sub>などによるNO酸化反応を通して、NOとNO<sub>2</sub>は互いにすばやく交換しあっている。交換の時定数は数十秒から数分程度であることを考慮し、この交換反応に光化学定常状態を仮定することができる。ここで、O<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>などの実測値を用いることにより、NO酸化反応やRO<sub>2</sub>について評価することができる(光化学定常状態法)。本研究では、一般には測定が困難なRO<sub>2</sub>全量をPERCA/LIF法により測定した。実測したRO<sub>2</sub>を用いることで、より詳細な検討をすることが可能となった。2002年夏に大阪府立大学において行なった集中観測の結果から、NO-NO<sub>2</sub>光化学定常状態について検討した。

3日間の集中観測の結果を検討した結果、実測されたO<sub>3</sub>、RO<sub>2</sub>全量によってNO酸化反応と光化学定常状態がほぼ説明できた。このことから、RO<sub>2</sub>を含む手法・実測の妥当性を確認することができた。しかし、一部の観測結果から、実測値では光化学定常状態が説明できない例もみられた。このような例は、日射が弱くNO-NO<sub>2</sub>交換反応が遅い場合に顕著にあらわれた。都市大気では、局所的発生源の影響により濃度分布が不均一になりやすく、日射などの光化学的状況が急変した場合は、光化学定常状態に到達していない可能性がある。今後は、RO<sub>2</sub>を含めた測定装置の性能・時間分解能を向上し、より詳細に検討することが重要である。

#### (5-2) NO放出による化学的摂動法

発生源近傍における汚染物質の変化を評価するためには、発生直後の濃度変化を直接測定することが有用である。そこで本研究では、NO酸化過程に関するさらなる知見を得るために、NO放出による化学的摂動法実験を行なっている。流量制御した濃度既知のNO標準試料を大気中に放出し、適度に離れた地点で測定を行なった。ここで、放出から測定までの距離を1-9 mの範囲で変化させ、発生後NO濃度の反応時間依存を調べた。得られるNO濃度減衰曲線からNO酸化反応の時定数を求め、実測O<sub>3</sub>濃度などを用いて評価した。

自然風が安定であった夜間は、反応時間に対して安定なNO濃度減衰を得られ、この実験方法の妥当性が示された。NO濃度の減衰は、実測されたO<sub>3</sub>およびRO<sub>2</sub>による酸化のみでは説明できなかった。このことは、NO<sub>3</sub>が数pptv程度存在することを示唆している。今後は、夜間NO<sub>3</sub>濃度測定と同時に実験し、評価することが必要である。

また日中については、風の不安定性や日射の影響により誤差は大きいものの、定性的にはO<sub>3</sub>およびRO<sub>2</sub>による酸化反応でNO減衰が説明でき、光化学定常状態法の結果と比べても妥当であった。しかし現状では、NO放出と反応時間の制御などに改良の余地がある。今後は、放出濃度の選定、流路の制御、測定装置の改良などを再検討したうえで再実験することが必要である。

#### (6) NO<sub>3</sub>ラジカル濃度測定装置開発

NO<sub>3</sub>ラジカルは反応性が高く、大気化学において非常に重要な化学種である。特に、日射のない夜間には数十pptv程度存在し、夜間の過酸化ラジカル生成や大気成分の酸化に重要な役割をすると考えられている。そのため、空間分解能よく簡便に測定する手法の開発が急務となっている。本研究では、夜間大気中の低濃度NO<sub>3</sub>を「その場」で測定するために、レーザー誘起蛍光法（LIF法）を用いたNO<sub>3</sub>測定装置の開発を行なっている。

NO<sub>3</sub>分子は623 nm および662 nmに強い吸収極大を持ち、誘起蛍光を発することが知られている。そこで、半導体レーザー励起Nd:YVO<sub>4</sub>レーザー第二高調波（532 nm, 7 W, 10 kHz）をポンプ光とした波長可変色素レーザーを励起光源に使用した。色素溶液としてDCM/メタノール溶液（0.07 g l<sup>-1</sup>）を使用したところ、615 - 670 nm の範囲で最大 70 mW のレーザー発振を得た。このレーザー光を励起セルに導入し、試料中のNO<sub>3</sub>分子を励起した。そこから発せられる誘起蛍光をレンズ系で光電子増倍管に集光して検出した。ここで光子計数法を用いることにより、精度良く蛍光測定を行なうことができた。装置の測定性能を決定するために、NO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>の反応により簡便に発生させたNO<sub>3</sub>を含む標準試料（推定NO<sub>3</sub>濃度～8 ppbv）を油回転ポンプにより励起セル中に低圧で導入し、蛍光を測定した。また実大気測定では、励起レーザーを室内に設置して安定に動作させ、励起セルを屋外の観測地点に置いて測定する必要がある。そこで、実大気測定に向けた準備として、光ファイバ経由でレーザー光を励起セルに導入した。さらに、測定性能を向上するため、光子計数法におけるカウントゲート、集光系内光学フィルタ選定などの最適化を行なった。

励起波長623 nm、レーザー出力59 mW、セル内圧力2 torrにおいてカウントゲートなどを最適化した結果、感度0.11 cps ppbv<sup>-1</sup> mW<sup>-1</sup>、バックグラウンド感度0.90 cps mW<sup>-1</sup>が得られ、検出下限は206 pptv（60秒）となった。数十pptvといわれる実大気NO<sub>3</sub>測定には不十分な性能であり、さらなる改良が必要であることが確認された。今後は、大出力レーザーの採用、ゲート・圧力条件の再最適化、励起セル構造の再検討、などによって測定性能を向上させた上で、測定・制御の自動化、校正法の確立を実施する予定である。

### 3. 研究実施体制

#### (1) 東京都立大グループ

- ① 研究分担グループ長 梶井克純（都立大、教授）
- ② 研究項目
  - ・窒素酸化物ラジカル超高精度・超高感度測定装置の開発
  - ・反応性炭化水素長期観測
  - ・OHラジカル大気寿命測定装置の開発

#### (2) 大阪府大グループ

- ① 研究分担グループ長 坂東 博（大阪府大、教授）
- ② 研究項目
  - ・HONO測定装置の開発



・LIF法を用いたNO<sub>2</sub>測定によるRO<sub>2</sub>化学増幅測定装置の開発

#### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

##### (1) 論文発表

- Influence of Siberian forest fires on Carbon Monoxide concentration at Happo, Japan;  
Shungo Kato, Pochanart Pakpong, Jun Hirokawa, Yoshizumi Kajii, Hajime Akimoto, Yoko Ozaki, Kinichi Obi, Takao Katsuno, David G. Streets, Nikolay P. Minko  
*Atmos. Environ.* 36, 385-390 (2002).
- Regional background ozone and carbon monoxide variations in remote Siberia/East Asia;  
P. Pochanart, H. Akimoto, Y. Kajii, V. M. Potemkin, T. V. Khodzher  
*J. Geophys. Res.* Doi:10.1029/2001JD001412, 2003.
- Boreal Forest Fires in Siberia in 1998: Estimation of Area and Emissions of Pollutants by AVHRR Satellite Data;  
Yoshizumi Kajii, Shungo Kato, David G. Streets, Nancy Y. Tsai, Anatoly Shvidenko, Sten Nilsson, Nickolay P. Minko, Nickolay Abushenko, Dimitry Altyntsev, and Tamara, V. Khodzer  
*J. Geophys. Res.* Doi:10.1029/2001JD001078, 2003.
- Photochemical reactions in the urban air: Recent understandings of radical chemistry;  
Yasuhiro Sadanaga, Jun Matsumoto, and Yoshizumi Kajii  
*J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*, 4, 85-104 (2003).

##### (2) 特許出願

H14年度特許出願件数：2件