

ラマン分光およびフォトルミネッセンス分光を用いた 水和物分布の化学イメージング

Chemical Imaging of the Distribution of Hydrates Using Raman and Photoluminescence Spectroscopy

高橋 貴文*
Takafumi TAKAHASHI

抄 録

ラマン顕微鏡は、ラマン分光法と光学顕微鏡を連携することにより、数百 nm の空間分解能で化学構造の分布を可視化するケミカルイメージング手法の 1 つである。ラマン顕微鏡の原理を解説するとともに、その特徴を生かしたセメント水和物のイメージングについて示した。セメント硬化体における水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分布を解析し、養生温度および養生時間の影響を明らかにした。また、ラマン顕微鏡により、特定の振動モードに由来するラマンバンドのみならず、蛍光の一種であるフォトルミネッセンス (PL) 光を観測可能であることを示した。ラマンバンドおよび PL 光信号を指紋ピークとして用いることで、より広範な水和物のイメージングが期待できる。

Abstract

Raman microscopy is one of the chemical imaging methods that visualizes the distribution of chemical structure with spatial resolution of several hundreds of nm by combining raman spectroscopy and optical microscope. This paper has described not only the principle of raman microscopy but also its application to chemical imaging of cement hydrates. We have analyzed the distribution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cement pastes to understand influence of aging temperature and aging time on the distribution. Furthermore, it has been shown that raman microscope allows us to observe not only raman bands caused by specific vibration modes but photoluminescence signal, a kind of fluorescence. Chemical imaging of various kinds of hydrates will be archived by using both raman bands and photoluminescence signals as fingerprint peaks.

1. 緒 言

製鉄プロセスにおいて、水が関与する化学反応は重要な役割を果たす。例えば、焼結用造粒物や非焼成ペレットにおいては、生石灰やセメントなどの水和バインダーが、主に強度発現の役割を担う。

非焼成ペレットにおいては、セメントの中でもポルトランドセメント (以下、セメントと記す) が良く知られたバインダーの 1 つとなっている^{1,2)}。その水和反応および水和物の分布を詳細に解析することによって、バインダー機能をより有効に活用する手掛かりが得られる可能性がある。ただし、後述するように、セメントは複数の鉱物から構成される混合物であり、複数の水和反応が同時進行するため、水和・硬化機構の解析は容易なことではない。

ポルトランドセメントは、エーライト ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、ビーライト ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、アルミネート相 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、フェライト相 ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) および石膏 (CaSO_4) の混合物であり³⁾、セメントに注水すると水和反応によってこれらの鉱物相が溶解する。反応の概要として、溶解した成分から水和物が生成し、粒子間の空隙を充填することで強度が発現すると考えられている⁴⁾。水和物にも幾つかの種類があり、カルシウムシリケート水和物 (Calcium silicate hydrate, $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{C-S-H}$)、エトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)、モノサルフェート ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水酸化カルシウム (Portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) などが代表的な水和物として知られている⁵⁾が、この他にも、構造が未解明の水和物について報告がある⁶⁾。

セメント水和に伴う化学構造のバルク変化は、固体

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 Ph.D 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

NMR 法^{7,9)}や粉末 XRD 法¹⁰⁾により解析することができる。その一方で、これらの方法では、前処理として粉碎を行うため、水和物、未反応鉱物間の位置関係は失われてしまう。一方、走査電子顕微鏡 (SEM) では、形態と元素情報を捉えることはできるが、化学成分が類似した水和物を識別することは非常に難しく、明確な帰属を行うことは容易ではない。

上記の分析技術を補うための手法として、ラマン分光法と顕微鏡を連携させたラマン顕微鏡の応用が考えられる¹¹⁾。詳細は後述するが、この方法では、光学像上の狙った箇所にレーザーを照射し、その箇所のラマンスペクトルを測定する。ラマンスペクトルは、分子の対称性や特定の振動モードに関する情報などを与えてくれるので、ラマンスペクトルに基づいて化学構造を識別することが可能となる。さらに、ラマンスペクトルを連続的に測定し蓄積することで、化学構造の種類とその分布を理解し、機能発現を担う化学構造を特定することも可能となる。このように化学構造情報に基づくイメージングを化学 (ケミカル) イメージングと呼び、製薬分野では、錠剤中の特定成分の分布評価などに使われている¹²⁾。これまでも、セメント分野でラマン分光法を利用した研究事例¹³⁻¹⁹⁾はあるものの、これらを水和物分布イメージングにまで適用した事例は少ない。

以上を踏まえ、本報では、ラマン顕微鏡を用いたセメント水和物分布の化学イメージング技術について報告する。

2. 本 論

2.1 ラマン分光法の原理

ラマン分光法は、物質に光を照射した際に発生する微弱な散乱光を観測する方法である。入射光を振動する電場と捉えると、分子はこの電場に起因した外からの力を受ける。その結果、分子内部に誘起双極子モーメントが発生し、その振動に起因した電磁波が放出され、これが散乱光として観測される。図 1 に、ラマン散乱現象の概略を示す。物質にある波長 (振動数 ν) を有する単色光 (入射光) が当たると、前述した光の散乱現象が生じる。この散乱光は 3 つに分けられ、その大部分は、入射光と同じ波長を有するレイリー散乱光である。

一方、入射光より振動数が低い (波長が長い) ストーク

ス散乱光と、入射光より振動数が高いアンチストークス散乱光も発生し、これらがラマン散乱光を構成している。ストークス光の方が、アンチストークス光より強度が高いため、S/N (Signal/Noise) の観点から多くのラマン分光スペクトル測定ではストークス光を観測する。一方で、アンチストークス光は、強度は弱いですが、蛍光成分や輻射熱の影響を受けにくいことから、高温測定やより高度な測定に利用される。本報におけるラマン測定とは、ストークス散乱光を観測したものである。

ラマン信号の強度 I は、励起レーザー強度 I_0 、振動数 ν 、散乱分子数 N 、分極率を α 、基準振動数の振幅を Q とすると、以下の式で表される²⁰⁾。

$$I \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (1)$$

この式より、ラマンスペクトルが観測できるラマン活性を示すためには、必ず分子の分極率 α の変化を伴うことが必要である。

2.2 ラマン顕微鏡装置

図 2 に示すように、ラマン顕微鏡は、主に顕微鏡、分光器、検出器、励起レーザー等から構成されている。

顕微鏡は、光学顕微鏡を基本とし、電動ステージによって制御される。ラマン分光法と顕微鏡を組み合わせることで、狙った位置のスペクトルを取得可能となり微量サンプルの測定も可能となるばかりでなく、ステージとの連動により、広視野測定も可能となる。

近年、共焦点光学系の採用が進み、焦点以外のマトリクスから生じる蛍光、散乱光等の信号が低減され、目的箇所のラマンスペクトルを効率よく取得可能となった。励起レーザーは、多くの装置で連続発振型のものが使用され、アルゴンイオンレーザー等の気体レーザー、半導体レーザー、固体レーザーなどが搭載されている。その目的に応じて、紫外～可視～近赤外領域のレーザー波長を選択できる。ラマンスペクトルを測定するには、レーザー自体の発振線幅は 1cm^{-1} 以下で、かつ長時間の発振安定性が必要とされる。現在の顕微鏡ラマン装置には、選択した領域のラマンスペクトルを網羅的に測定するため、レーザー光走査方式、ステージ走査方式、両者併用の走査方式等の機構が備

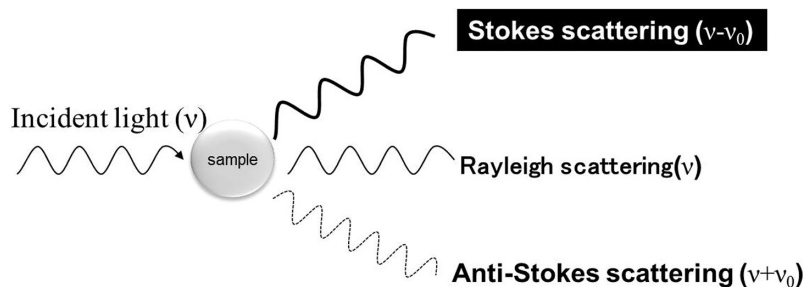


図 1 光と物質の相互作用によるラマン散乱現象
Raman scattering phenomenon caused by interaction between incident light and material

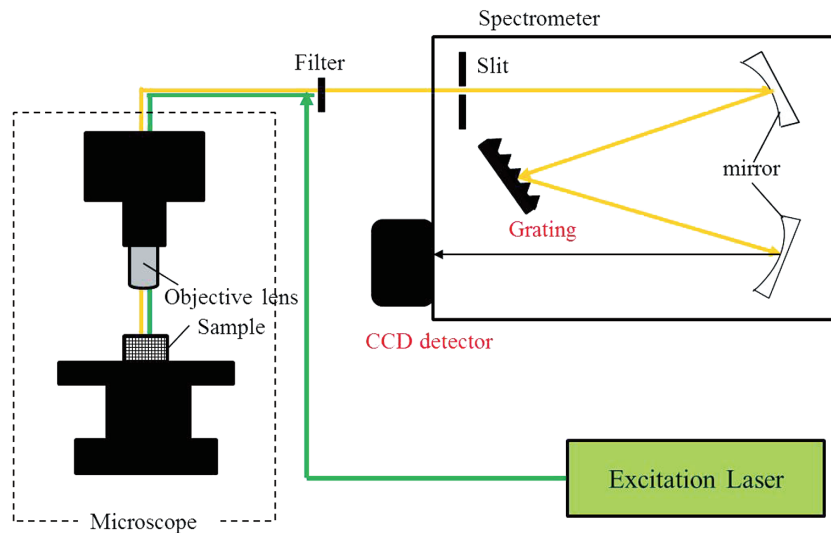


図2 ラマン顕微鏡の装置概略図
Schematic explanation of a typical raman microscope

表1 ポルトランドセメントの化学組成
Chemical compositions of portland cement

												(mass%)
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	I.G. Loss	
65.1	20.3	5.36	3.00	1.02	1.87	0.21	0.23	0.29	0.25	0.25	2.18	

えられている。

分光計は、基本的に回折格子を備えたシングルモノクロメーターあるいはトリプルモノクロメーターで構成されている。モノクロメーターの前段部にはフィルターが設置され、選択的にレイリー光を減衰させる。一般的なフィルターとして、エッジフィルターやノッチフィルターがあり、エッジフィルターではストークス散乱のみ検出可能であるのに対し、ノッチフィルターを用いるとアンチストークス散乱も検出可能となる。散乱光は、フィルターを通してモノクロメーター内に導入され、分光されて検出器へ到達する。モノクロメーターの回折格子の刻点数が小さい場合、広い波数領域のラマンスペクトルを観測可能であるが、波数分解能は低下する。一方で、刻点数が大きい場合には、観測波数領域は狭まるが波数分解能は向上し、迷光などのバックグラウンドを低減することも可能である。ただし、刻点数が大きい場合には、ハードウェアに対する要求される精度、安定性も一層厳しくなる。

検出器は、多くの場合、20 μ m \times 20 μ m程度の素子を2次元に配置したCCD検出器が採用されている。CCDの感度は波長に依存した波長感度特性を示す。

本研究では、ラマン顕微鏡としてナノフoton(株)製のRaman11を用いた。励起レーザーは、532nmまたは488nmの可視領域を用い、回折格子は600grあるいは1200grを用いた。励起レーザー強度と露光時間は、後述するようにレーザー照射のダメージを回避できる条件に最適化した。

2.3 試料作製

セメント硬化体の断面試料は、以下の要領で作成した。表1に使用したポルトランドセメントの化学組成を示す。主要成分として、Ca, Si, AlおよびFeなどが含まれる。ポルトランドセメントに水を40mass%添加して60秒間混合した後、型枠に封じ、これを所定の温度、時間で養生した。型枠から硬化体を脱着した後、水和反応を停止させるため、減圧下でアセトンに繰り返し浸漬して自由水を排除した。その後、硬化体試料を圧縮強度試験し、回収された試料を乾式で埋め込み研磨することで測定用試料とした。

2.4 測定条件の最適化検討

レーザーラマン顕微鏡では、測定開始にあたり照射レーザーの強度と露光時間を慎重に調整することが必要である。特に水和物試料をはじめ熱損傷を受けやすい試料では、レーザー強度が強すぎると、熱ダメージによって物質が分解し、本来の構造情報が失われてしまう。一方で、弱い照射レーザー強度では、ダメージは回避できるが、スペクトルの強度を確保するために、測定の長期化を免れない。

そこで、養生後のセメント硬化体試料を使って、レーザーの強度と露光時間について検討した。熱損傷が発生する際のレーザーパワーと露光時間の関係を図3に示す。この図より、最もよく用いる20倍対物レンズにおいては、レーザー強度0.4mWでも60sの照射が可能であることが分かる。

この基礎検討に基づいて、イメージング測定は、20倍対物レンズ、レーザー波長532nmで、レーザー強度0.1mW、露光時間30sの条件にて実施した。

2.5 水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のイメージング

図4に、代表的なセメント水和物のラマンスペクトルを示す。尚、この図において、特徴的なバンドが観測されない $1500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ は省略して表示している。また、各振動モードの帰属は既存の報告^{13, 15, 17, 18, 21)}に基づいて行った。このラマンスペクトルより、多くの水和物は、OH基や H_2O 分子を有するため、 3000 cm^{-1} 以上にOH基や H_2O の伸縮に起因する振動モードが観測される。ただし、C-S-Hは、構造の分布が大きいこと、さらに微細であることなどから、スペクトルの線形は広幅かつ迷光に由来するバックグラウンドの干渉を受け易く、実際の硬化体において、これほど明確なスペクトルを観測することは困難である。一方で、水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、 3619 cm^{-1} に非常に先鋭化されたOH伸縮モードが観測される。このバンドは、他の物質のOH伸縮に比べても、強度が高く、容易に判別することができる。

そこで、このラマンバンドを用いて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のイメージングを試みた。ラマン顕微鏡により、約 $170 \mu\text{m}$ 四方の領域についてスペクトルを測定し、 3619 cm^{-1} の振動モードに基づいて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分布を可視化した。

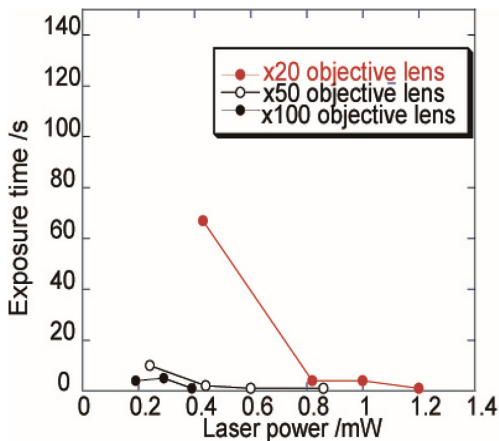


図3 試料に損傷が生じるレーザーパワーと露光時間の関係
Relationship between laser power and exposure time

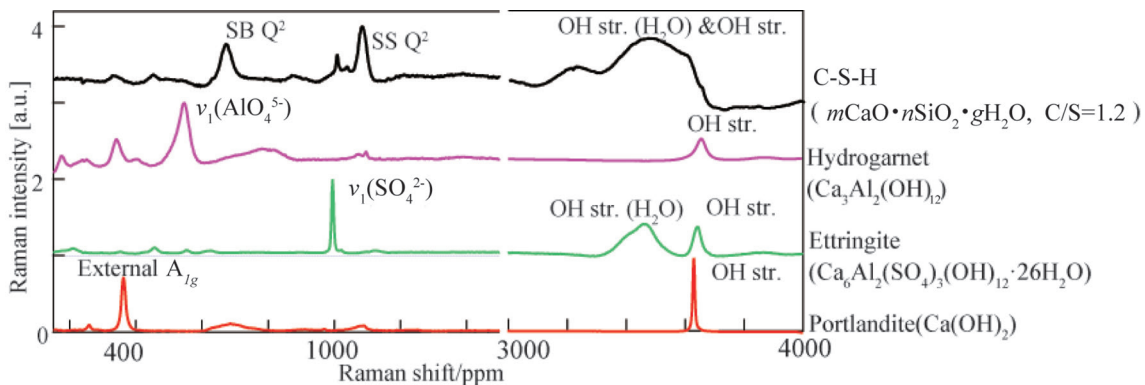


図4 セメント水和物のラマンスペクトル
C/Sは $\text{CaO}(\text{mass}\%)/\text{SiO}_2(\text{mass}\%)$ 比によって定義される塩基度を表す
Raman spectra of cement hydrates
The C/S means basicity defined by the ratio of $\text{CaO}(\text{mass}\%)/\text{SiO}_2(\text{mass}\%)$.

図5に養生時間および養生温度に対するセメント硬化体のイメージングを示す。この図は、光学顕微鏡像にイメージング像を重ね合わせて70%の透過率で表示しており、赤色で示される領域が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が分布している領域である。

この図より、養生温度 25°C では、6hから48hに向かって明らかに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の割合が上昇していることが分かる。一方、養生温度 80°C では、6hで既に多くの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が晶出しており、養生時間による変化は小さいことが分かる。

そこで、これらのイメージング画像を2値化し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が占める面積比を算出した。図6に算出された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の比率と圧縮強度との関係を示す。この図より、養生温度 25°C では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比率の増加に伴って、強度発現が進行することが分かる。一方、養生温度 50°C , 80°C においては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の比率と強度発現との間に明確な関係は見られない。例えば、 80°C においては、圧縮強度は増加するにもかかわらず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の比率はほぼ一定のままである。

この理由として、 25°C での強度発現はC-S-Hおよび $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成など、間隙を埋めるプロセスによるところが大きいのに対し、 50°C , 80°C における強度発現にはC-S-Hの脱水反応による共有結合形成の寄与が大きいということが考えられる。

2.6 フォトルミネッセンス光を用いたC-S-Hイメージングの可能性

図4に示すように、C-S-Hの H_2O 分子やOH基に由来する振動モードは広幅かつ強度も弱いので、他の水和物と共存する場合、C-S-H固有のバンドを観測することは非常に困難である。従って、何らかの改良によってこの点を克服し、C-S-Hに特有の明確なバンドに基づいてその分布を可視化することができれば、非常に価値のある解析手法となる。

そこで、C-S-Hのラマンバンドを改めて見直し、C-S-Hイメージングの可能性について検討した。図7にC-S-Hの高波数側ラマンスペクトルを示す。532nmで励起した際に、

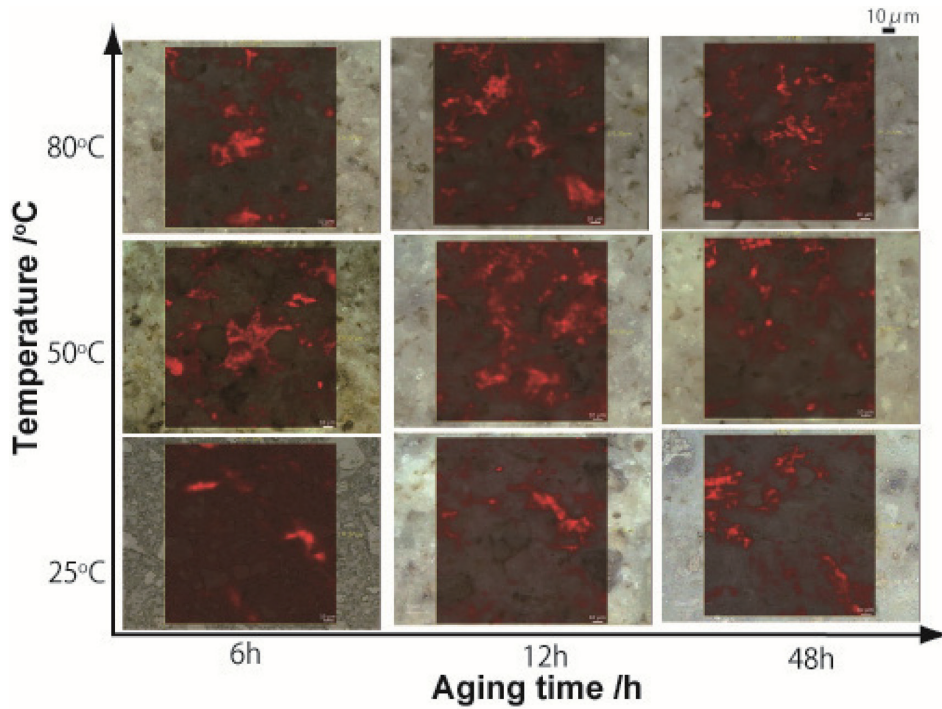


図5 養生時間および養生温度に対する硬化体試料中の Ca(OH)_2 ラマンイメージングの変化
Raman images of Ca(OH)_2 in cement pastes against aging time and aging temperature

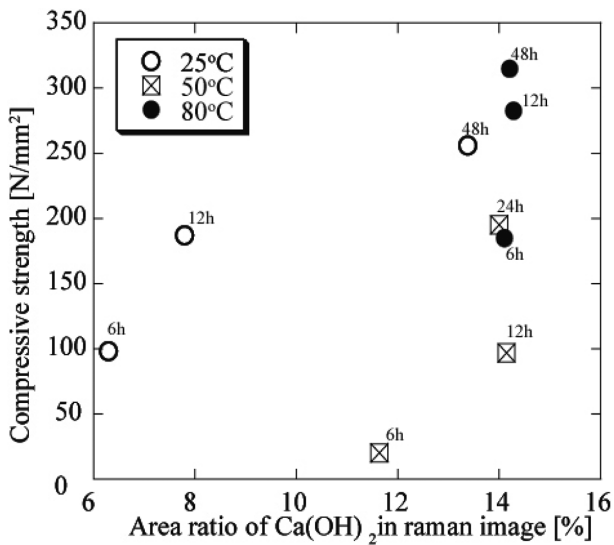


図6 Ca(OH)_2 の面積比と圧縮強度との関係
Relationship between area ratio of Ca(OH)_2 and compressive strength

観測領域を 4500cm^{-1} まで拡大したところ、 4400cm^{-1} 付近に2つのバンドが観測された²²⁾。尚、 Ca(OH)_2 のラマンスペクトルにおいて、これらのバンドは未観測であった。一般的にラマンの波数領域は $100\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 付近と考えられることから、これらのバンドが単純な振動モードとは考えにくい。可能性としては、①結合音や倍音、②共鳴、③その他の物理化学的現象が考えられる。まず、前提として、装置に依存した現象でないことを確認するため、日本分光(株)製のラマン顕微鏡 NRS7000 で、同じサンプルを測定した。その結果、同位置にこれらのバンドが観測され、

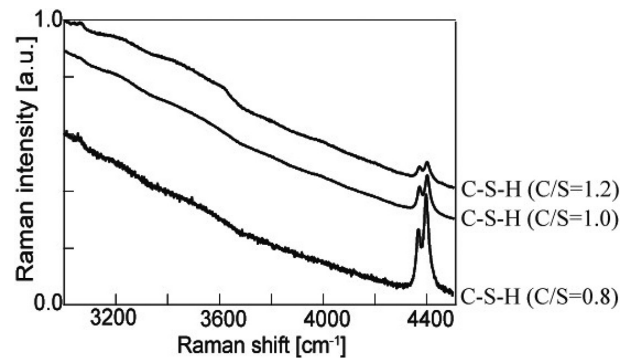


図7 合成 C-S-H 試料の高波数領域ラマンスペクトル
Raman spectra in high wavenumber region of synthesized C-S-H samples

サンプル由来の現象であることが確認された。

次に、レーザー波長を変えて、 488nm および 785nm で測定したところ、これらのバンドは消失した。この時点で、結合音や倍音の可能性は否定された。また、共鳴バンドにしても根拠が乏しく、様々な条件を考慮しても合理的な帰属とは考え難いものであった。

そこで、レーザー波長依存性が示された観測結果に着目し、蛍光の一種であるフォトルミネッセンス (PL) 光と推定するに至った。通常のラマンスペクトルの横軸の波数 Γ (cm^{-1}) は、励起レーザー波長を λ_1 (nm)、散乱光の波長を λ_2 (nm) とすると、以下の式で定義される。

$$\Gamma = \frac{1}{\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)} \times 10^7 \quad (2)$$

この表現によると、ラマン散乱光であれば、励起レーザー

波長によって観測波長は変化するが、波数は変化しない。従って、異なる励起波長で得られたラマンスペクトルでも、振動モードが同じであれば、同じ波数で観測される。

一方のPL光は、励起レーザーによって、観測波長が変化しない。従って、(2)式によると、PL光であれば、励起レーザーの波長に依存して、波数は必ず変化することになる。実際、(2)式より、励起波長532nmで 4366cm^{-1} と 4397cm^{-1} に観測された2つのバンドは、観測波長としては、692.9nmと709.2nmに相当する。ここで、再度(2)式から、このバンドを488nmで観測した際の波数を予想すると、 6060cm^{-1} と 6091cm^{-1} となる。

そこで、ラマン顕微鏡において中心波数を 6050cm^{-1} とし、前記の波数を観測可能な条件にて、励起波長488nmで測定を行った。その結果、図8に示すように、 6060cm^{-1} および 6091cm^{-1} にシグナルが観測された。以上のことか

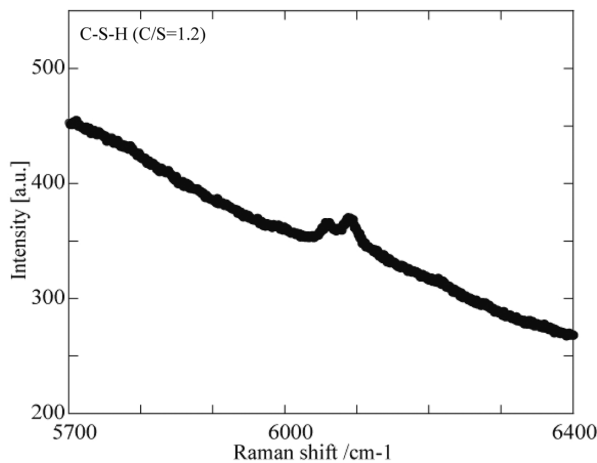


図8 励起レーザー488nmによるC-S-H(C/S=1.4)のラマンスペクトル
Raman spectrum of C-S-H(C/S=1.4) obtained at 488nm excitation laser

ら、532nm励起で 4400cm^{-1} 付近に観測されていた2つのバンドは、PL光であることが証明された。このPL光の波長は690~710nmであり、励起波長532nmおよび488nmに比べて長波長化し、エネルギーが失われていることになる。これは、おそらく、励起状態から基底状態に遷移する過程で、一部のエネルギーが熱エネルギーとして失われるためであると考えられる。

量子収率測定によって、このPL光の発光効率を求めることを試みたものの、690から720nmにかけて、明確なPL光のピークをとらえることはできなかった。即ち、このPL光は、共焦点ラマン顕微鏡を用いた蛍光信号の低減によりようやく観測できるほど、実際には微弱なものであると考えられる。

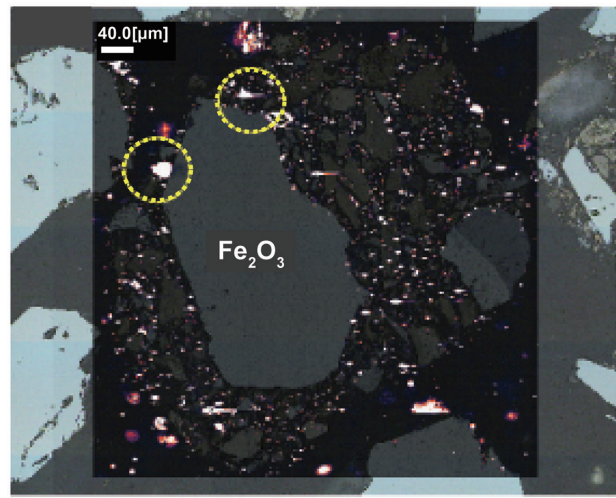
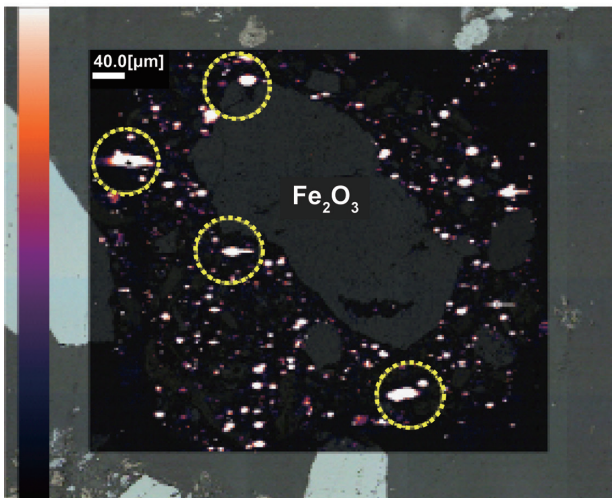
図9に合成C-S-Hと酸化鉄(Fe_2O_3)粒子を混合し作製した造粒物について、 4397cm^{-1} のPL光を使って、イメージングした結果を示す。全体に微細なC-S-Hが分布する一方で、円で囲った領域で示されるように、局部的に偏った分布を示す箇所も検出された。以上のように、ラマン顕微鏡により、ラマンバンドのみならず、PL光の観測も可能なため、ラマンスペクトルを改めて見直しこれらのシグナルを有効に用いれば、従来不可能であった物質についても化学イメージングが実現する可能性がある。

3. 結 言

ラマン分光およびPL分光を用いたセメント水和物分布の化学イメージングを検討し、以下の知見を得た。

1. 水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のOH伸縮モードは、 3619cm^{-1} に明確なラマンバンドを示し、このバンドを用いることで、他の水和物の妨害を受けることなく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分布のイメージングが可能である。
2. セメント硬化体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分布をイメージング測定し、2

300



0

図9 合成C-S-Hを混合した酸化鉄(Fe_2O_3)造粒物のフォトルミネッセンスイメージング
Photoluminescence imaging of granules of iron oxide (Fe_2O_3) added with synthesized C-S-H

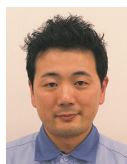
値化によって面積比を定量化することで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の成長に対する養生温度および養生時間の影響を解析可能である。

3. C-S-H 水和物は、可視励起波長 (532nm および 488nm) よりも長波長 (690~710nm) の PL 光を発する。この PL 光をテスト造粒物中の水和物イメージングに適用し、偏析領域が存在することを示した。

今後、ラマンと PL 光の連携により、水和物イメージングがより一層、進展することが期待される。

参考文献

- 1) Sah, R., Dutta, S.K.: Mineral Processing & Extractive Metall. Rev. 31, 73 (2010)
- 2) Yokoyama, H., Higuchi, K., Ito, T., Oshio, A.: Tetsu-to-Hagané. 100, 9 (2014)
- 3) 大門正機編訳: セメントの科学. 第1版. 東京, 内田老鶴圃. 1989, p. 32-33
- 4) Taylor, H.F.W.: Cement Chemistry. 2nd Ed. London, Academic Press. 1997, p. 187-225
- 5) Bullarda, J.W., Jennings, H.M., Livingston, R.A., Nonat, A., Scherer, G.W., Schweitzer, J.S., Scrivener, K.L., Thomas, J.J.: Cem. Concr. Res. 41, 1208 (2011)
- 6) Skibsted, J., Hall, C.: Cement and Concrete Reserch. 38, 205 (2008)
- 7) Cong, X., Kirkpatrick, R.J.: Advan. Cemen. Based Mater. 3, 144 (1996)
- 8) Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J.: Inorg. Chem. 42, 2280 (2003)
- 9) Hilbig, H., Kohler, F.H., Schiebl, P.: Cem. Concr. Res. 36, 326 (2006)
- 10) Mumme, W.G.: Mineral. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 4, 145 (1995)
- 11) 高橋貴文: ふえらむ. 19, 318 (2014)
- 12) Yamashita, M., Sasaki, H., Moriyama, K.: J. Pharm. Sci. 104, 4093 (2015)
- 13) Kirkpatrick, R.J., Yarger, J.L., McMilan, P.F., Yu, P., Cong, X.: Advn. Cem. Bas. Mat. 5, 93(1997)
- 14) Garbev, K., Stemmerman, P., Black, L., Breen, C., Yarwood, J., Gasharova, B.: J. Am. Ceram. Soc. 90, 900 (2007)
- 15) Guillaume, R., Rachid, S., Dorota, M., Jean-Marie, N., Leroux, F., Taviot-Gueho, C.: J. Ad. Concr. Tech. 5, 299 (2007)
- 16) Potgieter-Vermaak, S.S., Potgieter, J.H., Van Grieken, R.: Cem. Concr. Res. 36, 656 (2006)
- 17) Potgieter-Vermaak, S.S., Potgieter, J.H., Belleil, M., DeWeerd, F., Van Grieken, R.: Cem. Concr. Res. 36, 663 (2006)
- 18) Padanyi, V.Z.: Solid State Com. 8, 541 (1970)
- 19) Sagrario, M.-R., Moises, F., Domingo, C.: J. Raman Spectr. 37, 555 (2006)
- 20) Larkin, P.J.: IR & Raman Spectroscopy. 1st Ed. Croydon, Elsevier. 2012, p. 17
- 21) Wesselsky, A., Jensen, O.M.: Cem. Concr. Res. 39, 973 (2009)
- 22) Takahashi, T., Kimura, K.: ICAVS 8. Vienna, ICAVS. 2015



高橋貴文 Takafumi TAKAHASHI
 先端技術研究所 解析科学研究部
 主幹研究員 Ph.D
 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511