

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410029

研究課題名(和文) 光捕捉銀ナノ微粒子による表面増強ラマン・ハイパーラマン散乱の同時マッピング測定

研究課題名(英文) Surface-enhanced Raman and hyper-Raman scattering measurement by optically trapping silver nanoparticles

研究代表者

北濱 康孝 (Kitahama, Yasutaka)

関西学院大学・理工学部・助教

研究者番号：00342775

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：近赤外光を集光することで非接触に水中の微粒子を捕捉・操作し、任意の位置に移動・捕捉することをレーザートラップと言う。銀ナノ粒子に近赤外光を集光すると増強電磁場が発生するので、高感度な振動分光スペクトル、表面増強ラマン散乱(SERS)や表面増強ハイパーラマン散乱(SEHRS)が測定できる。今回、銀ナノ微粒子を酵母にレーザートラップし、任意の位置から高感度・高空間分解能なSEHRSスペクトル測定を行うことに成功した。酵母は発酵を起こすことで酸性を示すことが知られているが、周りの溶液を弱アルカリ性にしても市販のパン酵母はほぼ酸性を示した。また、酵母の様々な位置での酸性度が異なることが示された。

研究成果の概要(英文)：Recently, nano-sized materials can be manipulated by focusing a near-infrared (NIR) laser beam, namely, an optical trapping. By focusing an NIR laser beam on an Ag nanoparticle, also surface-enhanced hyper-Raman scattering (SEHRS) has been observed. In this study, SEHRS spectra at a desired position on yeast were measured by using optically-trapped silver nanoparticles (AgNPs). From conventional cooking yeast in the suspension at pH = 9, the SEHRS peak at 1380 cm⁻¹, which is originates from PMBA in alkaline condition, hardly appeared. From the yeast for biology, on the other hand, the SEHRS peak sometimes was observed at 1380 cm⁻¹. This shows different efficiency in the fermentation. Interestingly, the SEHRS peaks which are not assigned to PMBA were occasionally observed. At different positions on a single yeast, intensities of the SEHRS peak at 1380 cm⁻¹ were varied. This result represents the pH distribution on yeast.

研究分野：分子分光

キーワード：光ピンセット 表面増強ハイパーラマン散乱 表面増強ラマン散乱 赤外吸収分光

1. 研究開始当初の背景

これまでの生体細胞イメージング（マッピング）では、蛍光タンパク質分子などが用いられてきたが、得られるスペクトルはブロードであり、複数の蛍光分子を用いるとスペクトルの重ね合わせを解析するのが困難であった。一方、振動分光法はシャープなピークから複数の対象分子の振動モードの帰属もできる。ラマン散乱分光法の場合、振動モードのシャープなピークから詳細な対象分子の同定ができる上に、水分子には不活性なので水を豊富に含んだ生体系の分析に適しており、生体細胞のどの部分にどのような分子が含まれているかという情報を得ることができる。ただし、赤外活性な振動モードは観測できない。ここで入射光を強くすると二光子励起によるラマン散乱（ハイパーラマン散乱）が発生し、赤外活性な振動モードが観測される。したがって、ラマン散乱とハイパーラマン散乱を組み合わせると、全ての振動モードが観測可能になり、対象分子の構造に関する詳細な情報を得ることが期待できる。しかし、これらは低感度という欠点があった。

この欠点を解消するのが、表面増強ラマン散乱（SERS）である。SERSは金属ナノ微粒子上におけるプラズモン共鳴増強電磁場により、その表面に吸着した分子のラマン散乱効率が著しく増幅される現象である。SERSならば、蛍光分子のような修飾を行わずラベルフリーな単一分子レベルの高感度観測も可能である。この表面増強機構によって強い入射光でなくとも二光子励起が起こり、表面増強ハイパーラマン散乱（SEHRS）も実現できる事が報告されている。このような表面増強分光でイメージング（マッピング）を行う研究が行われているが、金属ナノ微粒子を任意の場所に配置できてはいない。この欠点を解決するために、申請者はレーザートラップなどにより金属ナノ微粒子を任意の場所に作製あるいは移動させてスペクトルを測定する表面増強分光マッピングの開発を行っている。レーザートラップとは光化学反応を起こしにくい近赤外光を集光して焦点位置に金属ナノ微粒子を捕捉する技術である。申請者は、クエン酸アニオンで保護された銀ナノコロイド微粒子をレーザートラップでアニオン性色素分子会合体へと静電反発に抗して接近させ、発光を測定した。その発光強度は近赤外光や励起光の強度によって複雑な変化をする事を確認し、その挙動は接近距離の変化で説明できる事を突き止めた。この際、銀ナノ微粒子の接近による発光の消光も観測されており、これによって埋もれていたSERS信号の観測が期待できる。

レーザートラップのために近赤外光を集光すると、二光子励起によるSEHRSが観測され、SERSでは測定できない赤外活性な振動モードも高感度に測定できる。そこで、レーザートラップを用いて金属ナノ微粒子を捕捉し、SEHRSならびにSERSスペクトルを

同時測定する事で、任意の場所における全ての振動モードを帰属することが期待される。そこで、同じ試料による赤外吸収スペクトルも測定して比較し、偏光依存性のある表面増強によって活性化した振動モードを帰属することで、対象分子の詳細な構造や金属表面に対する吸着の配向方向も明確にできるであろう。

2. 研究の目的

生体細胞膜中などにおける分子の構造・配向の空間分布追跡を行う表面増強振動分光マッピングの手法を確立するために、近赤外光（1064nm）の集光によって任意の位置にレーザートラップされた金属ナノ微粒子から、二光子励起による表面増強ハイパーラマン散乱と、532nmの波長の可視光による表面増強ラマン散乱を同時測定する。また、同じ試料を赤外吸収分光法でも測定し、全ての振動モードを帰属すると共に、偏光依存性がある表面増強機構によって発現する振動モードの決定を行うことで、詳細な分子構造ならびに配向に関する情報を得る。

3. 研究の方法

(1) 色素分子などを吸着させた金属ナノ微粒子を1064nmの波長の近赤外光レーザーでトラップし、532nmの波長のダイオードレーザーで照射することで、SEHRSとSERSを測定・比較し、ラマン活性と赤外活性な振動モードを帰属する。また、同じ試料の赤外吸収（IR）スペクトルを測定すると共に、SEHRS・SERS強度の励起光偏光依存性に着目することで、表面増強効果で発現した振動モードを特定して分子配向情報を得る。

この後、銀ナノ微粒子を溶液中の酵母細胞上などにレーザートラップして、任意の位置からのSEHRS・SERSスペクトルのマッピング測定を行い、目的とする酵母細胞膜中などにおける分子構造・配向の空間分布追跡を行う。

(2) 単一分子レベルのSERSイメージングで起きる明滅現象を調べるために、チアシアニン水溶液、NaCl水溶液、銀ナノコロイド分散液を混合して、スライドガラスにスピコートした後、1MのNaCl水溶液を滴下して銀ナノ微粒子凝集体をガラス上に定着させ、もう一枚のスライドガラスで挟んで試料とした。銀ナノコロイド分散液はクエン酸還元法で作製したが、その際にそのまま室温で放置したものと、氷水の中で急冷したものとを二種類を作製した。これらに波長458nmの励起レーザー光を照射し、単一銀ナノ微粒子凝集体からのSERS強度の時間変化を測定した。SERSが発現しない暗状態が続いた保持時間 t ごとに発生回数をカウントし、その確率分布 $P(t)$ を算出した。その確率分布を両対数グラフにプロットし、指数関数付き冪乗則 $P(t) = At^\alpha \exp(-t/\tau)$ でフィットして冪指数 α と減衰時間 τ を求める。

4. 研究成果

(1) 銀ナノ微粒体に吸着したローダミン 6G (R6G) 分子では、SERS, SEHRS と IR のスペクトルは似ていないという結果になった (図 1)。この水溶液状態の R6G の IR・SEHRS と密度汎関数理論 (DFT) による計算スペクトルを比較したところ、前者の顕著なピークが少なく、あまり一致しなかった。そこで、固体状態の IR の実験スペクトルと量子化学計算から求めた計算スペクトルの比較したところ、前者にも顕著なピークが多く現れ、良い一致を示した。ちなみに会合体を作りやすいチアカルボシアニンの場合、水溶液状態の IR スペクトルにも顕著なピークが多く現れた。

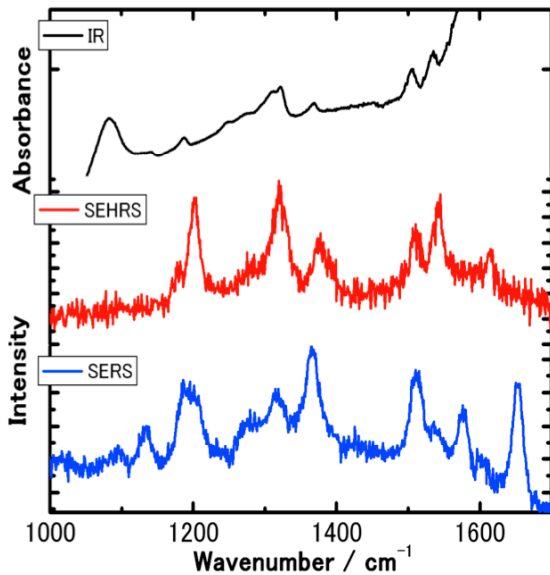


図 1 R6G の IR, SEHRS, SERS スペクトル

R6G の IR スペクトルでは存在するが、SEHRS では存在しなかった 1082 cm^{-1} のピークに注目した。実験値の 1082 cm^{-1} の振動モードを DFT 計算から求めた (図 2)。この振動モードはキサンテンの部分ではなくアミノ基やベンゼン環の部分の振動である。R6G はアミノ基の部分で銀表面に吸着することが

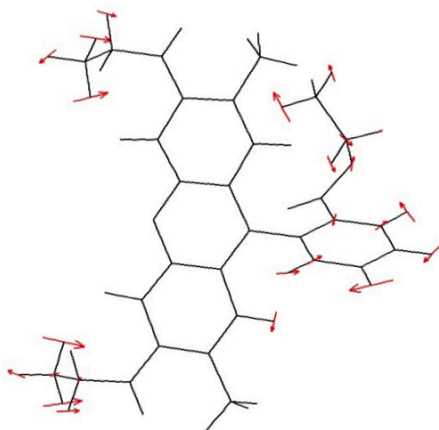


図 2 1082 cm^{-1} 付近の R6G 振動モード

知られており、この振動モードが銀表面に平行、すなわち増強電磁場と垂直になるような配向のために、増強されなかったと考えられる。

一方で、銀ナノ微粒体に吸着したクリスタルバイオレット (CV) のような対称性が高い分子では、SERS・SEHRS と IR のスペクトルが比較的似ているという結果になった。この SEHRS スペクトルと、CV を用いてグラム染色した酵母に銀ナノ微粒子をレーザートラップして測定した SEHRS スペクトルを比較したところ、 $924, 1595\text{ cm}^{-1}$ のピークは一致したものの、 $1185, 1375\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークがずれを示した。これらの振動モードを DFT 計算から可視化したところ (図 3)、共にアミノ基の振動を含んでいることがわかった。酵母細胞はアミノ基の部分と親和性が高いために相互作用が起きて、単一 CV 分子の場合と比べてバンドシフトが観測されたと考えられる。

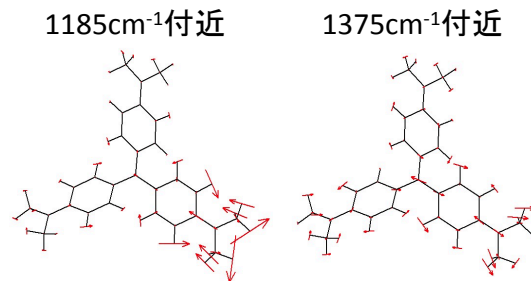


図 3 $1185, 1375\text{ cm}^{-1}$ 付近の CV 振動モード

このように、表面増強効果で発現した振動モードを特定して分子配向や周辺環境との相互作用の情報を得ることができた。

次に、パラメルカプト安息香酸 (pMBA) を吸着させた銀ナノ粒子をレーザートラップで、酵母細胞に捕捉して SEHRS を測定した。 1075 cm^{-1} のピークは ring breathing mode、 1585 cm^{-1} は ring stretching mode と帰属される。 1380 cm^{-1} のピークは COO^- に由来しており、前二者に対する相対強度が小さければ酸性を示していることになる。酵母は発酵を起こすことで酸性を示すことが知られている。周りの溶液を pH 調整液 (ホウ酸ナトリウム) で弱アルカリ性にしても、市販のパン酵母ではほとんどの場合、 1380 cm^{-1} のピークが現れずに酸性を示した。一方、生物実験用の酵母では 1380 cm^{-1} のピークがしばしば現れた。これは、発酵効率の違いを示していると考えられる。また、酵母の様々な位置での 1380 cm^{-1} のピーク相対強度が異なる、すなわち酸性度が異なることが示された (図 4)。

通常の銀ナノ粒子を酵母細胞にレーザートラップで捕捉したところ、すぐに泡が発生して測定ができなかった。しかし、pMBA を吸着させた銀ナノ粒子の場合、泡は発生せずに測定できた。この場合、表面増強ハイパーレイリー散乱 (532 nm) が強く観測されており、光熱変換が抑制され SEHRS が測定でき

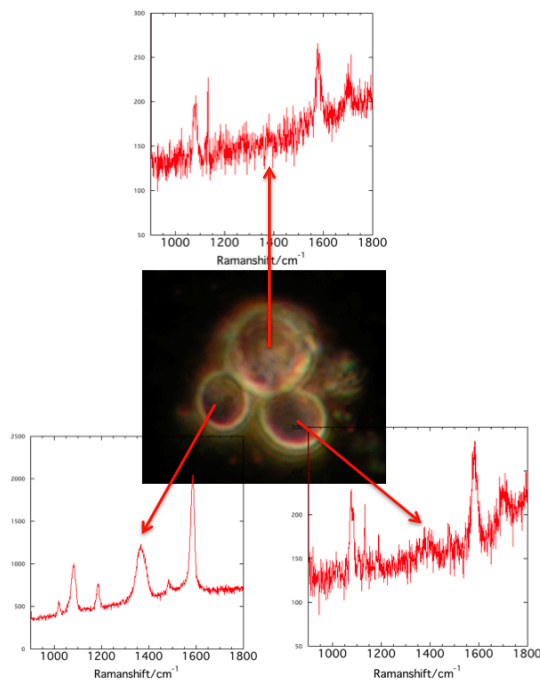


図4 各酵母細胞でのpMBAのSEFRSスペクトル

たと考えられる。さらに、pMBA以外のピークが数回観測された。これらのスペクトルは酵母細胞からのSEHRSの可能性がある(図5)。

一方、レーザートラップによって多量の銀ナノ粒子が吸い込まれた部分付近の酵母細胞からのSERSスペクトルも図5に示す。975 cm^{-1} はデオキシリボースに関する振動である。これは、酵母細胞のDNAが確認されており細胞質の部分まで観測できたと言える。1088 cm^{-1} はNH₂ねじりの振動、1136 cm^{-1} はC-CNの振動、1225 cm^{-1} はアミドIIの振動、1344

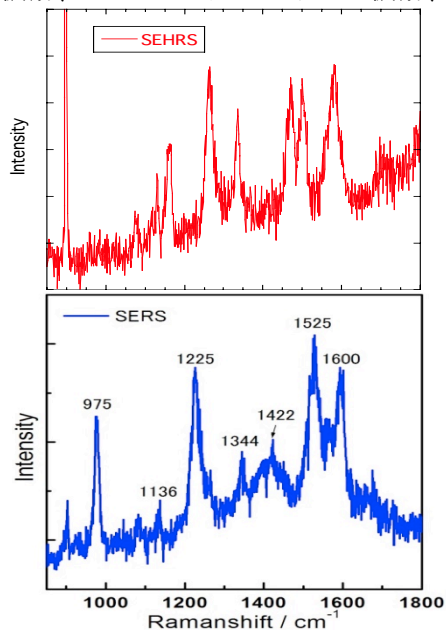


図5 pMBA吸着銀ナノ微粒子をレーザートラップした酵母からのSEHRSと、多量の銀ナノ粒子を吸い込んだ酵母からのSERS

cm^{-1} はNH₂の振動、1422 cm^{-1} はCH₃の非対称伸縮振動とCOO⁻の振動、1525 cm^{-1} はアミドIIの振動、1600 cm^{-1} はフェニルアラニンとチロシンの振動と考えられる。このように、酵母細胞からのSEHRSとSERSが測定できたものと考えられる。

(2) pMBAを吸着させた銀ナノ粒子をレーザートラップで捕捉すると、緑色に光ると共に明滅を示した。これは表面増強ハイパーレイリー散乱やSEHRSとみられるが、このように、単一分子レベルでの表面増強振動分光測定では、明滅現象が観測されてイメージング測定が妨害されてしまう。そこで、この明滅現象の機構を探るべく、単一銀ナノコロイド微粒子凝集体に吸着させた色素分子のSERS強度時間変化を指数関数付き冪乗則で解析し、明滅現象に与える銀の作製法の違いによる影響などを調べた。

今回、クエン酸還元法で作製直後に氷水中または室温で保管した銀ナノコロイドに、チアシアニンを吸着させてSERS明滅現象を観測し、明暗保持時間の確率分布を冪乗則でフィッティングして解析を行った。明状態での冪指数は同じであったが、暗状態では氷水中または室温で保管した急冷銀と空冷銀からの冪指数 α がそれぞれ-1.5または-1に近い値を示した(図6)。

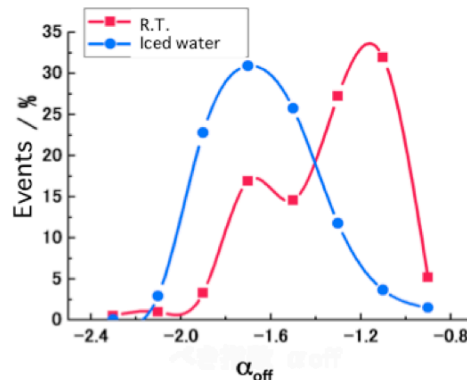


図6 急冷銀(iced water)と空冷銀(RT)のSERS暗状態での冪指数のヒストグラム

これらの銀ナノコロイド粒子の電子顕微鏡観察を行ったところ、大きさや形などに大きな違いが無いことが分かった。また、光散乱法で測定した平均粒径もほぼ同じであった。また、大きさや形に依存し、プラズモン共鳴に大きな影響を与える消光スペクトルにも違いがなかった。これらのことから、プラズモン共鳴により発生するSERSの明状態の冪指数には違いが見られなかったと考えられる。

一方、空冷銀と急冷銀のゼータ電位を測定したところ、空冷銀の方がより負の値のゼータ電位を示した。ゼータ電位は粒子の分散の安定性や表面改質の効果を検討するのに重要な役割を果たすものであり、これを用いて

銀ナノコロイド表面にどのような違いがあるのかを考えてみる。空冷銀の方がゼータ電位がより負であるという事から、クエン酸アニオンが空冷銀のコロイドの周りに急冷銀よりも多く化学吸着（高温で促進される）していると思われる。

ここで α についてだが、 $\alpha = -1.5$ の時は分子が一次的に銀表面を動き、 $\alpha = -1$ の時は二次元的な動きをすることが量子ドットの研究から知られている。暗状態の α を比べてみると、急冷銀では -1.5 に近く、空冷銀は -1 に近い。空冷銀では正電荷も持つアニオン性色素が、たくさん吸着している近傍のクエン酸アニオンにすぐ移動すると思われるので、二次元的な動きが多くなり α が -1 に近い値をとる。一方、急冷銀は移動しうるクエン酸アニオンが少ないので、直線的な動きをしようとして $\alpha = -1.5$ に近くなる。このように、冪乗則による暗状態の解析から SERS でも直接観測できない銀表面での分子の運動が推測できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Yasutaka Kitahama, Daichi Araki, Yuko S. Yamamoto, Tamitake Itoh, Yukihiro Ozaki, “Different behaviour of molecules in dark SERS state on colloidal Ag nanoparticles estimated by truncated power law analysis of blinking SERS”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読あり, Vol. 17, 2015, pp. 21204–21210, DOI: 10.1039/C4CP05070C
- ② Yasutaka Kitahama, Takuya Ikemachi, Toshiaki Suzuki, Takeshi Miura, Yukihiro Ozaki, “Plasmonic properties of triangle-shaped silver trimers selectively fabricated by near-field photo-reduction using an apertured cantilever for an atomic force microscope”, *Chem. Commun.*, 査読あり, Vol.50, 2014, pp. 9693–9696, DOI: 10.1039/C4CC04230A

[学会発表] (計 23 件)

- ① Yasutaka Kitahama, Daichi Araki, Yuko S. Yamamoto, Tamitake Itoh, Yukihiro Ozaki, “Study of molecular behavior in dark SERS state by using power law analysis of blinking SERS”, 2015 環太平洋国際化学会会議, 2015 年 12 月 17 日、ホノルル (アメリカ)
- ② Yasutaka Kitahama, Takuji Nagahiro, Yoshito Tanaka, Tamitake Itoh, Yukihiro Ozaki, “Blinking from multicolored SERS-active Ag nanoaggregates”, 2015 環太平洋国際化学会会議, 2015 年 12 月 16 日、ホノルル (アメリカ)

- ③ 林宏彰、北濱康孝、伊藤民武、尾崎幸洋, 「銀ナノ微粒子のレーザートラッピングを用いた酵母細胞の高感度測定」、第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 18 日、東京工業大学 (東京)
- ④ 北濱康孝、長広拓志、田中嘉人、伊藤民武、尾崎幸洋, 「SERS 活性銀ナノ微粒子からの多色発光明減現象」、第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 18 日、東京工業大学 (東京)
- ⑤ 林宏彰、北濱康孝、伊藤民武、尾崎幸洋, 「光捕捉銀ナノ微粒子に吸着した分子からの表面増強ラマン散乱・表面増強ハイパーラマン散乱の測定」、日本化学会第 94 春季年会, 2015 年 3 月 26 日、日本大学船橋キャンパス (千葉)
- ⑥ 北濱康孝、荒木大知、山本裕子、伊藤民武、尾崎幸洋, 「SERS 明減現象の冪乗則解析による SERS 非活性分子の挙動の研究」、日本化学会第 94 春季年会, 2015 年 3 月 26 日、日本大学船橋キャンパス (千葉)
- ⑦ Hiroaki Hayashi, Yasutaka Kitahama, Tamitake Itoh, Yukihiro Ozaki, “Surface-enhanced Raman and Hyper-Raman Scattering Measurement from Optically Trapped Silver Nanoparticles”, The Great Scientific Exchange (SciX), 2014 年 10 月 1 日、レノ (アメリカ)
- ⑧ 林宏彰、北濱康孝、伊藤民武、尾崎幸洋, 「光捕捉銀ナノ微粒子からの表面増強ラマン散乱と表面増強ハイパーラマン散乱測定」、第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 22 日、広島大学東広島キャンパス (広島)
- ⑨ 荒木大知、伊藤民武、北濱康孝、山本裕子、尾崎幸洋, 「銀・金ナノコロイド微粒子を用いた抗原抗体反応の高感度 SERS 検出」、第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 21 日、広島大学東広島キャンパス (広島)
- ⑩ Yasutaka Kitahama, Takuya Ikemachi, Toshiaki Suzuki, Yukihiro Ozaki, “Selective fabrication of near-field photo-reduced silver nanostructure for plasmonic device”, IUMRS-ICA2014, 2014 年 8 月 28 日、福岡大学 (福岡)
- ⑪ Yasutaka Kitahama, Takuya Ikemachi, Toshiaki Suzuki, Yukihiro Ozaki, “SERS from L- or V-shaped Ag trimer selectively fabricated by near-field photo-reduction”, 第 24 回国際ラマン会議, 2014 年 8 月 14 日、イエナ (ドイツ)
- ⑫ 林宏彰、北濱康孝、伊藤民武、尾崎幸洋, 「レーザートラッピングを用いた表面増強ラマン散乱と表面増強ハイパーラマン散乱の測定」、日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日、名古屋大学 (愛知)
- ⑬ 北濱康孝、池町卓哉、鈴木利明、尾崎幸

- 洋、「近接場光還元プラズモニク素子の AFM および偏光依存性のその場測定」、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋大学（愛知）
- ⑭ 荒木大知、長谷川裕起、長谷川克之、山本裕子、伊藤民武、北濱康孝、尾崎幸洋、「合金上の銀ナノ六角柱結晶を用いた抗原抗体反応の高感度 SERS 検出」、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 27 日、名古屋大学（愛知）
- ⑮ 池町卓哉、北濱康孝、鈴木利明、尾崎幸洋、「近接場光還元 SERS 基板による 4,4'-ビピリジンの表面増強ラマン散乱」、平成 25 年度日本分光学会年次講演会、2013 年 11 月 21 日、大阪大学豊中キャンパス（大阪）
- ⑯ Yasutaka Kitahama, Takuya Ikemachi, Toshiaki Suzuki, Yukihiro Ozaki, “Selective fabrication of SERS-active Ag nanoparticles by near-field photo-reduction and in situ AFM measurement”, The Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies (FACSS)、2013 年 10 月 2 日、ミルウォーキー（アメリカ）
- ⑰ Daichi Araki, Yuuki Hasegawa, Katsuyuki Hasegawa, Yuko S. Yamamoto, Tamitake Itoh, Yasutaka Kitahama, Yukihiro Ozaki, “High sensitive detection of antigen-antibody reaction using quantum crystal SERS substrate”, The Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies (FACSS)、2013 年 9 月 30 日、ミルウォーキー（アメリカ）
- ⑱ 荒木大知、長谷川裕起、長谷川克之、山本裕子、伊藤民武、北濱康孝、尾崎幸洋、「量子結晶 SERS 基板を用いた抗原抗体反応の高感度検出」、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 26 日、京都テルサ（京都）
- ⑲ 北濱康孝、荒木大知、伊藤民武、尾崎幸洋、「銀ナノコロイド微粒子の違いによる SERS 明滅現象への影響」、第 7 回分子科学討論会、2013 年 9 月 25 日、京都テルサ（京都）
- ⑳ Takuji Nagahiro, Tamitake Itoh, Yukihiro Ozaki, “Surface-enhanced Raman and Hyper-Raman Scattering Measurement from Optically Trapped Silver Nanoaggregate”, 第 7 回先端振動分光国際会議 (ICAVS-7)、2013 年 8 月 27 日～8 月 30 日、神戸コンベンションセンター（兵庫）
- ㉑ Daichi Araki, Yasutaka Kitahama, Yukihiro Ozaki, “Analysis of blinking surface-enhanced Raman scattering from different producing method silver nanoparticles”, 第 7 回先端振動分光国際会議 (ICAVS-7)、2013 年 8 月 27 日～8 月 30 日、神戸コンベンションセンター

（兵庫）

- ㉒ Takuya Ikemachi, Yasutaka Kitahama, Toshiaki Suzuki, Yukihiro Ozaki, “Surface-enhanced Raman scattering of 4,4'-bipyridine on SERS substrate formed by near-field photo reduction”, 第 7 回先端振動分光国際会議 (ICAVS-7)、2013 年 8 月 27 日～8 月 30 日、神戸コンベンションセンター（兵庫）
- ㉓ Yasutaka Kitahama, Ai Enogaki, Tamitake Itoh, Yukihiro Ozaki, “Dependence of blinking SERS on localized surface plasmon resonance at various excitation wavelengths by power law analysis”, 2013 年 8 月 27 日、神戸コンベンションセンター（兵庫）

〔図書〕（計 1 件）

- ① Yasutaka Kitahama, Yukihiro Ozaki, “Chapter 6 Analysis of blinking SERS by a power law with an exponential function” in “Frontiers of Surface-Enhanced Raman Scattering: Single-Nanoparticles and Single Cells”, Yukihiro Ozaki, Katrin Kneipp, Ricardo Aroca (editors), Wiley, 2014, pp. 107—137.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

尾崎研のホームページ

<http://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~ozaki/index.html>

表面増強ラマン散乱 (SERS) / チップ増強ラマン散乱 (TERS)

<http://ksc-new-dep.sakura.ne.jp/ozakilabo/resproj/research-field/sersters/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北濱康孝 (KITAHAMA, Yasutaka)

関西学院大学理工学部・研究特別任期制助教

研究者番号：00342775

(2) 研究分担者

尾崎幸洋 (OZAKI, Yukihiro)

関西学院大学理工学部・教授

研究者番号：00147290

(平成 26 年度より研究分担者)