

X線分析の進歩 第43集 (2012) 抜刷
Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan, 43 (2012)

アグネ技術センター
ISSN 0911-7806

2011年 X線分析関連文献総合報告

江場宏美, 篠田弘造, 高山 透, 永谷広久, 中野和彦,
原田雅章, 前尾修司, 松林信行, 森 良弘, 山本 孝

X-Ray Analysis Literatures 2011

Hiromi EBA, Kozo SHINODA, Toru TAKAYAMA, Hirohisa NAGATANI,
Kazuhiko NAKANO, Masaaki HARADA, Shuji MAEO, Nobuyuki MATSUBAYASHI,
Yoshihiro MORI and Takashi YAMAMOTO



2011年 X線分析関連文献総合報告

江場宏美^{*1}, 篠田弘造^{*2}, 高山透^{*3}, 永谷広久^{*4},
中野和彦^{*5}, 原田雅章^{*6}, 前尾修司^{*7}, 松林信行^{*8},
森良弘^{*9}, 山本孝^{*10}

X-Ray Analysis Literatures 2011

Hiromi EBA^{*1}, Kozo SHINODA^{*2}, Toru TAKAYAMA^{*3}, Hirohisa NAGATANI^{*4},
Kazuhiko NAKANO^{*5}, Masaaki HARADA^{*6}, Shuji MAEO^{*7}, Nobuyuki MATSUBAYASHI^{*8},
Yoshihiro MORI^{*9} and Takashi YAMAMOTO^{*10}

^{*1} Department of Chemistry and Energy Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo City University

^{*2} Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

^{*3} Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.

^{*4} Faculty of Chemistry, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University

^{*5} Central Customs Laboratory Ministry of Finance

^{*6} Department of Chemistry, Fukuoka University of Education

^{*7} Photon Production Laboratory, Ltd.

^{*8} National Metrology Institute of Japan, AIST

^{*9} Innovation Management, Siltronic Japan Corp.

^{*10} Institute of Socio-Arts and Science, The University of Tokushima

1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

Corresponding author

(Received 24 January 2012, Accepted 1 February 2012)

The selected literatures about advances in X-ray analysis and X-ray analysis-related informations published in 2011 were reviewed on the basis of analytical chemistry, physics, techniques, optics, instrumentation and so forth. The 20 kinds of academic journals including web-magazines, Japanese Industrial Standard (JIS), and websites of companies related with X-ray tools and/or X-ray apparatus were researched. The trend of publications related to X-ray analysis for each journal was overviewed, and some of noticeable literatures were commented.

[Key words] X-ray analysis, Literatures, 2011

2011年に出版されたX線分析関連文献, X線に関連した情報のなかで, 編集委員がX線分析技術の発展に寄与し重要であると選抜した文献を総説としてまとめた. 調査対象はe-ジャーナル, webマガジンを含む学術誌

*1 東京都市大学工学部エネルギー化学科

*2 東北大学多元物質科学研究所

*3 住友金属工業株式会社総合技術研究所

*4 金沢大学理工研究域物質化学系

*5 関税中央分析所

*6 福岡教育大学化学教室

*7 株式会社光子発生技術研究所

*8 独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門

*9 シルトロニック・ジャパン株式会社研究開発グループ

*10 徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部

徳島市南常三島町1-1 〒770-8502

編集執筆幹事

20誌, 制定された規格およびX線関連メーカーの新技術情報である。各雑誌について, 全体的な論評, X線分析に関する傾向から, いくつかの論文について論評を記した。

[キーワード] 総合報告, 2011年, X線分析

1. はじめに

X線分析関連文献総合報告は, 一年間のX線分光分析法や関連技術の進歩について, 学術雑誌, e-ジャーナル, JIS規格から編集委員が重要であると選抜した文献を総説としてまとめたものである。本号2011年度の調査範囲は昨年度調査した学術誌にweb雑誌X-ray Opt. Instrum. を加え, 2010年度の総合報告で調査対象とした号以降に出版された文献についてまとめている。X線関連メーカーのホームページに掲載されている技術レポートも, ウェブサイトを記し, 2010年に更新されたタイトルの一部を紹介した。以下に, DOIについての説明, および本稿で使われる主な略称一覧を示す。

DOIについて

一部の雑誌の文献リストにはDOI (Digital Object Identifier) 名も付した。このDOI名をDOIシステム (<http://www.doi.org/>) に入力する, もしくは, 本誌のPDF版ではDOI名をクリックすると, 目的とする文献のWEBページにアクセスできる。

本稿で使われる主な略称一覧

EDS または EDX : エネルギー分散型 X 線分光, EPMA : 電子プローブマイクロアナライザー, ESCA : X 線光電子分光, EXAFS : 広域 X 線吸収微細構造, GIXS : 斜入射 X 線散乱, NEXAFS : 吸収端近傍 X 線吸収微細構造, PES : 光電子分光, PIXE : 粒子線励起 X 線発光分光, RIXS : 共鳴非弾性 X 線散乱, SAXS : 小角 X 線散乱, TXRF : 全反射蛍光 X 線分光, XAFS : X 線吸収微細構造, XANES : X 線吸収端近傍構造, XAS : X 線吸収分光, WAXS : X 線広角散乱, XES : X 線発光分光, XFEL : X 線自由電子レーザー, XMCD : X 線磁気円二色性分光, XPS : X 線光電子分光, XRD : X 線回折, XRF : 蛍光 X 線分光, XRR : X 線反射率,

WDX : 波長分散型 X 線分光

2. 調査結果

日本工業規格 (JIS) (担当: 高山 透)

表面化学分析法の一つとしてオージェ電子分光法と共に X 線光電子分光法について均質物質を定量分析するための相対感度係数の使用指針が制定された。これは2004年に発行されたISO 18118を基に作成されたもので相対感度係数を実験的に決定する測定手法及び使用方法についての指針である。また, 管電圧10kV以上, 400kV以下のX線の防護用品, 防護材料などの鉛当量を試験する方法が23年振りに改正された。これは引用されているJIS Z 4328「X線及びγ線用サーベイメータ」が1995年に廃止されたことに基づく。さらに, テーブルタイプ及び未しょう(梢)骨タイプX線骨密度測定装置の性能を評価するためのファントムについての規定が改正された。その他, JIS Z 4752規格群一つとして, 乳房用X線装置の有効性についての規定が設けられた。放電消滅ガスとして有機ガスまたはハロゲンガスをを用いたβ線及びγ線を測定対象とする密封型ガイガー・ミュラー計数管の改正が行われた。改正の計画は前年から既にあったが, 3月11日の東日本大震災により発生した東京電力福島第一原子力発電所事故からの汚染状況のより良い測定と風評被害を防ぐための時期に丁度重なった。

* 2011年1月~12月掲載規格

- 1) JIS K 0167 表面化学分析 オージェ電子分光法及びX線光電子分光法 均質物質定量分析のための実験的に求められた相対感度係数の使用指針 2011年3月22日制定, 日本規格協会。
- 2) JIS Z 4501 X線防護用品類の鉛当量試験方法 1957年制定, 2011年3月22日改正, 日本規格協会, 日本画像医療システム工業会。
- 3) JIS Z 4930 X線骨密度測定装置用性能評価ファン

トム 2005年制定, 2011年6月27日改正, 日本規格協会, 日本画像医療システム工業会.

4) JIS Z 4752-3-2 医用画像部門における品質維持の評価及び日常試験方法 第3-2部: 受入試験 乳房用X線装置の画像性能 2011年7月29日制定, 日本規格協会, 日本画像医療システム工業会.

5) JIS Z 4202 ガイガー・ミュラー計数管 1958年制定, 2011年11月21日改正, 日本規格協会, 日本電気計測器工業会.

日本鉄鋼協会関連雑誌 (担当: 高山 透)

X線分析に関して「鉄と鋼」誌に掲載された論文は2報, 「ISIJ Int.」誌に掲載された論文は4報であった。「鉄と鋼」誌に掲載された論文は, ハンディー全反射蛍光X線分析装置をCd分析に適用することを検討したもので, 計数時間を1800sにすることで1ngの検出下限を達成し, 内標準元素にYを用い, 10~1010ngの範囲で良好な検量線(相関係数: 0.997)を得ている。また, 陽電子マイクロプローブ(positron probe microanalyzer, PPMA)を用いて試料内で発生した511keVの消滅 γ 線をGe半導体検出器で測定し, 空孔型欠陥で消滅した陽電子が格子間で消滅したものより線幅が狭くなる性質を利用して純鉄やFe-0.5 mass% Cu合金の μm オーダーの局所領域の空孔型欠陥の検出を行った報告もあった。「ISIJ Int.」誌に掲載された論文は, 38年間自然環境中に暴露した耐候性鋼に生成した錆の断面構造をSR光(SPring-8, BL37XUおよびPF, BL27)を用いた微小ビームXRF(最小約3 μm)とFe K吸収端XAFSで分析したもので, α -FeOOH層にCr濃化が見られるなどの知見を得ている。また, これもSR光(SPring-8, BL20B2)を用いた時間分割X線透過イメージングを開発し, 純鉄と炭素鋼について高温での液相と固相の界面の観察に成功し, 500 $\mu\text{m}/\text{s}$ 以上の成長速度の凝固がその場観察された。固液界面の明瞭なコントラストを得るには16keVのX線の利用が良好であった。さらに, 自動測定のSEM/EDSにより鋼中の Al_2O_3 系非金属介在物を測定し, 測定面積(50, 100, 200 mm^2)の依存性を調査した報告もあっ

た。XRDとXRFの技術を組み合わせて SiO_2 , SiC 等の反応炉内生成量を見積もった結果, 物質収支の解析が可能であったという報告もあった。また, V添加鋼中のナノサイズ微細析出物(NaCl型のVC)の解析にSAXSと小角中性子散乱法を適用し, 保持温度600から700の間で析出粒径が高温ほど大きくなる様子などを明らかにした報告もある。この他に, 材料解析のために汎用的にXRD, SEM/EDS, EPMA, TEM/EDSが用いられている論文は多数あった。

(鉄と鋼)

* 97巻は2011年1月~12月掲載論文

- 1) 小型全反射蛍光X線分析装置を用いた微量カドミウム分析 国村伸祐, D.P.Tee, 河合潤, **97**, 81-84.
- 2) 陽電子プローブマイクロアナライザーによる塑性変形した純鉄の空孔型欠陥マップ 藤浪真紀, 河島祐二, 柳響介, 神野智史, 打越雅仁, 一色実, 鈴木茂, **97**, 266-272.

(ISIJ Int.)

* 51巻は2011年1月~12月掲載論文

- 1) Micro-Beam XRD and Fe-K Edge XAFS on the Cross Section of the Rust Layer Formed on a Weathering Steel—M.Nagoshi, T.Kawano, I.Kaga, S.Hayakawa, **51**, 93-98.
- 2) Development of X-ray Imaging for Observing Solidification of Carbon Steels—H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, N.Nakatsuka, A.Sugiyama, K.Uesugi, K.Umetani, **51**, 402-408.
- 3) On the Representativeness of Automated SEM/EDS Analyses for Inclusion Characterisation with Special Regard to the Measured Sample Area—S.K.Michelic, G.Wieser, C.Bernhard, **51**, 769-775.
- 4) Combined XRD and XRF Technique for the Quantification of the Mass Balance in a Si Carbothermic Production Experiment—E.D.Martello, G.Tranell, O.Raaness, L.Arnberg, **51**, 1492-1496.
- 5) Quantitative Analysis of Precipitate in Vanadium-microalloyed Medium Carbon Steels Using Small-angle X-ray and Neutron Scattering Methods—Y.Oba, S.Koppoju, M.Ohnuma, T.Murakami, H.Hatano,

K.Sasakawa, A.Kitahara, J.Suzuki, **51**, 1852-1858.

分析化学 (担当: 前尾修司)

2011年の分析化学 (Vol. 60) に掲載されたX線分析に関連する論文は6報であった。1)はXPSのための高分子表面のエッチング方法に関する論文であり、帯電液滴を用いた手法のエッチング機構、試料表面への影響などを詳細に研究している。結果としてこの手法を用いれば高分子材料において化学状態変化を起さずに深さ方向分析が可能となるが、表面荒れの問題がある。帯電液滴衝撃条件の検討による深さ方向分解能向上を課題として挙げており、これが改善できると深さ方向分析においては有力な手法になると考えられる。今後の更なる研究推進に期待したい。蛍光X線に関するものとして、偏光光学系を用いた実験室系装置によるもの²⁾、放射光施設を用いて特定の元素の選択励起を行ったもの⁵⁾があった。5)ではカドミウムのL殻を選択的に励起することでK-K α 由来のバックグラウンドを低減している。さらにRIXS由来のバックグラウンドにも着目し、励起エネルギーの最適化を試みている。試料保持方法なども検討し、最終的に米中カドミウムの検出限界として0.34 ppmを達成している。3)はXAFSによる環境分析、4)は可搬型の装置による文化財分析、6)は平行光学系によるX線回折と波長分散型XRFの併用による有機物の定量分析手法に関する報告であった。

1)帯電液滴エッチングで生成したポリメチルメタクリレート表面のX線光電子分光法及び走査形プローブ顕微鏡による解析 飯島善時, 成瀬幹夫, 境悠治, 平岡賢三, **60**, 51-57.

[DOI: 10.2116/bunsekikagaku.60.51]

2)偏光式エネルギー分散型蛍光X線分析法による土壌および底質中の微量元素の同時分析 山崎慎一, 松波寿弥, 武田晃, 木村和彦, 山路功, 小川泰正, 土屋範芳, **60**, 315-323.

[DOI: 10.2116/bunsekikagaku.60.315]

3)X線吸収微細構造法におけるクロム価数別定量法の改良と土壌中6価クロムの還元評価 堀まゆみ,

小豆川勝見, 松尾基之, **60**, 379-387.

[DOI: 10.2116/bunsekikagaku.60.379]

4)可搬型X線分析装置を用いる「国宝 紅白梅図屏風」の金地製法解明 阿部善也, 権代紘志, 竹内翔吾, 白瀧絢子, 内田篤呉, 中井泉, **60**, 477-487.

[DOI: 10.2116/bunsekikagaku.60.477]

5)L殻選択励起法による米中カドミウムの蛍光X線微量分析 杉原優子, 早川慎二郎, 生天目博文, 廣川健, **60**, 613-618. [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.60.613]

6)平行ビームX線回折法と波長分散型蛍光X線分析法によるアセチルサリチル酸を主成分とする鎮痛解熱薬の比較分析 岩田明彦, 河合潤, **60**, 749-760.

[DOI: 10.2116/bunsekikagaku.60.749]

Anal. Chem. (担当: 永谷広久)

X線分析関連の報告は多様な試料に対してXRF/XAS¹⁻⁵⁾やXRD⁶⁻⁸⁾, XRR⁹⁾を分析手段として用いた報告がほとんどであるが、SR施設のマイクロビームを利用した研究が増えている。他にも、光ピンセットを用いて捕捉した水溶液中でのんぶん粒やインシュリン結晶などのSAXS/WAXS測定¹⁰⁾やシリカやアルミナに担持された酸化バナジウム触媒のXRFによる状態分析¹¹⁾, Cr(VI)のXANESプリエッジとXRFスペクトルの相間関係を解析した研究¹²⁾, 有機物の結晶表面に吸着した水分子のXPSによる状態分析¹³⁾, 超小型EPMAの開発と性能評価に関する速報¹⁴⁾などが報告されている。装置や手法の開発に関する報告では、ポリキャピラリーと2次元検出器を組み合わせた研究が散見される^{15,16)}。例えば、pnCCDにポリキャピラリー光学系を組み合わせた小型カラーX線カメラ¹⁵⁾は、約1 cm²の測定領域に対して50 μ mの空間分解能と152 eV (Mn K α)のエネルギー分解能を備えており、CTやXANESに利用すれば元素分布や配位・結合状態の迅速解析が行える可能性がある。また、デスクトップ型共焦点 μ -XRFによる自動車塗膜片の測定に関する報告¹⁷⁾では、10 μ mの空間分解能と20 μ m程度の深さ分解能で良好な元素分布プロファイルを得ており、X線分析装置の小型化と空間分解能の向上が見

てとれる。高効率なLSO: Tb(Lu_2SiO_5 : Tb)シンチレータと1~4メガピクセルの高画素CCDを組み合わせた岩石試料の構造解析に関する報告¹⁸⁾では、高輝度モノクロ光源によるX線撮影法を拡張してサブマイクロオーダーの空間分解能でFe K端のXANESスペクトルや偏光依存性を測定しており、シンプルな方法ながら不均一試料のキャラクタリゼーションへの応用が期待できる。表面や界面の解析を目的としたX線反射トモグラフィの開発¹⁹⁾や多層膜試料のXRF解析において一般的な45°入射とグレーディング入射条件の利点と問題点について比較検討を行った報告²⁰⁾なども興味深い。

1) Rapid Limit Tests for Metal Impurities in Pharmaceutical Materials by X-ray Fluorescence Spectroscopy Using Wavelet Transform Filtering—S.Arzhantsev, X.Li, J.F. Kauffman, **83**, 1061-1068. [DOI: 10.1021/ac1028598]

2) Three-Dimensional Fe Speciation of an Inclusion Cloud within an Ultradeep Diamond by Confocal μ -X-ray Absorption Near Edge Structure: Evidence for Late Stage Overprint—G.Silversmit, B.Vekemans, K.Appel, S.Schmitz, T.Schoonjans, F.E.Brenker, F.Kaminsky, L.Vincze, **83**, 6294-6299. [DOI: 10.1021/ac201073s]

3) 3D Micro-XRF for Cultural Heritage Objects: New Analysis Strategies for the Investigation of the Dead Sea Scrolls—I.Mantouvalou, T.Wolff, O.Hahn, I.Rabin, L.Lühl, M.Pagels, W.Malzer, B.Kanngiesser, **83**, 6308-6315. [DOI: 10.1021/ac2011262]

4) Quantitative Chemical Imaging of Element Diffusion into Heterogeneous Media Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Synchrotron Micro-X-ray Fluorescence, and Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy—H.A.O.Wang, D. Grolimund, L.R.VanLoon, K.Barmettler, C.N.Borca, B. Aeschlimann, D.Günther, **83**, 6259-6266. [DOI: 10.1021/ac200899x]

5) Soft X-ray Induced Photoreduction of Organic Cu(II) Compounds Probed by X-ray Absorption Near-Edge (XANES) Spectroscopy—J.Yang, T.Regier, J.J.Dynes,

J.Wang, J.Shi, D.Peak, Y.Zhao, T.Hu, Y.Chen, J.S.Tse, **83**, 7856-7862. [DOI: 10.1021/ac201622g]

6) Deciphering the Sulfate Attack of Cementitious Materials by High-Resolution Micro-X-ray Diffraction—M.C. Schlegel, U.Mueller, U.Panne, F.Emmerling, **83**, 3744-3749. [DOI: 10.1021/ac200181g]

7) Anticounterfeit Protection of Pharmaceutical Products with Spatial Mapping of X-ray-Detectable Barcodes and Logos—D.Musumeci, C.Hu, M.D.Ward, **83**, 7444-7450. [DOI: 10.1021/ac201570r]

8) Compositional and Quantitative Microtextural Characterization of Historic Paintings by Micro-X-ray Diffraction and Raman Microscopy—J.Romero-Pastor, A.Duran, A.B. Rodriguez-Navarro, R.VanGrieken, C.Cardell, **83**, 8420-8428. [DOI: 10.1021/ac201159e]

9) Electrochemical Sensing Platform Based on Polyelectrolyte-Surfactant Supramolecular Assemblies Incorporating Carbon Nanotubes—M.L.Cortez, M.Ceolin, O.Azzaroni, F.Battaglini, **83**, 8011-8018. [DOI: 10.1021/ac202213t]

10) Optical Tweezers for Synchrotron Radiation Probing of Trapped Biological and Soft Matter Objects in Aqueous Environments—S.C.Santucci, D.Cojoc, H.Amenitsch, B.Marmioli, B.Sartori, M.Burghammer, S.Schoeder, E.DiCola, M.Reynolds, C.Riekel, **83**, 4863-4870. [DOI: 10.1021/ac200515x]

11) Quantitative Chemical State Analysis of Supported Vanadium Oxide Catalysts by High Resolution Vanadium $K\alpha$ Spectroscopy—T.Yamamoto, F.Nanbu, T.Tanaka, J.Kawai, **83**, 1681-1687. [DOI: 10.1021/ac102681z]

12) X-ray Fluorescence Analysis of Hexavalent Chromium Using $K\beta$ Satellite Peak Observed as Counterpart of X-ray Absorption Near-Edge Structure Pre-Edge Peak—I. Tsuyumoto, Y.Maruyama, **83**, 7566-7569. [DOI: 10.1021/ac201606c]

13) Study of Water Adsorption on Organics Crystal Surfaces Using a Modified X-ray Photoelectron Spectroscopy Instrument—P.Guerrieri, D.Zemlyanov, L.S.Taylor, **83**, 1144-1147. [DOI: 10.1021/ac102550e]

- 14) Development of Miniaturized Electron Probe X-ray Microanalyzer—S.Imashuku, A.Imanishi, J.Kawai, **83**, 8363-8365. [DOI: 10.1021/ac201958d]
- 15) Compact pnCCD-Based X-ray Camera with High Spatial and Energy Resolution: A Color X-ray Camera—O.Scharf, S.Ihle, I.Ordavo, V.Arkadiiev, A.Bjeoumikhov, S.Bjeoumikhova, G.Buzanich, R.Gubzhokov, A.Günther, R.Hartmann, M.Kühbacher, M.Lang, N.Langhoff, A.Liebel, M.Radtke, U.Reinholz, H.Riesemeier, H.Soltau, L.Strüder, A.F.Thünemann, R.Wedell, **83**, 2532-2538. [DOI: 10.1021/ac102811p]
- 16) Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Imaging—K.Tsuji, T.Ohmori, M.Yamaguchi, **83**, 6389-6394. [DOI: 10.1021/ac201395u]
- 17) Depth Elemental Imaging of Forensic Samples by Confocal micro-XRF Method—K.Nakano, C.Nishi, K.Otsuki, Y.Nishiwaki, K.Tsuji, **83**, 3477-3483. [DOI: 10.1021/ac1033177]
- 18) Submicrometer Hyperspectral X-ray Imaging of Heterogeneous Rocks and Geomaterials: Applications at the Fe K-Edge—V.DeAndrade, J.Susini, M.Salomé, O.Beraldin, C.Rigault, T.Heymes, E.Lewin, O.Vidal, **83**, 4220-4227. [DOI: 10.1021/ac200559r]
- 19) X-ray Reflection Tomography: A New Tool for Surface Imaging—V.A.Innis-Samson, M.Mizusawa, K.Sakurai, **83**, 7600-7602. [DOI: 10.1021/ac201879v]
- 20) Complementary Characterization of Buried Nanolayers by Quantitative X-ray Fluorescence Spectrometry under Conventional and Grazing Incidence Conditions—R.Unterumsberger, B.Pollakowski, M.Muller, B.Beckhoff, **83**, 8623-8628. [DOI: 10.1021/ac202074s]

Anal. Sci. (担当：前尾修司)

2011年のAnalytical Sciences (Vol. 27)では、X線に関連する論文は例年に比べて極めて少なく、わずかに1報だけであった。それはXRDにおけるアスベストの定量分析のための標準試料に関するもので、試料前処理について述べられていた。クリソタイルと呼ば

れるアスベストの結晶の一種に着目し、粉碎時間や攪拌方法などについて検討されており、比較的簡単に高精度な標準物質を準備することができるという報告されている。アスベストのような針状結晶は配向性が強いいため、特にXRDにおいてはその試料準備が難しく、現実とは異なる結果がしばしば見られる。アスベストに限らず、均一な試料を作り出すそれぞれの"工夫"、あるいは"専門家"が不必要な良い分析法になるには、簡単に実験を行うことが重要となる。分析方法や装置技術のみならず、このような研究がどんどん前進し、進歩していくことを期待する。

- 1) Preparation and Evaluation of a Chrysotile Asbestos-containing Standard Material for Validating X-Ray Diffractometric Quantitation—T.Asahi, S.Kobayashi, K.Nakayama, T.Konya, G.Fujinawa, T.Nakamura, **27**, 1217-1221. [DOI: 10.2116/analsci.27.1217]

Anal. Chim. Acta (担当：原田雅章)

Vol. 682-707において、「X-ray」という言葉を含む論文数は80報弱あり、そのうち多少なりともX線分析を用いている論文は約30報であった。その内訳は、XRDが13報¹⁻³⁾、EDXが6報^{4,5)}、XPSが5報^{6,9)}、XRFが4報¹⁰⁾、XANESとSAXSが各1報¹¹⁾である。それらの内容は例年同様、これらのX線分析法を材料評価の1手法として利用したというものがほとんどである。

文献5): ガラスの鑑定は法科学において頻出の課題であるが、そのためのデータベースは充実しているとは言い難い。またSEM-EDXは法科学において広く用いられている手法であるが、微小なガラスを分析することはそれほど容易ではない。証拠となるガラスを窓ガラスと容器ガラスのいずれかに分類するための方法について、ベイズ推定に基づいて検討した。ガラスのデータベース278個(容器ガラス79個、窓ガラス199個)について、酸素量に対する7つの元素(Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe)の量を変数として、その中から3変数以下を選ぶ組み合わせ63通りについて尤度比を基準として比較した。タイトルから誤植のオンパレードの論文で理解できない部分も多いが、結果は信頼でき

るとすれば, Si, Caの3変数の組み合わせがベストで, ほぼ100%の確率で窓ガラスが容器ガラスかを区別することができた. 逆にAlを変数として使用すると結果が概してよくないことも分かった.

文献6): アンダーポテンシャル析出(Underpotential deposition; UPD)は, 溶液中の金属イオンをそれとは異なる下地金属上にその金属イオンの熱力学的平衡電位よりもプラス側の電位で電子移動を伴って電極析出)する現象で, 下地金属上に異種金属を単原子層以下でのせることができる. このUPDを Cd^{2+} の定量に応用した. 自己組織化単分子膜(3-mercaptopropionic acid, MPA)を修飾した金電極を用いたところ, Cd^{2+} の検出下限は 50 ngL^{-1} と検出限界については特段に優れているわけではないが, その中でXPS測定によりCdは単分子膜の中にもぐりこみ金とMPA分子中のS原子をブリッジしていることが明らかとなった.

文献11): Fe^{2+} はフェントン反応の触媒となりヒドロキシラジカルを生成するなどのことから, Feの酸化状態に関する情報は病理学上も重要である. 外科的に取り出した様々な脳腫瘍についてXANESによりFeの化学状態分析を行った. $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚に切り出した試料はフリーズドライ法により保存することにより試料調製におけるFe化学種の変化はないと考えている. XANES測定はHASYLABにおいて行われ, Fe^{2+} は 7.1225 keV , Fe^{3+} は 7.135 keV で励起し, ビームサイズ $15\text{ }\mu\text{m}$, 蛍光モードでマッピングされた. WHOグレード ~ の試料について測定を行い, Fe^{2+}/Fe^{3+} の比率およびその量について試料の吸収効果などを考慮して検討した. グレードIからIVへと進むにつれて, Fe^{2+} と Fe^{3+} の量が減少していく傾向が見られたが, 特異な値を示す試料もあり従来の病理学的知見と矛盾する結果も見られた. しかしex vivoながらこれらの測定が可能であることは, 病理学的応用に向けて今後の進展に期待したい.

その他に, 脳脊髄液中の金属のスペシエーション¹²⁾と, ヨウ素発見から100年を記念したヨウ素分析法に関する総説¹³⁾が掲載されているが, いずれにおいてもX線分析法は感度的に物足りないと軽く触れられ

ている程度であった.

* Vol.682-683(1)は2010年12月掲載論文, Vol.683(2)-707は2011年1月~11月掲載論文

- 1) Hierarchical CuO nanochains: Synthesis and their electrocatalytic determination of nitrite—C.Xia, C.Xiaolan, W.Ning, G.Lin, **691**, 43-47.
[DOI:10.1016/j.aca.2011.02.037]
- 2) Imprinted sol-gel electrochemical sensor for the determination of benzylpenicillin based on $Fe_3O_4@SiO_2$ /multi-walled carbon nanotubes-chitosans nanocomposite film modified carbon electrode—Y.Hu, J.Li, Z.Zhang, H.Zhang, L.Luo, S.Yao, **698**, 61-68.
[DOI:10.1016/j.aca.2011.04.054]
- 3) An optical sensor based on H-acid/layered double hydroxide composite film for the selective detection of mercury ion—Z.Sun, L.Jin, S.Zhang, W.Shi, M.Pu, M.Wei, D.G.Evans, X.Duan, **702**, 95-101.
[DOI:10.1016/j.aca.2011.06.026]
- 4) In situ synthesis of thulium(III) hexacyanoferrate(II) nanoparticles and its application for glucose detection—Z.Meng, J.Zheng, Q.Sheng, X.Zheng, **689**, 47-51.
[DOI:10.1016/j.aca.2011.01.028]
- 5) Information-theoretical feature selection using data obtained by Scanning Electron Microscopy coupled with and Energy Dispersive X-ray spectrometer for the classification of glass traces—D.Ramos, G.Zadora, **705**, 207-217.
[DOI:10.1016/j.aca.2011.05.029]
- 6) Determination of low levels of cadmium ions by the under potential deposition on a self-assembled monolayer on gold electrode—T.Noyhouzer, D.Mandler, **684**, 1-7.
[DOI:10.1016/j.aca.2010.10.021]
- 7) A novel biosensing mechanism based on a poly(N-butyl benzimidazole)-modified gold electrode for the detection of hydrogen peroxide—M-Y.Hua, H-C.Chen, R-Y.Tsai, Y-C.Lin, L.Wang, **693**, 114-120.
[DOI:10.1016/j.aca.2011.03.020]
- 8) Multi-step surface functionalization of polyimide based evanescent wave photonic biosensors and application for

- DNA hybridization by Mach-Zehnder interferometer—E.Melnik, R.Bruck, R.Hainberger, M.Lämmerhofer, **699**, 206-215. [DOI:10.1016/j.aca.2011.05.017]
- 9) Surface plasmon resonance biosensor with high anti-fouling ability for the detection of cardiac marker troponin T—J.T.Liu, C.J.Chen, T.Ikoma, T.Yoshioka, J.S. Cross, S-J.Chang, J-Z.Tsai, J.Tanaka, **703**, 80-86. [DOI:10.1016/j.aca.2011.07.019]
- 10) Interpretation of analysis of variance models using principal component analysis to assess the effect of a maternal anticancer treatment on the mineralization of rat bones—I.Stanimirova, K.Michalik, Z.Drzazga, H.Trzeciak, P.D.Wentzell, B.Walczak, **689**, 1-7. [DOI:10.1016/j.aca.2011.01.008]
- 11) An integrated experimental and analytical approach to the chemical state imaging of iron in brain gliomas using X-ray absorption near edge structure spectroscopy—M. Szczerbowska-Boruchowska, M. Lankosz, M. Czyzycki, D. Adamek, **699**, 153-160. [DOI:10.1016/j.aca.2011.05.044]
- 12) Review on metal speciation analysis in cerebrospinal fluid—current methods and results: A review—B. Michalke, V. Nischwitz, **682**, 23-36. [DOI:10.1016/j.aca.2010.09.054]
- 13) Review of analytical methods for the quantification of iodine in complex matrices—C. P. Shelor, P. K. Dasgupta, **702**, 16-36. [DOI:10.1016/j.aca.2011.05.039]
- e-J. Surf. Sci. Nanotech.** (担当: 中野和彦)
e-J. Surf. Sci. Nanotech. 誌は, 金属材料や半導体・磁性材料を分析対象としているため, XRD, XPS, SEM-EDX, EXAFS, XANES などの分析手法を用いた構造解析を行った報告が多い。2011年のe-J. Surf. Sci. Nanotech. 誌は, 2010年に開催された原子分解能ホログラフィーワークショップのProceedingsが掲載されたこともあり, X線ホログラフィーの論文が多くなっている。以下で紹介する15報の論文のうち, 1)~6)の論文は, X線ホログラフィーに関する報告である。1)の論文は, 蛍光X線ホログラフィーに関する進歩総説であり, 蛍光X線ホログラフィーの理論及び応用事例について解説されている。7)の論文は, Siをドーブしたカーボンナノチューブ及びカーボンナノチューブ表面のSiの化学状態分析を硬X線光電子分光法により測定している。この報告では, 光電子の取り出し角を8°及び80°に変化させて検出することで, 表面から深部までのSiの化学状態分析に成功している。12)の論文では, 大気酸化されたMgナノ粒子の表層及び固着層内部の状態分析をXANES及びXPSにより分析するとともに, Mgナノ粒子の粒径と大気酸化の度合いとの関連性についても検討を行っている。なお, 本誌の全ての論文は, 下記のURLよりダウンロードが可能である。(<http://www.sssj.org/ejsnt/>)
- 1) Recent Advances in X-Ray Fluorescence Holography—K.Hayashi, **9**, 363-370. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.363]
- 2) Reconstruction Algorithm for Atomic Resolution Holography—T.Matsushita, F.Matsui, H.Daimon, K.Hayashi, **9**, 153-157. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.153]
- 3) Local Structure around Ge Atoms in IV-VI Ferromagnetic Semiconductor $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ by X-Ray Fluorescence Holography—N.Happo, Y.Takehara, M.Fujiwara, K.Tanaka, S.Senba, S.Hosokawa, K.Hayashi, W.Hu, M.Suzuki, H.Asada, **9**, 247-250. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.247]
- 4) Applications of X-ray Fluorescence Holography to Materials Sciences—S.Hosokawa, T.Ozaki, N.Happo, K.Hayashi, **9**, 265-272. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.265]
- 5) Three Dimensional Atomic Image of TlInSe_2 by X-ray Fluorescence Holography—K.Miura, S.Hosokawa, N.Happo, W.Hu, K.Hayashi, K.Walota, H.Ishii, M.Yoshimura, J.Jeyakanthan, N.Mamedov, **9**, 273-276. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.273]
- 6) Optimization of Incident Electron Energy for Internal-Detector Electron Holography with Monte Carlo Simulation—A.Uekusa, K.Hayashi, T.Matsuoka, S.Arai, **9**, 334-339. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.334]
- 7) Chemical State Analysis of Si-Doped CNT on SiC by

- Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy—J.Y.Son, M. Machida, H.Oji, Y.Watanabe, T.Maruyama, W.Norimatsu, M.Kusunoki, **9**, 54-57. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.54]
- 8) Valence Transition of YbInCu₄ Observed by Photoemission Spectroscopy—H.Sato, M.Taniguchi, K.Hiraoka, K.Kojima, **9**, 90-94. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.90]
- 9) Application of Upgraded X-ray Magnetic Diffraction Experimental System to 3d- and 4f-Electron Ferromagnets—K.Suzuki, M.Ito, N.Tsujii, T.Tadenuma, Y.Oba, A.Sato, R.Nagayasu, H.Adachi, H.Nakao, Y.Murakami, Y.Taniguchi, Y.Tokura, Y.Sakurai, Y.Önuki, **9**, 134-137. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.134]
- 10) Scanning Photoelectron Microscopy: a Powerful Technique for Probing Micro and Nano-Structures—M.K.Abyaneh, L.Gregoratti, M.Amati, M.Dalmiglio, M.Kiskinova, **9**, 158-162. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.158]
- 11) Development of Display-Type Ellipsoidal Mesh Analyzer—K.Goto, H.Matsuda, M.Hashimoto, H.Nojiri, C.Sakai, F.Matsui, H.Daimon, L.Tóth, T. Matsushita, **9**, 311-314. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.311]
- 12) Size Dependence of Air Oxidation for Mg Nanoparticle—S.Ogawa, S.Murakami, K.Shirai, K.Nakanishi, C.Tsukada, T.Ohta, S.Yagi, **9**, 315-321. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.315]
- 13) New Nanospectroscopy Tool with Synchrotron Radiation: NanoESCA@Elettra—C. Wiemann, M. Patt, I.P. Krug, N. B. Weber, M. Escher, M. Merkel, C.M. Schneider, **9**, 395-399. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.395]
- 14) Improvement of Ultra Soft X-ray Absorption Spectroscopy and Photoelectron Spectroscopy Beamline for Studies on Related Materials and Cathodes of Lithium Ion Batteries—H.Ishii, K.Nakanishi, I.Watanabe, T.Ohta, K.Kojima, **9**, 416-421. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.416]
- 15) The Spectroscopic Study on the Chemical State at Pd/Mg Interface—S.Murakami, S.Ogawa, K.Shirai, C.Tsukada, S.Yagi, K.Nakanishi, T.Ohta, **9**, 438-441. [DOI: 10.1380/ejsnt.2011.438]

IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing (担当：森 良弘)

対象期間内でX線分析に関する論文は、本年度は掲載されていなかった。

J. Anal. Atomic Spectrom. (担当：森 良弘)

対象期間内でX線分析に関する論文は総説3報と一般論文30報の計33報で、昨年の1.5倍以上に増加した。手法別ではXRF (TXRFを含む) が17報で最も多く、次いでXAFSが7報であった。またマイクロビームの利用が半数以上の18報にのぼった。分析対象物質で分類すると歴史および美術分野が24報と極端に多く、このことが上記のような手法の偏りを説明できる。全体的な傾向としてアプリケーション指向の報告が主流であり、新しい技術や手法開発に関する報告は少なかった。

アプリケーション指向の報告の中で興味深かったのは古代の陶磁器の μ -XRFおよびXANES分析に関する論文¹⁶⁾である。使用された手法自体は一般的なものだが、粘土や窯の違いのみならず粘土の前処理方法や窯の熱処理条件の差異を推定し、さらにこれを「Reverse engineering」と呼ぶことで読者の関心を引くよう工夫している。読んでもらうためには内容のみならずタイトルの言葉の選定も重要であることを再認識させられた。

手法に関する報告の中では共焦点蛍光X線顕微鏡に関する論文⁵⁾が目を引いた。ファインフォーカスX線管を利用するなどして、放射光に匹敵する深さ方向分解能 (13.7 μ m @ 11.44 keV) をラボで実現している。

* Vol.25は2010年12月掲載論文、Vol.26は2011年掲載論文

- 1) Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials—S.Carter, A.S.Fisher, P.S.Goodall, M.W.Hinds, S.Lancaster, S.Shore, **25**, 1808-1858. [DOI: 10.1039/C005533F]
- 2) Atomic spectrometry update-X-ray fluorescence spectrometry—M.West, A.T.Ellis, P.J.Potts, C.Streli, C.Vanhoof, D.Wegrzynek, P.Wobrauschek, **26**, 1919-1963. [DOI: 10.1039/C1JA90038B]

- 3) Atomic spectrometry update. Elemental speciation—C.F.Harrington, R.Clough, L.R.Drennan-Harris, S.J.Hill, J.F.Tyson, **26**, 1561-1595. [DOI: 10.1039/C1JA90030G]
- 4) Direct speciation analysis of inorganic elements in single cells using X-ray absorption spectroscopy—R.Ortega, **26**, 23-29. [DOI: 10.1039/C0JA00153H]
- 5) Development of a new confocal 3D-XRF instrument with an X-ray tube—K.Tsuji, K.Nakano, **26**, 305-309. [DOI: 10.1039/C0JA00138D]
- 6) Evaluation and calibration of a Field Portable X-Ray Fluorescence spectrometer for quantitative analysis of siliciclastic soils and sediments—T.C.Kenna, F.O.Nitsche, M.M.Herron, B.J.Mailloux, D.Peteet, S.Sritrairat, E.Sands, J.Baumgarten, **26**, 395-405. [DOI: 10.1039/C0JA00133C]
- 7) A routine procedure for the characterisation of polycapillary X-ray semi-lenses in parallelising mode with SEM/EDS—V.Rackwitz, M.Procop, S.Bjeoumikhova, U.Panne, V.-D.Hodoroaba, **26**, 499-504. [DOI: 10.1039/C0JA00135J]
- 8) Study of bioaccumulation kinetics of chromium(VI) in *Acinetobacter beijerinckii* type bacterium by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry—R.Fernández-Ruiz, M.Malki, **26**, 511-516. [DOI: 10.1039/C0JA00171F]
- 9) Speciation and fractionation of nickel in airborne particulate matter: comparison between selective leaching and XAS spectroscopy—K. Tirez, G. Silversmit, L. Vincze, K. Servaes, C. Vanhoof, M. Mertens, N. Bleux, P. Berghmans, **26**, 517-527. [DOI: 10.1039/C0JA00049C]
- 10) X-ray absorption spectroscopy study of the various forms of phosphorus in ancient iron samples—J.Monnier, D.Vantelon, S.Reguer, P.Dillmann, **26**, 885-891. [DOI: 10.1039/C0JA00247J]
- 11) Optimization of mobile scanning macro-XRF systems for the in situ investigation of historical paintings—M.Alfeld, K.Janssens, J.Dik, W.de Nolf, G. van der Snickt, **26**, 899-909. [DOI: 10.1039/C0JA00257G]
- 12) High energy X-ray powder diffraction for the imaging of (hidden) paintings—W. de Nolf, J.Dik, G. van der Snickt, A.Wallert, K.Janssens, **26**, 910-916. [DOI: 10.1039/C0JA00255K]
- 13) A study on gold and copper provenance for Romanian prehistoric objects using micro-SR XRF—B. Constantinescu, A.Vasilescu, M.Radtke, U.Reinholz, **26**, 917-921. [DOI: 10.1039/C0JA00215A]
- 14) Protrusions in a painting by Max Beckmann examined with confocal μ -XRF—W.Faubel, R.Simon, S.Heissler, F.Friedrich, P.G.Weidler, H.Becker, W.Schmidt, **26**, 942-948. [DOI: 10.1039/C0JA00178C]
- 15) The use of microscopic X-ray diffraction for the study of HgS and its degradation products corderoite (α -Hg₃S₂Cl₂), kenh suite (γ -Hg₃S₂Cl₂) and calomel (Hg₂Cl₂) in historical paintings—M.Radepont, W. de Nolf, K.Janssens, G. van der Snickt, Y.Coquinot, L.Klaassen, M.Cotte, **26**, 959-968. [DOI: 10.1039/C0JA00260G]
- 16) Reverse engineering the ancient ceramic technology based on X-ray fluorescence spectromicroscopy—P.Sciau, Y.Leon, P.Goudeau, S.C.Fakra, S.Webb, A.Mehta, **26**, 969-976. [DOI: 10.1039/C0JA00212G]
- 17) Multi-technique characterization of ancient findings from Gela (Sicily, Italy)—E.Aquila, G.Barone, V.Crupi, F.Longo, D.Majolino, P.Mazzoleni, V.Venuti, **26**, 977-983. [DOI: 10.1039/C0JA00245C]
- 18) Further metallurgical analyses on silver coins of Trajan (AD 98-117) —M.Rodrigues, F.Cappa, M.Schreiner, P.Ferloni, M.Radtke, U.Reinholz, B.Woytek, M.Alam, **26**, 984-991. [DOI: 10.1039/C0JA00252F]
- 19) Combined neutron and synchrotron X-ray microprobe analysis: attempt to disclose 3600 years-old secrets of a unique bronze age metal artifact—D.Grolimund, D.Berger, S.Bolliger Schreyer, C.N.Borca, S.Hartmann, F.Müller, J.Hovind, K.Hunger, E.H.Lehmann, P.Vontobel, H.A.O.Wang, **26**, 1012-1023. [DOI: 10.1039/C0JA00262C]
- 20) Integrated X-ray and neutron-based analysis of bronze artefacts from the Ligurian settlement of Guardamonte-Monte Vallassa—R.Cattaneo, C.C.Trerè, L.Mordeglia,

- G.Gorini, E.P.Cippo, L.Bartoli, W.Kockelmann, A.Scherillo, **26**, 1024-1029. [DOI: 10.1039/C0JA00259C]
- 21) Synthesizing lead antimonate in ancient and modern opaque glass—S.Lahlil, M.Cotte, I.Biron, J.Szlachetko, N.Menguy, J.Susini, **26**, 1040-1050. [DOI: 10.1039/C0JA00251H]
- 22) Coupling a wavelength dispersive spectrometer with a synchrotron-based X-ray microscope: A winning combination for micro-X-ray fluorescence and micro-XANES analyses of complex artistic materials—M.Cotte, J.Szlachetko, S.Lahlil, M.Salomé, V.A.Solé, I.Biron, J.Susini, **26**, 1051-1059. [DOI: 10.1039/C0JA00217H]
- 23) Comparison between TOF-ND and XRD quantitative phase analysis of ancient potteries—G.Barone, L.Bartoli, C.M.Belfiore, V.Crupi, F.Longo, D.Majolino, P.Mazzoleni, V.Venuti, **26**, 1060-1067. [DOI: 10.1039/C0JA00224K]
- 24) Improved radiographic methods for the investigation of paintings using laboratory and synchrotron X-ray sources—O.Schalm, A.Cabal, P.van Espen, N.Laquière, P.Storme, **26**, 1068-1077. [DOI: 10.1039/C0JA00242A]
- 25) First examination of slag inclusions in medieval armours by confocal SR- μ -XRF and LA-ICP-MS—S.Leroy, R.Simon, L.Bertrand, A.Williams, E.Foy, P.Dillmann, **26**, 1078-1087. [DOI: 10.1039/C0JA00261E]
- 26) SRXRF-measurements at non-planar objects: automatic determination of the angle of incidence of the exciting X-ray—C.Grunewald, M.Radtke, U.Reinholz, G.Buzanich, H.Riesemeier, **26**, 1088-1089. [DOI: 10.1039/C0JA00237B]
- 27) The darkening of zinc yellow: XANES speciation of chromium in artist's paints after light and chemical exposures—L.Zanella, F.Casadio, K.A.Gray, R.Warta, Q.Ma, J.-F.Gaillard, **26**, 1090-1097. [DOI: 10.1039/C0JA00151A]
- 28) Reduction of surface effects and relief reconstruction in X-ray fluorescence microanalysis of metallic objects—T.Trojek, **26**, 1253-1257. [DOI: 10.1039/C0JA00187B]
- 29) Co speciation in blue decorations of blue-and-white porcelains from Jingdezhen kiln by using XAFS spectroscopy—L.Wang, C.Wang, **26**, 1796-1801. [DOI: 10.1039/C0JA00240B]
- 30) Synchrotron radiation and laboratory micro X-ray computed tomography—useful tools for the material identification of prehistoric objects made of ivory, bone or antler— I.Reiche, K.Müller, A.Staude, J.Goebbels, H.Riesemeier, **26**, 1802-1812. [DOI: 10.1039/C0JA00246A]
- 31) Methodological artefacts in the XANES analysis of hexa-coordinated pentavalent arsenic—I.Koch, M.Moriarty, J.Sui, K.J.Reimer, **26**, 1897-1899. [DOI: 10.1039/C1JA10130G]
- 32) Liquid-phase microextraction as an attractive tool for multielement trace analysis in combination with X-ray fluorescence spectrometry: an example of simultaneous determination of Fe, Co, Zn, Ga, Se and Pb in water samples—R.Sitko, K.Kocot, B.Zawisza, B.Feist, K.Pytlakowska, **26**, 1979-1985. [DOI: 10.1039/C1JA10143A]
- 33) Pushing the limits for fast spatially resolved elemental distribution patterns—A.Kühn, O.Scharf, I.Ordavo, H.Riesemeier, U.Reinholz, M.Radtke, A.Berger, M.Ostermann, U.Panne, **26**, 1986-1989. [DOI: 10.1039/C1JA10069F]

J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (担当：原田雅章)

X線に関連する文献の内訳は、XPS¹⁻²⁾が約半分、XAS³⁻⁴⁾、XES⁵⁾、XAFS⁶⁻⁷⁾を含めると全体の8割強を占める⁸⁻⁹⁾。この傾向は例年通りである。Vol.183は1981年ノーベル物理学賞受賞者 Kai Siegbahn 教授の追悼号で、自由分子の内殻電子分光¹⁰⁾、原子間クーロン脱励起 ICD¹¹⁾、自由分子の反跳効果¹²⁾、XPS¹³⁻¹⁴⁾などの総説が掲載されている。また Vol.184(3-6)は VUVX2010 (37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Radiation Physics, Vancouver, July 11 to 16) のプロシーディングス号である。本会議は、これまで長年にわたり歴史を積み重ねてきた X 線と VUV の二つの会議 International Conference on X-ray and Inner-shell Processes, International Conference on Vacuum

Ultraviolet Radiation Physics が初めて一緒に開催された国際会議で、29カ国455名の参加者がカナダのブリティッシュコロンビア大学に集まった。

文献15): 病院などで使用されている通常のX線源を用い、撮影対象を通過したX線の位相の違いから画像の濃淡(コントラスト)を生成する方法として、タルボ・ロー干涉計を用いる方法が注目されている。これは3つの透過型グレーティングにより生成されるモアレ縞が、X線が対象物により屈折されることにより変化するのを利用する方法で、X線をあまり吸収しないような物に対して有効である。40 kVのW管球、PILATUS 100Kピクセル検出器をモデルとして数値シミュレーションすることにより、光源の多色性やグレーティング間距離によってモアレ縞のコントラストは余り影響を受けないことが分かった。この特徴は、タルボ・ロー干涉計が通常のX線管球と相性が良く、吸収の小さな生体への応用に好都合であることを示している。

文献16): 水中に分散させたナノ粒子をマイクロジェット法により初めてXPS測定した。ナノ粒子は平均粒径70 μmのSiO₂で、内部に蛍光色素フルオレセインを含み、表面はカルボキシル基を有するアルキル鎖で修飾してある。粒子の濃度は約15 nM(Si元素濃度としては70 mM)であり、通常のXPS測定(0.1 ~ 10 M)に比べて極めて低濃度である。この粒子をMAX-Lab.(Sweden)で測定したところ、Si 2pピークおよびC 1sピーク3本を確認することができた。スペクトルを詳細に検討した結果、C 1sの信号は粒子の表面、界面、バルクからの信号を含んでおり、また強度から考えて粒子はマイクロジェットの液滴表面に強く偏析していると考えられる。ナノ微粒子の局所電子構造を液中環境下で評価できれば、XPS測定の利用価値が格段に高まると期待される。

文献17): 有機気体分子のNEXAFS測定は通常分子ビームを使って行われるが、大量の試料を必要とすること、S/N比が悪いなどの欠点があった。そこで、密閉式ガスセル(5 cm φ×25 cm長のステンレス製、窓材は0.15 - 0.2 μm厚のAl foil)を用いて、抵抗

加熱(650 Kまで加熱可)により試料(500 - 600 amu)を昇華させる方法を試みた。ガス圧は10⁻³ - 10⁻² mbarで、ビームライン(BESSYのアンジュレーター)の超高真空(UHV)とは差動排気されている。光学吸収長を長く取れるので、短時間で高いS/N比のスペクトルを得ることができた。注意点としては、窓材でのコンタミネーションがあげられる。

文献18): 硬X線励起XPS測定により明らかとなってきた固体における光電子の反跳効果から、積極的に分光学的情報を得ようという研究である。原子番号の離れた元素からなる化合物結晶においては、反跳効果は軽元素に強く現れると期待できる。TiN結晶のスペクトルについてシミュレーションした結果から、ブロッホ軌道からのXPSスペクトルは電子のバンド構造と元素の質量の情報を含んでいるので、反跳効果から両元素のpDOS(部分状態密度)に関する情報が得られる可能性があることが示唆された。

* Vol.182(3)は2010年12月掲載論文, Vol.183-184は2011年掲載論文。

- 1) Photoelectron–Auger electron coincidence spectroscopy of free molecules: New experiments—V.Ulrich, S.Barth, T.Lischke, S.Joshi, T.Arion, M.Mucke, M.Förstel, A.M.Bradshaw, U.Hergenbahn, **183**, 70-79.
[DOI:10.1016/j.elspec.2010.03.001]
- 2) X-ray photoelectron study of the valence state of iron in iron-containing single-crystal (BiFeO₃, PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃), and ceramic (BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃) multiferroics—A.T.Kozakov, A.G.Kochur, K.A.Googlev, A.V.Nikolsky, I.P.Raevski, V.G.Smotrakov, V.V.Yeremkin, **184**, 16-23.
[DOI:10.1016/j.elspec.2010.10.004]
- 3) Probing the conduction band edge of transition metal oxides by X-ray absorption spectroscopy—A.Sandell, B.Sanyal, L.E.Walle, P.Uvdal, A.Borg, **183**, 107-113.
[DOI:10.1016/j.elspec.2010.05.004]
- 4) X-ray absorption spectroscopy of mass-selected transition metal clusters using a cyclotron ion trap: An experimental setup for measuring XMCD spectra of free clusters—S.Peredkov, A.Savci, S.Peters, M.Neeb, W.Eberhardt,

- H.Kampschulte, J.Meyer, M.Tombers, B.Hofferberth, F.Menges, G.Niedner-Schatteburg, **184**, 113-118. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.12.031]
- 5) Tetragonal-cubic phase transition in BaTiO₃ probed by resonant X-ray emission spectroscopy—Y.Isohama, N.Nakajima, H.Maruyama, Y.Teزuka, T.Iwazumi, **184**, 207-209. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.12.023]
- 6) Identification of minority compounds in natural ilmenites by X-ray absorption spectroscopy—M.T.Klepka, K.Lawniczak-Jablonska, A.Wolska, M.Jablonski, **182**, 85-89. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.09.006]
- 7) Polarized XAFS study of Mg K-edge for MgB₂ on ZnO—T.Miyanaga, T.Kanno, Y.Fujine, J.Araaki, M.Yoshizawa, **184**, 254-256. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.10.008]
- 8) A soft X-ray approach to electron-phonon interactions beyond the Born-Oppenheimer approximation—M.Beye, A.Föhlisch, **184**, 313-317. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.12.032]
- 9) Pinching capillary discharge as a water window radiation source—P.Vrba, S.V.Zakharov, A.Jancarek, M.Vrbova, M.Nevrkla, P.Kolar, **184**, 335-337. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.12.013]
- 10) Core-level spectroscopy and dynamics of free molecules—R.Feifel, M.N.Piancastelli, **183**, 10-28. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.04.011]
- 11) Interatomic electronic decay processes in singly and multiply ionized clusters—V.Averbukh, Ph.V.Demekhin, P.Kolorenč, S.Scheit, S.D.Stoychev, A.I.Kuleff, Y.-C.Chiang, K.Gokhberg, S.Kopelke, N.Sisourat, L.S.Cederbaum, **183**, 36-47. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.03.003]
- 12) Recoil effects in molecular photoemission—E.Kukk, T.D.Thomas, K.Ueda, **183**, 53-58. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.03.006]
- 13) Understanding interface properties from high kinetic energy photoelectron spectroscopy and first principles theory—S.Granroth, W.Olovsson, E.Holmström, R.Knut, M.Gorgoi, S.Svensson, O.Karis, **183**, 80-93. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.08.004]
- 14) Ultra-fast charge transfer in organic electronic materials and at hybrid interfaces studied using the core-hole clock technique—R.Friedlein, S.Braun, M.P.de Jong, W.Osikowicz, M.Fahlman, W.R.Salaneck, **183**, 101-106. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.11.001]
- 15) Grating-based X-ray phase contrast imaging using polychromatic laboratory sources—Z.Wang, K.Gao, P.Zhu, Q.Yuan, W.Huang, K.Zhang, Y.Hong, X.Ge, Z.Wu, **184**, 342-345. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.12.009]
- 16) Functionalized nanoparticles in aqueous surroundings probed by X-ray photoelectron spectroscopy—J.Söderström, N.Ottosson, W.Pokapanich, G.Öhrwall, O.Björneholm, **184**, 375-378. [DOI:10.1016/j.elspec.2011.02.006]
- 17) New set-up for high-quality soft-X-ray absorption spectroscopy of large organic molecules in the gas phase—F.Holch, D.Hübner, R.Fink, A.Schöl, E.Umbach, **184**, 452-456. [DOI:10.1016/j.elspec.2011.05.006]
- 18) Site-specific recoil effect in hard X-ray photoelectron spectroscopy of the valence band of compound crystals—Y.Kayanuma, I.Fukahori, S.Tanaka, Y.Takata, **184**, 468-471. [DOI:10.1016/j.elspec.2011.06.002]

J. Synchrotron Rad. (担当：江場宏美)

本誌は年6回、奇数月の発行であり、2011年はVol.18のPart.1～6が刊行された。Part 1は2010年5月に開催された“3rd International Symposium on Diffraction Structural Biology (ISDSB2010)”の論文集であり、この号の掲載論文はほぼすべてが、高分子やタンパク結晶の構造解析に関するものになっている。分析手法としては大部分がXRD法であり、SAXSやトモグラフィーなども一部利用されていた。Part 3には、“Sixth International Workshop on X-ray Radiation Damage to Biological Crystalline Samples”(2010年3月開催)の論文が含まれており、やはり高分子やタンパク結晶のX線結晶解析をテーマとし、それらの照射損傷に絞った内容である。Part 3ではこれらの論文に加えて通常の論文

も掲載されており、他の号よりもページが多くなった。本誌を、年間を通して眺めれば、一部、リソグラフィや照射治療などの論文もあるが、ほぼすべてがX線分析に係るものである。その内訳は、全体の約3分の1が放射光施設やビームラインの技術、光学系や検出器の開発に関するものであった。また、XAFSやXRDなどの新しい分析理論や手法、装置の開発・改良に関するものが同じく3分の1、残りの3分の1が生体系や無機材料系など具体的な試料の分析結果についての論文であった。(ただしこの内訳にはPart 3の照射損傷の論文集は含めていない。)1つめの装置技術については、その半分が分光や集光などの光学素子についてであった。2つめの分析手法はXAS、XRD、XPS、ラジオグラフィ、トモグラフィなど各種含まれていたが、それらの中ではXAS、XAFSの件数が突出していた。一方3つめの分析利用ではXAFS、XRDの利用が中心となっており、Part 1の論文集があったためにXRDの件数が多い。なお、XRF分析に関する研究報告は案外少なく、分析法として利用している場合も他の分析法と相補的に用いている例がほとんどであった。以上の中で、本誌担当者が興味をもった文献を以下に紹介する。まず光学系技術として、いずれも分光結晶についてのものであるが、2)は非対称反射のチャンネルカット(モノリシック)結晶において、チャンネルを放物面状にしたモノクロ・コリメータを作ったというものである。このようなシリコン結晶を2つ組み合わせてビーム形状などを評価したところ、理論計算とよく合ったという4)は高分解能の6結晶モノクロメータ(2結晶ペア×3)をデザインした。高効率を維持しつつ、一例として24 keVで1 meVのバンド幅を実現した7)では素材を変えて、サファイア結晶の後方散乱を用いた分光。結晶中で欠陥の少ない部分を選び、その微小領域に限定してX線を照射することで、高効率を維持しつつ、硬X線領域(20~40 keV)で1 meV程度の分解能を達成した。また検出器に関するものでは、8)は単一光子計数型のマイクロストリップ検出器を放射光に利用する上で、いわゆる定計数測定(XRDにおいてFC法な

どと呼ばれ、信号強度が閾値まで到達する時間を測定する)を採用することで、感度やダイナミックレンジを維持しつつ、計数率が向上できたというものである。次に、分析手法や分析装置の開発に関するものとして、1)は、高圧力下の気液反応界面を観察したいという動機で、X線反射率測定用の高圧セルを開発。100 barまでの圧力下において70 keVの高エネルギーX線による測定を行い、 10^{-8} を超えるところまでの反射率の測定に成功。5)も高圧環境での実験についてのもので、XAFS測定についてである。外部摂動としてdDAC(Dynamic Diamond Anvil Cell)を用いて周期的な圧力を発生させ、差分EXAFS(変調EXAFS)を取得した。通常EXAFSと比べて1桁高い精度で原子変位量を測定できたとしている。一方、6)は硬X線透過型顕微鏡においてXANESを取得したもので、不均一試料における試料の形状と化学状態分布の観察を、高分解能(数十nm)かつ広範囲(μm スケール)で実現した従来の電子顕微鏡技術は高分解能で化学分析も可能であるものの、試料全体の広域な情報の把握は困難であるのに対し、このようなXANES顕微鏡を用いれば、電池材料ほかさまざまな物質や現象の解析に利用できると期待される。3)は立体的なX線撮像を動的に取得するもの。幅広のX線ビームを2つに分割し、一方の方向を変えて両者を試料位置で交差させ、異なる角度の2次元透過像を同時に撮ることで実現した。画質としては従来の3次元トモグラフィより格段に劣るが、動的観察のインパクトは大きい。なお本誌では2011年より、オンライン版の各号のページに、各論文の代表的Figureのサムネイルがグラフィカルアブストラクト風に掲載されるようになった。

- 1) A large-volume gas cell for high-energy X-ray reflectivity investigations of interfaces under pressure—F. Venturini, S. Schöder, W. F. Kuhs, V. Honkimäki, L. Melesi, H. Reichert, H. Schober, F. Thomas, **18**, 251-256. [DOI:10.1107/S0909049510052106]
- 2) X-ray collimation by crystals with precise parabolic holes based on diffractive-refractive optics—P. Oberta, P. Mikulík, M. Kittler, J. Hrdý, **18**, 522-526.

- [DOI:10.1107/S0909049511009083]
- 3) Development of an X-ray real-time stereo imaging technique using synchrotron radiation—M.Hoshino, K.Uesugi, J.Pearson, T.Sonobe, M.Shirai, N.Yagi, **18**, 569-574. [DOI:10.1107/S0909049511017547]
- 4) Six-reflection meV-monochromator for synchrotron radiation—T.S.Toellner, A.Alatas, A.H.Said, **18**, 605-611. [DOI:10.1107/S0909049511017535]
- 5) The measurement of differential EXAFS modulated by high pressure—S.Chu, L.Zheng, Y.Zhou, A.Zhou, J.Zhang, R.Che, J.Liu, T.Hu, **18**, 728-732. [DOI:10.1107/S0909049511023442]
- 6) Three-dimensional imaging of chemical phase transformations at the nanoscale with full-field transmission X-ray microscopy—F.Meirer, J.Cabana, Y.Liu, A.Mehta, J.C.Andrews, P.Pianetta, **18**, 773-781. [DOI:10.1107/S0909049511019364]
- 7) Milli-electronvolt monochromatization of hard X-rays with a sapphire backscattering monochromator—I.Sergueev, H.-C.Wille, R.P.Hermann, D.Bessas, Y.V.Shvyd'ko, M.Zajac, R.Rüffer, **18**, 802-810. [DOI:10.1107/S090904951102485X]
- 8) Time-over-threshold readout to enhance the high flux capabilities of single-photon-counting detectors—A.Bergamaschi, R.Dinapoli, D.Greiffenberg, B.Henrich, I.Johnson, A.Mozzanica, V.Radici, B.Schmitt, X.Shia, L.Stoppania, **18**, 923-929. [DOI:10.1107/S0909049511034480]

Phys. Rev. A (担当: 篠田弘造)

Physical Review A 誌では, X線関連の論文は42報掲載された。そのうち, X線レーザーに関連するものが16報と多い。特にHHG (high-order harmonic generation) に関連するものは, Arおよび N_2 ¹⁾, He²⁾などをはじめ, プラズマブルーム中のカーボンナノチューブ³⁾などを扱った6報が掲載された。また, 直交偏光した二色レーザーを用いたHHGによる波長可変, ナローバンド, そしてコヒーレントな極紫外光・

X線発生に関する理論的なデモンストレーションを行った論文⁴⁾もあった。またXFELを用いた分析例として, 通常の放射光に対して数桁大きな電磁場強度が得られるXFELを照射された原子の共鳴Auger崩壊について理論的に考察したもの⁵⁾が報告されている。6報を数えたemission関連の研究では, $K\alpha$ のサテライト⁶⁾およびハイパーサテライト⁷⁾に関するもの, 金属Pdの電子誘起 L_3M 二重イオン化断面積を, $L\alpha$ 線の高分解能測定により研究したもの⁸⁾などがあった。reference-free XRF定量分析の可能性を示す興味深い研究として, Feメタルの L 殻軟X線発光分光測定から, この L 発光が入射X線の偏光状態によらず実験誤差の範囲内で双極子近似と良い一致を示すことが見出されたとする報告⁹⁾があった。

そのほか, 17.5 keVの電子線をAgターゲットに照射したときの制動放射強度の角度依存性を調べたもの¹⁰⁾, 電子間相互作用が放射されるX線の偏光に及ぼす影響に関する理論的研究¹¹⁾などがあった。

最後に, Phys. Rev. A 誌としては珍しい, 材料分析に関する論文¹²⁾を紹介する。自動車の耐食めっきにおいて純Znよりもこれに遷移金属を合金化させた場合のほうが高い耐食性を示すことに注目し, ZnCo合金を対象として合金化効果を $K\beta/K\alpha$ 比の測定および K 特性線プロファイル解析から調査したものである。
*Vol.82 issue 6は2010年12月掲載論文, Vol.83は2011年掲載論文

- 1) Medium propagation effects in high-order harmonic generation of Ar and N_2 —C. Jin, A.-T. Le, C. D. Lin, **83**, 023411. [DOI: 10.1103/PhysRevA.83.023411]
- 2) Evidence of the $2s2p(^1P)$ doubly excited state in the harmonic generation spectrum of helium—J. M. N. Djiokep, A. F. Starace, **84**, 013404. [DOI: 10.1103/PhysRevA.84.013404]
- 3) High-order harmonic generation in carbon-nanotube-containing plasma plumes—R. A. Ganeev, P. A. Naik, H. Singhal, J. A. Chakera, M. Kumar, M. P. Joshi, A. K. Srivastava, P. D. Gupta, **83**, 013820. [DOI: 10.1103/PhysRevA.83.013820]

の論文では、Crをドーピングした V_2O_3 に対して、表面敏感な異なる photon エネルギーでの軟 X 線 PES スペクトルからバルク領域に対応するスペクトルを抽出し、硬 X 線 PES スペクトルと比較しながら相変態を解析、議論するもの²⁾、典型的な原子価遷移化合物である YbInCu₄ に対して、Cu 2p 状態の低温における温度依存性の議論に、Cu L 端 XAS を組み合わせた分析を適用するもの³⁾があった。

磁性材料を扱う論文は112報あったが、そこでX線回折を用いる場合には中性子線回折と組合せて、X線回折は格子定数等結晶構造パラメータ導出目的の補助的利用となっている。また磁性材料に対しては、L吸収端におけるXAS(特にXANES)およびXMCDを適用するケースが目立つ。

構造、相変態を扱う論文(90報)では、X線回折実験のほとんどが放射光を利用したものとなっていた。分光はX線吸収分光がほとんどであるが、X線回折と組み合わせる適用が多い。非晶質やガラス、液体試料の構造解析にはX線回折(X線弾性散乱)測定をもとにしたRDF(radial distribution function)、PDF(pair distribution function)解析が利用され、MD(molecular dynamics)やRMC(reverse Monte-Carlo)シミュレーションによる計算と組み合わせで議論されるのが典型的であり、その場合は10-30 keV程度の高エネルギーX線を用いる場合が多いが、Cu-Zr合金融体に対して129 keV(波長0.0958 Å)という極端な高エネルギーX線を用いて透過モード測定した例⁴⁾があった。測定範囲は $0.8 < q < 14 \text{ \AA}^{-1}$ と、それほど高波数までカバーしているわけではない。もっとhigh-qまでのデータが得られれば、このような超高エネルギーX線を用いるメリットがより明確にデモンストレーションできると思うのであるが、測定散乱角の範囲を広く取り難い透過配置を考慮してのことかもしれない。

電子状態分析関連(85報)では圧倒的にXAS(XANES)およびX線光電子分光の適用例が多く、表面関連の論文(84報)では、X線回折、XASおよびXPSを組み合わせて適用するケースが多かった。XRR(X-ray reflectivity)の適用例は意外に少なく(9

報)、また試料表面粗さなど補助的な情報を得るために用いられる場合がほとんどである。

高酸素分圧環境下における光電子分光分析を利用したPd(100)表面およびPdナノ粒子表面の酸化を詳細に調べた報告があった⁵⁾。詳細な酸化物構造モデルをもとにした密度汎関数理論に基づく計算結果による光電子分光実験結果の比較、そしてその酸素分圧依存変化や表面からの検出深さに対する入射X線エネルギー依存性に関する精度良い光電子分光スペクトル測定が組み合わされている。

光電子分光の特殊な応用例として、検出深さの大きい硬X線の利用と併せて多層膜の積層周期に対するBragg角で入射したX線が各層での反射X線との干渉により生じる定在波を利用する試みが報告されている⁶⁾。本報では、周期約40 Åの多層膜基板上に、くさび形のFe層、さらにその上にMgO層を作製して、2および4 keVの硬X線を用いた定在波利用光電子分光を実施し、MgO/Fe界面に生成するFeO層の評価を行っている。

最後に、フェムト秒パルスレーザーと銅ナノロッドアレイをデザインしたターゲットの組合せによるテーブルトップパルスX線源の可能性を示した論文⁷⁾を紹介する。ここでは、銅ナノロッドアレイを利用することにより、波長800 nmのパルスレーザーで励起したときに銅板ターゲットと比較して43倍の150-300 keVにおける制動放射X線強度を得た。具体的に想定された応用は示していないが、コンパクトなパルスX線源が実現すれば、短時間での構造変化を評価するなどの応用が期待できる。本論文では150-300 keVという比較的高エネルギーの硬X線が測定範囲となっているが、数十keV程度の硬X線についてはどうか、またパルス幅とパルス間隔の許容範囲については、それぞれ励起レーザーのスペックとターゲット材料の熱物性などで規定されるのであろうが、今後の進展が期待される。

1) Mn incorporation into the GaAs lattice investigated by hard x-ray photoelectron spectroscopy and diffraction— I. Bartoš, I. Piš, M. Kobata, K. Kobayashi, M. Cukr, P. Jiříček, T. Sugiyama, E. Ikenaga, **83**, 235327.

[DOI: 10.1103/PhysRevB.83.235327]

2) Evidence for the constancy of U in the Mott transition of V_2O_3 —H. Fujiwara, A. Sekiyama, S.-K. Mo, J. W. Allen, J. Yamaguchi, G. Funabashi, S. Imada, P. Metcalf, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Suga, **84**, 075117. [DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075117]

3) Conduction-band electronic states of $YbInCu_4$ studied by photoemission and soft x-ray absorption spectroscopies—Y. Utsumi, H. Sato, H. Kurihara, H. Maso, K. Hiraoka, K. Kojima, K. Tobimatsu, T. Ohkochi, S. Fujimori, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Mimura, S. Ueda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Oguchi, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, **84**, 115143.

[DOI: 10.1103/PhysRevB.84.115143]

4) Rapid chemical and topological ordering in supercooled liquid $Cu_{46}Zr_{54}$ —V. Wessels, A. K. Gangopadhyay, K. K. Sahu, R. W. Hyers, S. M. Canepari, J. R. Rogers, M. J. Kramer, A. I. Goldman, D. Robinson, J. W. Lee, J. R. Morris, K. F. Kelton, **83**, 094116.

[DOI: 10.1103/PhysRevB.83.094116]

5) Oxidation and reduction of Pd(100) and aerosol-deposited Pd nanoparticles—R. Westerström, M. E. Messing, S. Blomberg, A. Hellman, H. Grönbeck, J. Gustafson, N. M. Martin, O. Balmes, R. van Rijn, J. N. Andersen, K. Deppert, H. Bluhm, Z. Liu, M. E. Grass, M. Hävecker, E. Lundgren, **83**, 115440.

[DOI: 10.1103/PhysRevB.83.115440]

6) Hard x-ray photoemission using standing-wave excitation applied to the MgO/Fe interface—S. Döring, F. Schönbohm, U. Berges, R. Schreiber, D. E. Bürgler, C. M. Schneider, M. Gorgoi, F. Schäfers, C. Papp, B. Balke, C. S. Fadley, C. Westphal, **83**, 16, 165444.

[DOI: 10.1103/PhysRevB.83.165444]

7) Highly enhanced hard x-ray emission from oriented metal nanorod arrays excited by intense femtosecond laser pulses—A. Mondal, I. Chakraborty, S. Ahmad, D. Carvalho, P. Singh, A. D. Lad, V. Narayanan, P. Ayyub, G. R. Kumar, **83**, 035408.

[DOI: 10.1103/PhysRevB.83.035408]

Phys. Rev. Lett. (担当: 江場宏美)

本誌は速報の週刊誌として、物理学全般の基礎的な研究を対象としているが、X線分析に多少なりとも関係する論文がこの一年間で130報程度掲載された。それらのうちのざっと4分の3は、物質の構造や物性、状態変化などの解明にX線分析を活用した結果の報告であり、残り4分の1が新しいX線分析法の開発や、X線分析に関係する理論・現象、X線光源・光学素子の開発に関するものであった。X線分析法の種類としては、RIXSやコヒーレントXRDなど、散乱・回折現象によるものが目立った。以下に、今後のX線分析に影響を与えそうな観測結果や新しい装置・技術、また参考になりそうな分析結果を報告した文献を紹介する。まず光源系として、1)、3)、5)はレーザー励起X線源についてのものであり、1)は銅箔にレーザー照射した際のホットエレクトロン生成効率を $K\alpha$ 線強度を測定することにより調べ、効率がレーザーのパルス幅(ピコ秒オーダー)とは無関係であることを示した。3)は、従来のものよりスケールアップした空洞を用い、レーザー照射によって高エネルギー密度の軟X線に効率~90%で変換することができた。5)は2枚のターゲット箔を設けて、1枚目の箔にレーザー照射して高エネルギー電子を発生させ、2枚目の箔でX線を発生させることにより高エネルギーの単色 $K\alpha$ 線の発生効率を10倍以上に増加できることをシミュレーションした。これらのほかに光源・光学系の文献として、2)は2次元構造をもつ格子干渉計をデザインし、位相コントラストイメージングに適用したという報告である。次に新しい分析方法の報告として、7)は従来の光電子ホログラフィーの過程を逆にしたような、原子分解能ホログラフィーに関するもので、今後の発展を期待したい。これは試料に電子線を照射し、その干渉強度によって原子から発生する特性X線強度が変化することを利用する。SEMの電子銃と試料の傾斜・回転ステージを利用し、Ge半導体検出器でX線を検出することで、結晶構造の再生に成功した。

ほかに原子の電子状態とスペクトルとの関係を論じた興味深い文献も多い。8)は、 $K^{\alpha}_{1,2}(K^2 - K^1L_{3,2}^{-1})$ ハイパーサテライト線の線幅の広がりを、開殻の価電子配置の多様性や、K殻の二重励起にともなうシェイク過程としての外殻のイオン化によって理論的に説明できることを示した。9)はヘテロエピタキシャル成長させた超薄膜について、不整合歪によって生じるd軌道の縮退準位の分裂や、電子状態や結合様式の変化をXASやX線線二色性により観察した。11)は共鳴逆光電子分光とX線蛍光分光を用いて、酸化ウランの電子構造を観察した。ウラン原子の非占有軌道の電子状態密度について、5f, 6d軌道の寄与を分析し、それらの成分を分離して観察できた。4)と12)は電子状態の変化をXANESの非常に明瞭な形状変化としてとらえている。4)は、 ~ 10000 Kという高温での固体とプラズマ状態との間にある銅箔(warm dense matter)の時分割L端XANESである。銅箔にレーザー光を照射し、X線の透過光を分光してストリークカメラを用いて2 psきざみで観察した。このような特殊条件下の測定対象は、いわゆる材料分析などには直接役に立つものではないが、室温の銅のスペクトルと比較しての形状の大きな変形(レーザー照射後の経過時間とともに元に戻る)には目を引きつけられる。12)は、テーブルトップレーザーを用いて、試料をレーザー加熱すると同時に、途中で分岐させたレーザーをホルミウムターゲットに照射してX線を発生させ、このX線の試料透過光を分光してAl K端XANESスペクトルを取得した。レーザー照射の遅延時間を調節することで、 ~ 3 psの時分割測を行った。アルミ箔の固体・液体・気体への転移に伴う原子レベル構造と電子状態密度の変化として、スペクトル形状のドラスティックな変化を観察することに成功した。この研究は原子レベルの動的变化を見事にとらえたというだけでなく、コンパクトなレーザーを用いてリアルタイムのXANES測定を実現したという点で、注目に値する。最後に、興味深い分析結果が報告された文献を紹介する。6)はポリマー粒子に放射光の集光X線を照射し、X線透過型顕微鏡でその場観察することで粒子の融合が起こること

を確認した。この現象は熱的過程によるものではなく、X線による光化学的な低分子化によりガラス転移点が低下して表面張力と粘性が低下したためと説明した。10)は電界効果トランジスタの金属膜の下に埋もれた有機薄膜の分子配向や電子状態について、蛍光収量XAS法による炭素K端スペクトルを測定し、バイアスをかけたときの変化を観察することに成功。さまざまな実際のデバイスの動作時の電子状態の観察に使えらしている。

* Vol.105は2010年12月掲載論文、Vol.106、107は2011年掲載論文

- 1) Scaling hot-electron generation to high-power, kilojoule-class laser-solid interactions—P.M.Nilson, A.A.Solodov, J.F.Myatt, W.Theobald, P.A.Jaanimagi, L.Gao, C.Stoeckl, R.S.Craxton, J.A.Deletréz, B.Yaakobi, J.D.Zuegel, B.E.Kruschwitz, C.Dorrer, J.H.Kelly, K.U.Akli, P.K.Patel, A.J.Mackinnon, R.Betti, T.C.Sangster, D.D.Meyerhofer, **105**, 235001. [DOI:10.1103/PhysRevLett.105.235001]
- 2) Two-dimensional X-ray grating interferometer—L.Zanette, T.Weitkamp, T.Donath, S.Rutishauser, C.David, **105**, 248102. [DOI:10.1103/PhysRevLett.105.248102]
- 3) Observation of high soft X-ray drive in large-scale hohlraums at the National Ignition Facility—J.L.Kline, S.H.Glenzer, R.E.Olson, L.J.Suter, K.Widmann, D.A.Callahan, S.N.Dixit, C.A.Thomas, D.E.Hinkel, E.A.Williams, A.S.Moore, J.Celeste, E.Dewald, W.W.Hsing, A.Warrick, J.Atherton, S.Azevedo, R.Beeler, R.Berger, A.Conder, L.Divol, C.A.Haynam, D.H.Kalantar, R.Kauffman, G.A.Kyrala, J.Kilkenny, J.Liebman, S.Le Pape, D.Larson, N.B.Meezan, P.Michel, J.Moody, M.D.Rosen, M.B.Schneider, B.VanWanterghem, R.J.Wallace, B.K.Young, O.L.Landen, B.J.MacGowan, **106**, 085003. [DOI:10.1103/PhysRevLett.106.085003]
- 4) Electronic structure of warm dense copper studied by ultrafast X-ray absorption spectroscopy—B.I.Cho, K.Engelhorn, A.A.Correa, T.Ogitsu, C.P.Weber, H.J.Lee, J.Feng, P.A.Ni, Y.Ping, A.J.Nelson, D.Prendergast, R.W.Lee, R.W.Falcone, P.A.Heimann, **106**, 167601.

- [DOI:10.1103/PhysRevLett.106.167601]
- 5) Efficiency enhancement for $K\alpha$ X-ray yields from laser-driven relativistic electrons in solids—A.B.Sefkow, G.R. Bennett, M.Geissel, M.Schollmeier, B.C.Franke, B.W.Atherton, **106**, 235002.
[DOI:10.1103/PhysRevLett.106.235002]
- 6) Colloid coalescence with focused X rays—B.M.Weon, J.T.Kim, J.H.Je, J.M.Yi, S.Wang, W.-K.Lee, **107**, 018301.
[DOI:10.1103/PhysRevLett.107.018301]
- 7) 3D atomic imaging by internal-detector electron holography—A.Uesaka, K.Hayashi, T.Matsushita, S.Arai, **107**, 045502. [DOI:10.1103/PhysRevLett.107.045502]
- 8) $K^{\alpha}_{1,2}$ X-ray hypersatellite line broadening as a signature of K-shell double photoionization followed by outer-shell ionization and excitation—M.Polasik, K.Słabkowska, J.Rzadkiewicz, K.Kozioł, J.Starosta, E.W.-Kozioł, J.-Cl.Dousse, J.Hoszowska, **107**, 073001.
[DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.073001]
- 9) Asymmetric orbital-lattice interactions in ultrathin correlated oxide films—J.Chakhalian, J.M.Rondinelli, J.Liu, B.A.Gray, M.Kareev, E.J.Moon, N.Prasai, J.L.Cohn, M.Varela, I.C.Tung, M.J.Bedzyk, S.G.Altendorf, F.Strigari, B.Dabrowski, L.H.Tjeng, P.J.Ryan, J.W.Freeland, **107**, 116805. [DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.116805]
- 10) Characterization of an organic field-effect thin-film transistor in operation using fluorescence-yield X-ray absorption spectroscopy—H.S.Kato, H.Yamane, N.Kosugi, M.Kawai, **107**, 147401.
[DOI:10.1103/PhysRevLett.107.147401]
- 11) Orbital specificity in the unoccupied states of UO_2 from resonant inverse photoelectron spectroscopy—J.G.Tobin, S.-W.Yu, **107**, 167406.
[DOI:10.1103/PhysRevLett.107.167406]
- 12) Unraveling the solid-liquid-vapor phase transition dynamics at the atomic level with ultrafast X-ray absorption near-edge spectroscopy—F.Dorchies, A.Lévy, C.Goyon, P.Combis, D.Descamps, C.Fourment, M.Harmand, S.Hulin, P.M.Leguay, S.Petit, O.Peyrusse, J.J.Santos, **107**,

245006. [DOI:10.1103/PhysRevLett.107.245006]

Powder Diffraction (担当: 松林信行)

前回, 2010年より調査対象雑誌に加わった Powder DiffractionはThe International Centre for Diffraction Data (ICDD)が1986年3月に創刊した粉末X線回折を使った材料のキャラクタリゼーションにフォーカスした雑誌で, 2011年に25周年を迎えた. 基本的に年4冊季刊で3月6月9月12月に発行されている. 2010年から American Institute of Physics (AIP)が補足データの投稿方式を変更したことに伴い, Powder Diffractionにおいても Peer X-Press (PXP)により論文とともに投稿されることになり, ひとつの digital object identifier (DOI) にアサインされるため補足データへのアクセスが容易になった. NEW DIFFRACTION DATAの投稿論文では使用された回折パターンのデジタルデータを同時に投稿することが求められている.

2010年 Vol.25(4)から2011年 Vol.26(3)の4冊の原著論文は総数50報で内訳は TECHNICAL ARTICLES 34報と NEW DIFFRACTION DATA 14報, その他 Computer 1報, Education 1報であった. 他に International Report として国際会議の報告が7報, 報告されている. Vol.26(2)は59回 Denver X-ray Conference (DXC)の特集号となっている. 手法別にみると Powder Diffraction関連が42件, 中性子回折1件, 小角散乱1件, XAFS 3件, XRF 3件であった. このうち, 新規データの取得としてだけでなく, 測定装置, データ解析の手法などで興味深いと思われるもの15報を独断でセレクトした.

粉末X線回折データの解析としては通常のリートベルト法¹⁾の他, 最大エントロピー法によるパターンフィッティング²⁾や ab initio計算と組み合わせた方法を用いた論文²⁾があった. Fenらは汎用リートベルト解析プログラム (FULLPROF) から Bragg 反射強度を求めて, GESTやPECKCRYST解析プログラムの入力データとして使う方法について提案した³⁾. リートベルト装置プロファイル係数の典型的な値を SRM660a について種々の装置で測定して比較, 議論した論文⁴⁾

はリートベルト解析のために参考になるであろう。Satoらはオーステナイト鋼の変形過程における微細構造をX線回折線の形状分析と構造分析により解析した⁵⁾。Ntsoaneらはプラズマスプレイ法で人工骨材合金上に形成したハイドロキシアパタイト被覆材の体内での経時変化を人工体液中でシミュレートし、横傾斜モードのX線回折データにより表面近傍の解析を行った⁶⁾。最初の7日で主な変化が起こるという結果が得られている。

放射光を利用した測定技術も進歩しており、Antaoらは放射光を利用した高分解能粉末X線回折データからリートベルト法によりアフガニスタン産の曹柱石とイタリア産の灰柱石の結晶構造を決定した⁷⁾。また、Yangらは放射光を用いて、SiC基板の2nmの膜厚のPt薄膜のXRDを測定し、400 から1000 Åでのアニールによる変化を解析している⁸⁾。

オートクレーブを利用した高温高压下での水熱合成反応におけるその場時間分解XRD測定装置が開発された⁹⁾。検出器として2次元検出器を用い、放射光により数秒から1秒以下の時間分解でXRDが測定できる。オートクレーブは2箇所のベリリウム窓を有し、200 MPaで少なくとも1.2 MPaまで耐えられるということである。オートクレーブ養生気泡コンクリートの水熱合成過程の混合物の相別の割合の時間変化を測定することに成功している¹⁰⁾。その場測定は他にも報告されており、最近のトレンドとなっている^{11,12)}。Pietosaらは放射光を利用したエネルギー分散型XRDによりCaMnO₃の高圧下での圧縮挙動を調べ、圧力とユニットセル体積の関係式である2次のBirch-Murnaghan式のパラメータを決定した¹³⁾。

Balizerらは鉄板上に分子量が異なる尿素樹脂で被覆した防護材を衝撃で変形させ局所構造変化を放射光を用いた小角散乱法(SAX)で研究した¹⁴⁾。変形した尿素樹脂に仮定の座標を設定し、部位により1~6mmごとに細かく分けた領域ごとに2次元検出器によってSAXスペクトルを1点0.1秒で測定して、パターンをマッピングして解析し、分子量が小さいほど、ハードなドメインがより広い被覆エリアに配向する

ため、ポリマー強度が増し、見た目の変形が少なくなる結果を得た。

粉末X線回折装置校正用Standard Reference Material(SRM)を認証するための装置を米国のThe National Institute of Standards and Technology(NSIT)が開発した¹⁵⁾。SRM660bはLaB₆の粉体で¹¹B同位体比を高くしている中で中性子回折用のSRMにも利用できる。装置はBragg-Brentano型配置の回折計で、回折角と光源、試料、検出器の長さが正確に決められるように開発されたものである。Type AとType Bの両方の不確かさをつけてユニットセルパラメータ $a = 0.415691(8)$ nm (22.5 Å) を認証値とした。

* Vol. 25は2010年12月掲載論文、Vol.26は2011年1月~9月掲載論文

- 1) Electron density distribution and crystal structure of lithium barium silicate, Li₂BaSiO₄—T.Kudo, Y.Hirano, K.Momma, K.Fukuda, **25**, 336-341. [DOI: 10.1154/1.3499811]
- 2) Di-μ-fluoro-bis[aqua-(dimethyl sulfoxide)-trifluoro-zirconium (IV)]—Y.Gao, A.L.Bail, **25**(4), 329-335. [DOI: 10.1154/1.3499814]
- 3) New procedure to obtain Bragg-reflection intensities from FULLPROF suite for powder crystal-structure determination using GEST and PECKCRYST programs—Z.Feng, Y.L.Zheng, Y.L.Su, B.Shao, M.T.Li, S.X.Cao, J.C.Zhang, **25**, 374-376. [DOI: 10.1154/1.3501976]
- 4) Typical values of Rietveld instrument profile coefficients—J.A.Kaduk, J.Reid, **26**, 88-93. [DOI: 10.1154/1.3548128]
- 5) Evolution of texture and dislocation distributions in high-ductile austenitic steel during deformation—S.Sato, T.Yoshimura, Y.Takahashi, N.Yamada, K.Wagatsuma, S.Suzuki, **26**, 129-133. [DOI: 10.1154/1.3582806]
- 6) Near-surface in vitro studies of plasma sprayed hydroxyapatite coatings—T.P.Ntsoane, M.Topic, R.Bucher, **26**, 138-143. [DOI: 10.1154/1.3583181]
- 7) The structures of marialite (Me6) and meionite (Me93) in space groups P4₂/n and I4/m, and the absence of phase transitions in the scapolite series—S.M.Antao, I.Hassan,

- 26, 119-125. [DOI: 10.1154/1.3582802]
- 8) Surface morphology and electrical property evolution of super-thin Pt film on 6H-SiC substrate during annealing—J.Yang, W.Yuan, X.Zeng, **26**, 256-261. [DOI: 10.1154/1.3626007]
- 9) Development of an in situ X-ray diffraction system for hydrothermal reactions and its application to autoclaved aerated concrete formation—J.Kikuma, M.Tsunashima, T.Ishikawa, S.Matsuno, A.Ogawa, K.Matsui, **26**, 126-128. [DOI: 10.1154/1.3583565]
- 10) In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation process under hydrothermal condition: Influence of reactive al compound—K.Matsui, A.Ogawa, J.Kikuma, M.Tsunashima, T.Ishikawa, S.Matsuno, **26**, 134-137. [DOI: 10.1154/1.3591049]
- 11) In situ high-temperature X-ray diffraction characterization of silver sulfide, Ag₂S—T.Blanton, S.Misture, N.Dontula, S.Zdziszynski, **26**, 114-118. [DOI: 10.1154/1.3583564]
- 12) In situ observation of ErD₂ formation during D₂ loading via neutron diffraction—M.A.Rodriguez, C.S.Snow, R.R.Wixom, A.Llobet, J.F.Browning, **26**, 144-148. [DOI: 10.1154/1.3582804]
- 13) Compressibility of CaMnO₃: A study using a large-volume diffraction press—J.Piętosa, W.Paszkowicz, R.Minikayev, J.Nowak, C.Lathe, C.Martin, **26**, 262-266. [DOI: 10.1154/1.3624904]
- 14) Investigation of microstructural changes in impacted polyurea coatings using small angle X-ray scattering (SAXS)—E.Balizer, J.Fedderly, G.Lee, S.Bartyczak, W.Mock, Jr., **26**, 149-154. [DOI: 10.1154/1.3590738]
- 15) Certification of Standard Reference Material 660B—D.R.Black, D.Windover, A.Henins, J.Filliben, J.P.Cline, **26**, 155-158. [DOI: 10.1154/1.3591064]

Spectrochim. Acta, Part B: Atomic Spectrosc.

(担当：山本 孝)

本誌は分光分析法の理論，方法論，装置開発，計測

器から応用研究にわたる幅広い分野を扱う学術雑誌である。Part Bの副題は「原子分光分析法」となっているが，X線分光分析に関する報文も掲載されており，特に蛍光X線分析全般およびその関連技術に関する研究が発表されている。本年度は，X線分析を主題とするプロシーディングスが掲載されていないために前年度より大幅に掲載論文数が減少しており，蛍光X線顕微分光分析法による環境試料分析に関する総説が1報¹⁾，蛍光X線分析に関する原著論文6報²⁻⁷⁾，XRF以外では，ヒトのがん細胞中の鉄の酸化状態の検討に全反射蛍光XAFS法を利用した研究⁸⁾が報告された。Volume 66, Issue 5は“Thematic Issue 11th Rio Symposium on Atomic Spectrometry”，のプロシーディングスとなっており，蛍光X線分析に関連する3報が掲載された^{3,4,6)}。

蛍光X線分析に関する原著論文としては，ポリキャピラリーX線レンズを使用した微小部XRF測定の場合にファンダメンタルパラメーター法による定量分析を精度良く行うための補正法の提案²⁾や，原油中の塩素をED-XRFにて定量するための検量線作成に関する検討³⁾が行われている。応用研究として，近世ポルトガルで製造されたセラミックス²⁾および古代エジプト・プトレマイオス朝時代の銀貨の定量分析³⁾，XRFイメージング装置の開発⁶⁾，高分解能Kβスペクトル⁷⁾に関する研究が報告されている。

文献1)の総説は，2008年から2010年に発表された蛍光X線顕微分光分析法による環境試料分析に関する研究，関連する総説計159報を総括したものであり，most readed articleとして選出されている。緒言として顕微XRD，顕微XAFS分光法など他の分光分析手法と組み合わせた研究例が大幅に増加していること，X線管，検出器などデバイスの進歩が放射光を利用しない研究の発展をアシストしていること，空間分解能向上，定量分析技術開発に関する挑戦が続いている傾向を紹介し，本編で豊富な実例が紹介されている。またX線マイクロアナリシスが実施可能な代表的な放射光施設/ビームラインの概要が一覧としてまとめられている。文献7)では，配位数および酸化状態

の異なる六種類のクロム化合物のPIXEによる $K\beta$ スペクトル測定を行い、 $K\beta_{1,3}$ 線に対する $K\beta^*$ 、 $K\beta_{2,5}$ 線のエネルギー差およびピーク強度比を文献値と比較された。その結果 $K\beta^*$ 、 $K\beta_{2,5}$ 線の積算強度と $K\beta_{1,3}$ 線の強度比に対する平均結合距離の関係の相関性が高いことが示されている。文献8)では、二次元ストリップ検出器とピンホールカメラを組み合わせたED-XRFイメージングシステムを製作している。倍率は1-4倍まで制御可能であり、空間分解能は400-900 μm であった。マイクロパターン二次元検出器はエネルギー分解能が半導体検出器より低いものの、安価、高検出面積などのメリットがある。今後の展開として、口径のより小さいピンホールの利用、ガス増幅効率などの制御により空間分解能、エネルギー分解能の向上を課題として挙げており、その発展が期待される。

- 1) Trends in environmental science using microscopic X-ray fluorescence—U. E. A. Fittschen, G. Falkenberg, **66**, 567-580. [DOI: 10.1016/j.sab.2011.06.006]
- 2) A new fundamental parameter based calibration procedure for micro X-ray fluorescence spectrometers—T. Wolff, W. Malzer, I. Mantouvalou, O. Hahn, B. Kanngiesser, **66**, 170-178. [DOI: 10.1016/j.sab.2011.01.009]
- 3) Direct chlorine determination in crude oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry: An improved method based on a proper strategy for sample homogenization and calibration with inorganic standards—A. Doyle, A. Saavedra, M. L. B. Tristao, M. Nele, R. Q. Aucelio, **66**, 368-372. [DOI: 10.1016/j.sab.2011.05.001]
- 4) X-ray fluorescence (conventional and 3D) and scanning electron microscopy for the investigation of Portuguese polychrome glazed ceramics: Advances in the knowledge of the manufacturing techniques—A. Guilherme, J. Coroado, J. M. F. dos Santos, L. Luhl, T. Wolff, B. Kanngiesser, M. L. Carvalho, **66**, 297-307. [DOI: 10.1016/j.sab.2011.02.007]
- 5) X-ray Fluorescence analytical criteria to assess the fineness of ancient silver coins: Application on Ptolemaic

coinage—V. Kantarelou, F. J. Ager, D. Eugenidou, F. Chaves, A. Andreou, E. Kontou, N. Katsikosta, M. A. Respaldiza, P. Serafin, D. Sokaras, C. Zarkadas, K. Polikreti, A. G. Karydas, **66**, 681-690.

[DOI: 10.1016/j.sab.2011.08.001]

6) Characterization of an energy dispersive X-ray fluorescence imaging system based on a Micropattern Gaseous Detector—A. L. M. Silva, C. D. R. Azevedo, C. A. B. Oliveira, J. M. F. Dos Santos, M. L. Carvalho, J. Veloso, **66**, 308-313.

[DOI: 10.1016/j.sab.2011.03.002]

7) Crossover and valence band K beta X-rays of chromium oxides—S. Fazinić, L. Mandić, M. Kavčič, I. Božičević, **66**, 461-469. [DOI: 10.1016/j.sab.2011.05.007]

8) Iron speciation in human cancer cells by K-edge total reflection X-ray fluorescence-X-ray absorption near edge structure analysis—Z. Polgári, F. Meirer, S. Sasamori, D. Ingerle, G. Pepponi, C. Strelj, K. Rickers, A. Réti, B. Budai, N. Szoboszlai, G. Záray, **66**, 274-279.

[DOI: 10.1016/j.sab.2011.03.011]

Surf. Interface Anal. (担当: 永谷広久)

2011年1-2号に the Seventeenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XVII) のプロシーディングスが収録されており、SIMSとXPSやXRDを組み合わせた材料表面¹⁻³⁾や薄膜^{4,5)}の状態分析に関する応用研究が多数報告されている。8号のSurface and Interface Analysis in Cultural Heritage特集号には、XPSやXASを用いた文化財・考古学的試料の表面状態分析に関する研究^{6,7)}が報告されている。カチオン性界面活性剤であるテトラブチルアンモニウム(TBA)の溶液表面を角度分解XPS(ARXPS)測定した研究⁸⁾では、TBA由来のC 1sピークと対イオンであるヨウ化物イオンのI 3d_{5/2}ピークの解析から、溶液表面近傍のカチオンとアニオンおよび溶媒であるホルムアミドの深さ方向の濃度プロファイルを得るとともに、表面濃縮されたTBAカチオンの分子配向を評価しており興味深い。ARXPS解析における弾性散乱と取り込み角の影響について解析した研究⁹⁾

も参考になる。また、金基板上に調製したポリマー薄膜を用いて有機材料に対する光電子の減衰長を評価した研究¹⁰⁾では、有機材料の密度と化学式から700～1400 eVの領域で比較的精度の良い減衰長を算出する方法を提案している。他にも、X線分析の際に問題となる軟X線による光還元反応をU(VI)化合物について研究した報告¹¹⁾、電極触媒(IrO₂-RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂系)のコア-シェル型ナノ粒子構造に関するXPS解析¹²⁾、Si単結晶上のSiO₂超薄膜(<2 nm)に関する簡易的な膜厚評価法¹³⁾、絶縁体試料に対するAES測定時の帯電補正などを規定したISO 2908:2010の要約¹⁴⁾、Uの混合原子価状態の定量解析¹⁵⁾や食品・細菌などの生体有機試料に対する応用分析¹⁶⁾に関する総説などが掲載されている。

- 1) Molecular depth profiling of polystyrene by electrospray droplet impact—Y.Sakai, Y.Iijima, S.Mukou, K.Hiraoka, **43**, 167-170. [DOI: 10.1002/sia.3490]
- 2) The effect of incident energy on molecular depth profiling of polymers with large Ar cluster ion beams—S.Ninomiya, K.Ichiki, H.Yamada, Y.Nakata, T.Seki, T.Aoki, J.Matsuo, **43**, 221-224. [DOI: 10.1002/sia.3656]
- 3) Quantification of germanium in Si_{1-x}Ge_x alloys by negative mode ToF-SIMS: the interest of the full spectrum method—M. Py, J.P.Barnes, J.M.Hartmann, **43**, 539-542. [DOI: 10.1002/sia.3535]
- 4) Quantitative depth profiling of SiGe-multilayers with the Atom Probe—S.Koelling, M.Gilbert, J.Goossens, A.Hikavy, O.Richard, W.Vandervorst, **43**, 163-166. [DOI: 10.1002/sia.3544]
- 5) Surface analysis of protein-resistant, plasma-polymerized ethylene glycol thin film—C.Choi, D.Jung, D.W.Moon, T.G.Lee, **43**, 331-335. [DOI: 10.1002/sia.3641]
- 6) Ancient surfaces in thought and reality—E.Papazazzo, **43**, 1100-1107. [DOI: 10.1002/sia.3218]
- 7) A multitechnique study of archaeological bronzes: part II—L.Loizzi, P.Picozzi, N.Zema, C.Grazioli, A.Crossley, P.Northover, S.LaRosa, E.Papazazzo, **43**, 1120-1127. [DOI: 10.1002/sia.3642]

- 8) Surface structure of cationic surfactant solutions investigated by angular resolved X-ray photoelectron spectroscopy with calibrated transmission function—C.Wang, H.Morgner, **43**, 784-790. [DOI: 10.1002/sia.3624]
- 9) Effects of elastic scattering and analyzer-acceptance angle on the analysis of angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy data—C.J.Powell, W.S.M.Werner, W.Smekal, **43**, 1046-1056. [DOI: 10.1002/sia.3689]
- 10) Attenuation lengths in organic materials—M.P.Seah, S.J.Spencer, **43**, 744-751. [DOI: 10.1002/sia.3607]
- 11) X-ray photoreduction of U(VI)-bearing compounds—F.Mercier-Bion, R.Drot, J.J.Ehrhardt, J.Lambert, J.Roques, E.Simoni, **43**, 777-783. [DOI: 10.1002/sia.3617]
- 12) Energy resolved XPS depth profile of (IrO₂, RuO₂, Sb₂O₅, SnO₂) electrocatalyst powder to reveal core-shell nanoparticle structure—R.G.Haverkamp, A.T.Marshall, B.C.C.Cowie, **43**, 847-855. [DOI: 10.1002/sia.3644]
- 13) Considerations of the intermediate oxides via XPS elemental quantitative analysis for the thickness measurements of ultrathin SiO₂ on Si—F.Liu, Z.Zhao, L.Zhao, H.Wang, **43**, 1015-1017. [DOI: 10.1002/sia.3671]
- 14) Summary of ISO/TC 201 Standard: ISO 29081:2010, surface chemical analysis—Auger electron spectroscopy—reporting of methods used for charge control and charge correction—D.R.Baer, **43**, 1444-1447. [DOI: 10.1002/sia.3724]
- 15) XPS determination of uranium oxidation states—E.S.Ilton, P.S.Bagus, **43**, 1549-1560. [DOI: 10.1002/sia.3836]
- 16) XPS analysis of bio-organic systems—P.G.Rouxhet, M.J.Genet, **43**, 1453-1470. [DOI: 10.1002/sia.3831]

XAS Res. Rev. (担当：山本 孝)

本誌はInternational X-ray Absorption Society (IXAS)のホームページ内に公開されている、2010年に刊行された新しいwebマガジンであり、XAFSに関する研究紹介、総説、研究動向から会議報告が掲載されている(<http://www.ixasportal.net/ixas/>)。IXASに登録すると会

費不要で閲覧可能であり,2011年には時分割XAFSに関する総説が2報^{1,2)},研究論文が4報³⁻⁶⁾報告された.

文献1)ではエネルギー分散型X線吸収分光法による時分割XAFS法の概略と,超高压,高温,高磁場下など極限場でのXAFS測定例を紹介し,高輝度エネルギー分散型XAFS法の発展に対する期待がまとめられている.文献2)ではフェムト秒光源であるX線自由電子レーザーによる超高速時分割XAFSによりフォトンと物質の相互作用,光化学反応過程を解明することになるであろう背景と,それに対して必要と考える理論モデルが紹介されている.文献3)では,3d遷移金属の2p(L_{2,3})X線吸収スペクトルをab initio分子軌道法にて検討された研究について,著者らの成果を中心にまとめられている.d電子の有無により分類し,特に3dⁿ系に関する最近の展開を解説している.基底状態およびX線吸収により生じた2pホール,価電子帯ホールのポテンシャル,さまざまな相互作用の検討が必要であることを述べている.文献6)は原子数や組成の異なる種々のバイメトリックモデルクラスターに対してEXAFS解析により見積もられる配位数を評価している.原子分布がランダムに偏ったモデルでは,幾何学的に定まる正しい配位数とEXAFS解析から算出される配位数の間には相違があることを示しつつ,原子分布が既知であれば補正可能であることを示している.バイメトリッククラスターの構造が合金,コア-シェル型構,または組成ムラがあるかは物性を支配する重要な因子であるEXAFS解析からの安易な構造決定に警鐘を發しており,注目すべき論文である.

* 2010 4th Issue は2011年5月,2011 1st, 2nd Issue は2011年8, 11月掲載.

- 1) High brilliance energy dispersive x-ray absorption spectroscopy: a tool to go extreme and fast—S.Pascarelli, **2011-2**, Oct. 20.
- 2) Challenges in X-ray Transient Absorption Spectroscopy—L.X.Chen, **2011-2**, Oct. 31.
- 3) The 2p X-ray absorption spectra of transition metal systems: New developments and ab-initio routes—F.de Groot, **2011-1**, July 15.

- 4) Local structure refinement on the basis of XANES fitting: Application of FitLr software—G.Smolentsev, **2010-4**, Apr. 23.
- 5) X-ray absorption spectroscopy: a tool for tailoring the properties of spinel nanoferrites—G.Aquilanti, M.Anisur-Rehman, **2010-4**, May 3.
- 6) EXAFS analysis of bimetallic nanoparticles: How to tell a true core-shell motif from artifacts—A.I.Frenkel, A.Yevick, **2011-1**, July 12.

X-Ray Opt. Instrum. (担当: 山本孝)

本雑誌はX線光学系,光源,検出器,計測系に関する学術論文および総説を掲載する,2008年刊行の無料で閲覧可能なweb雑誌であり,今年度より新たに調査対象に加えられた(<http://www.doaj.org/doi?func=openurl&issn=16877632&genre=journal>).掲載頻度は不定期であり,2008,2009,2010年の発表論文数はそれぞれ6,0,17報であった.またX線天文学に関する報文が多いことも特徴である.2011年には,5-80 keVまでを計測対象とする宇宙望遠鏡に関する総説が一報のみ報告された¹⁾.NASAの宇宙科学ミッションの一環として,近日打ち上げ予定の宇宙望遠鏡NuSTARの開発に関連し,その光学系,基本スペックおよび高精度で計測するための地上キャリブレーションの必要条件について詳細に記述されている.

- 1) The Rainwater Memorial Calibration Facility for X-Ray Optics—N.F.Brejnolt, F.E.Christensen, C.J.Hailey, N.M.Barrière, W.W.Craig, B.Grefenstette, J.Koglin, K.K.Madsen, K.Vogel, H.An, K.Blaedel, J.Brown, T.Decker, Z.Haider, A.C.Jakobsen, C.P.C.Jensen, K.Mori, M.Nynka, M.J.Pivovarov, C.Sleator, D.Stefanik, M.Stern, G.Tajiri, D.Thornhill, J.S.Cushman, **2011.1-9**.

X-Ray Spectrom. (担当: 中野和彦)

2011年にX-Ray Spectrom.誌に掲載された論文数は74報(内,Review 1報)である.本誌の性格上,全ての論文がX線に関連した内容となっているが,2011年は,第3号にPIXE2010国際会議のProceedings特

集号が組まれており、PIXE 分析に関する論文が多くなっているが、本誌での紹介は割愛させて頂く。ここでは分析化学という観点から以下の 32 報の論文について紹介したい。2011 年の X-Ray Spectrom. 誌は、昨年と同様に可搬型やハンドヘルド型などの小型蛍光 X 線分析装置に関連した内容が多く、(1~15) までの論文がそれに該当する。しかしながら昨年と大きく異なるのは、分析装置を新規に開発している論文は無く、その全てが、市販のもしくは自作した小型蛍光 X 線分析装置による実試料を分析した報告であり、分析試料としては、絵画や考古試料、土壌など小型蛍光 X 線分析装置の可搬性を活かした試料を対象としている例が大半を占めることである。また、小型蛍光 X 線分析装置の定量性を検討した報告もあり、10) の論文では、ファントム骨中の Pb の定量において、10 ppm 以下の検出下限を得ている。

小型蛍光 X 線分析装置以外の報告として、以下の 2 報の論文を紹介したい。24) の論文では、WDX 測定のための懸濁した粘土スラリー試料の直接定量法について検討を行っている。その結果、粒径 40 μm 以下の粘土試料においては、スラリー懸濁液の粘度を変化させても主成分元素の定量値に有意差は無いとしており、ガラスビード法や加圧ペレット法などの試料調製を行うことなく、迅速・簡便に定量分析が可能であるとしている。26) の論文では、イオン交換樹脂による溶液試料の Cr の価数別定量法について報告を行っている。イオン交換樹脂を用いた水試料の濃縮法自体は、30 年以上前から研究されているが、この報告では、厚さ 500 μm のディスク状のイオン交換樹脂を用い、溶液を捕集した樹脂ディスクを直接分析に供することで、試料調製の迅速・簡略化と濃縮率の向上を図っている。また、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を重ねた状態にして溶液を通水することで、Cr(III) と Cr(VI) の同時濃縮を行っている点が新規的である。

1) Determination of essential and toxic trace elements in ten herbal medicines using energy-dispersive XRF analysis—S.Al-Omari, **40**, 31-36. [DOI: 10.1002/xrs.1288]

2) Portable equipment for a non-destructive analysis of

pre-Columbian metal artefacts from the Royal Tombs of Sipán by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry—R.Cesareo, A.Bustamante, J.Fabian, C.Calza, M.Dos Anjos, R.T.Lopes, W.Alva, L.Chero, M.Espinoza, R.Gutierrez, R.Rodriguez, M.Seclen, **40**, 37-46.

[DOI: 10.1002/xrs.1289]

3) EDXRF analysis of metal artefacts from the grave goods of the Royal Tomb 14 of Sipán, Peru—A.Galli, L.Bonizzoni, E.Sibilia, M.Martini, **40**, 74-78. [DOI: 10.1002/xrs.1298]

4) Portable XRF study of pigments applied in Juan Hispalense's 15th century panel painting—A.Križnar, V.Muñoz, F.de la Paz, M.A.Respaldiza, M.Vega, **40**, 96-100. [DOI: 10.1002/xrs.1314]

5) A novel portable XRF spectrometer with range of detection extended to low-Z elements—A.Migliori, P.Bonanni, L.Carraresi, N.Grassi, P.A.Mandò, **40**, 107-112. [DOI: 10.1002/xrs.1316]

6) Non-invasive approach in the study of polychrome terracotta sculptures: employment of the portable XRF to investigate complex stratigraphy—C.Colombo, S.Bracci, C.Conti, M.Greco, M.Realini, **40**, 273-279. [DOI: 10.1002/xrs.1336]

7) Joaquin Sorolla's pigment characterisation of the paintings 'Vision of Spain' by means of EDXRF portable system—C.Roldán, J.Ferrero, D.Juanes, S.Murcia, V.Ripollés, **40**, 289-296. [DOI: 10.1002/xrs.1339]

8) Inclusions and metal composition of ancient copper-based artefacts: a diachronic view by micro-EDXRF and SEM-EDS—E.Figueiredo, P.Valério, M.F.Araújo, R.J.C.Silva, A.M.M.Soaes, **40**, 325-332. [DOI: 10.1002/xrs.1343]

9) Potentiality of non-destructive XRF analysis for the determination of Corinthian B amphorae provenance—G.Barone, V.Crupi, F.Longo, D.Majolino, P.Mazzoleni, G.Spagnolo, V.Venuti, E.Aquila, **40**, 333-337. [DOI: 10.1002/xrs.1347]

10) A miniature X-ray tube approach to measuring lead in

- bone using L-XRF—D.E.B.Fleming, M.R.Gherase, K.M. Alexander, **40**, 343-347. [DOI: 10.1002/xrs.1358]
- 11) A comparative study on determination of uranium and thorium in their mixed oxides by EDXRF using tube and radioisotope X-ray sources—N.L.Misra, S.S.Kumar, S.Dhara, A.K.Singh, G.S.Lodha, S.K.Aggarwal, **40**, 379-384. [DOI: 10.1002/xrs.1357]
- 12) Non-destructive analysis using PXRF: methodology and application to archaeological ceramics—N.Forster, P. Grave, N.Vickery, L.Kealhofer, **40**, 389-398. [DOI: 10.1002/xrs.1360]
- 13) Comparison of the detection limits in the analysis of some medium atomic number elements measured with a portable XRF and an external proton beam PIXE spectrometer system—A.Kocsonya, I.Kovács, Z.Szőkefalvi-Nagy, **40**, 420-423. [DOI: 10.1002/xrs.1349]
- 14) Chemometric analysis of EDXRF measurements from fossil bone—D.B.Thomas, A.Chinsamy, **40**, 441-445. [DOI: 10.1002/xrs.1364]
- 15) Evaluation of the utility of handheld XRF in meteoritics—F.J.Zurfluh, B.A.Hofmann, E.Gnos, U Eggenberger, **40**, 449-463. [DOI: 10.1002/xrs.1369]
- 16) Application of wavelength dispersive X-ray spectroscopy to improve detection limits in X-ray analysis—M. Kavčič, M. Žitnik, K.Bučar, J.Szlachetko, **40**, 2-6. [DOI: 10.1002/xrs.1291]
- 17) Analysis of thin intermediate layers by confocal μ -XRF—R.D.Perez, H.J.Sánchez, M.Rubio, C.A.Perez, **40**, 19-23. [DOI: 10.1002/xrs.1277]
- 18) New measurements of the surface ionization for quantitative electron probe microanalysis—C.Merlet, X.Llovet, **40**, 47-54. [DOI: 10.1002/xrs.1294]
- 19) The determination of elements in welding fume by X-ray spectrometry and UniQuant—J.A.Hurst, J.A.Volpato, G.E.O'Donnell, **40**, 61-68. [DOI: 10.1002/xrs.1295]
- 20) Analysis of hydrothermally formed corrosion layers in Ni-base alloy 625 by combined FE-SEM and EDXS—W.Habicht, N.Boukis, E.Hauer, E.Dinjus, **40**, 69-73. [DOI: 10.1002/xrs.1297]
- 21) ED-XRF set-up for size-segregated aerosol samples analysis—V.Bernardoni, E.Cuccia, G.Calzolai, M.Chiari, F.Lucarelli, D.Massabò, Si.Nava, P.Prati, G.Valli, R.Vecchi, **40**, 79-87. [DOI: 10.1002/xrs.1299]
- 22) A critical analysis of the application of EDXRF spectrometry on complex stratigraphies—L.Bonizzoni, C.Colombo, S.Ferrati, M.Gargano, M.Greco, N.Ludwig, M.Realini, **40**, 247-253. [DOI: 10.1002/xrs.1320]
- 23) 3D elemental distribution images in biological samples by XRF μ CT—G.R.Pereira, H.S.Rocha, C.Calza, M.J.Anjos, I.Lima, C.A.Pérez, R.T.Lopes, **40**, 260-264. [DOI: 10.1002/xrs.1334]
- 24) Direct chemical characterization of clay suspensions by WD-XRF—M.F.Gazulla, S.Vicente, M.Orduña, **40**, 265-272. [DOI: 10.1002/xrs.1335]
- 25) Elemental composition of fine particulate matter (PM_{2.5}) in Skopje, FYR of Macedonia—B.Kovacevik, A.Wagner, J.Boman, J.Laursen, J.B.C.Pettersson, **40**, 280-288. [DOI: 10.1002/xrs.1337]
- 26) Determination of Cr(III) and Cr(VI) in water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with an ion-exchange resin disk—T.Inui, W.Abe, M.Kitano, T.Nakamura, **40**, 301-305. [DOI: 10.1002/xrs.1317]
- 27) Assessing microscale heterogeneity in batches of reference materials using microbeam XRF—J.Molloy, J.Sieber, **40**, 306-314. [DOI: 10.1002/xrs.1333]
- 28) Elemental characterization of edible plants and soils in an abandoned mining region: assessment of environmental risk—O.Gonzalez-Fernandez, M.J.Batista, M.M.Abreu, I.Queralt, M.L.Carvalho, **40**, 353-363. [DOI: 10.1002/xrs.1348]
- 29) Elemental depth profiling with a wire in microbeam X-ray fluorescence analysis—A.Iida, **40**, 376-378. [DOI: 10.1002/xrs.1352]
- 30) Determination of cobalt marker in cow ruminal fluid by EDXRF and SRTXRF—E.de Almeida, P.R.Massoni,

A.A.Menegário, L.C.Leite, D.P.D.Lanna, V.F.do N.Filho, **40**, 424-426. [DOI: 10.1002/xrs.1361]

31) Feasibility for chemometric energy dispersive X-ray fluorescence and scattering (EDXRFS) spectroscopy method for rapid soil quality assessment—M.I.Kaniu, K.H.Angeyo, M.J.Mangala, A.K.Mwala, S.K.Bartilol, **40**, 432-440. [DOI: 10.1002/xrs.1363]

32) The Br, Fe, Rb, Sr, and Zn contents and interrelation in intact and morphologic normal prostate tissue of adult men investigated by energy-dispersive X-ray fluorescent analysis—S.Zaichick, V.Zaichick, **40**, 464-469. [DOI: 10.1002/xrs.1370]

X線関連メーカー各社のURLと技術情報紹介(担当: 山本 孝)(50音順)

1) 株式会社アナリティクイエナ ジャパン
汎用型から軽元素, 塩素, カドミウムなど特定の用途に特化して開発されたエネルギー分散型蛍光X線装置が紹介されている。

http://analytik-jena.com/jp/site__2/

2) アメテック株式会社(スペクトロ)
据え置き型からハンドヘルド型までのエネルギー分散型蛍光X線分析装置について, 製品および検査対象が紹介されている。ハンドヘルド型蛍光X線分析に関する動画あり。

<http://spectro.jp/>

3) アルバック・ファイ株式会社
アプリケーションのサイトよりESCAおよびAES製品を用いた機能, 分析例などの技術情報が閲覧可能である。AES自動測定やオプションの応用例も紹介されている。

技術情報の新タイトル紹介

・Ar ガスクラスターイオン(GCIB)銃を用いたポリミド薄膜の極低損傷 XPS 深さ方向分析

<http://ulvac-phi.com/>

4) アワーズテック株式会社
蛍光X線分析に関する説明および, エネルギー分散型蛍光X線装置を用いた分析例を環境・エネルギー

ギー, 産業・構造物, 食品・植物, 文化財・考古学, その他の5分野に分類して紹介されている。

分析事例, 技術情報の新タイトル紹介

・ヨウ化セシウム(CsI)化合物中のヨウ素(I), セシウム(Cs)同時分析

・SDD搭載全反射蛍光X線装置の感度・定量性改善

・セメントの分析例

・SDD検出器の電子顕微鏡への装着例

<http://www.ourstex.co.jp/application.html>

5) 株式会社アントンパール・ジャパン

X線小角散乱システムおよびその周辺機器, X線回折装置用のアタッチメント製品の応用例が分野ごとにまとめて紹介されている。

<http://www.anton-paar.com/JP/ja/1>

6) エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社

蛍光X線分析装置, X線検出器の原理, 応用例, コラム, 環境規制の概要から環境規制対応装置の紹介, 参考文献リスト, X線スクール開催案内などの総昨報がまとめられている。

技術情報の新タイトル紹介

・リチウムイオン電池用X線異物検査装置

・リチウム(Li)イオン二次電池における異物分析2

・RPF中の塩素マッピング測定

<http://www.siint.com/technology/index.html>

7) 株式会社 エックスレイ プレジジョン

各種X透視線分析装置, 超小型X線源, X線カメラ, 簡易X線スペクトル測定表示ソフトウェアなどが紹介されている。

<http://www.x-ray.co.jp/index.html>

8) 応用光研工業株式会社

放射線測定機器のメーカーサーベイメーターからシンチレーションモジュール, NIMモジュールに関する技術情報が掲載されている。またシンチレーターの様々な特性に関する情報も紹介されている。原発災害対策特別仕様の微量放射能測定装置の紹介あり。

http://www.oken.co.jp/web_oken/index.jp.htm

9) オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社

ハンドヘルド、卓上から据え置き型までのXRF装置、X線管および蛍光X線関連部品から、さまざまな分野への応用に関する技術が紹介されている。

<http://www.oijapan.com/oikk/index.php>

- 10) オミクロン ナノテクノロジー ジャパン株式会社
ナノ評価技術関連装置のメーカー。リンク先のドイツ本社のサイト内でXPSシステム、ナノESCA、X線源などのX線関連部品から分光装置、技術情報を紹介。

技術情報の新タイトル紹介

- ・Micron-scale chemical state mapping of gold-tin patterns by spectroscopic XPEEM (NanoESCA)

<http://www.omicon.jp/website/index.html>

- 11) 株式会社幸和電熱器

X線反射率および蛍光X線計測が可能な薄膜膜厚組成測定装置が紹介されている。

<http://www.kowaden.co.jp/>

- 12) 株式会社島津製作所

XRD, XPS, XRF装置から、X線検査装置(CT, 透視), 医療用X線TVシステムなどの装置から、これらの装置を用いて評価可能な分野、測定データなどを紹介している。会員制の「Solution Navigator」に登録するとアプリケーションニュース、分析ガイド、不良解析/異物分析関連データ等が閲覧可能である。

新タイトル紹介

- ・XRDによる炭素材料の格子定数及び結晶子の大きさ測定

- ・オイル中の硫黄およびその他の元素の定量分析

<http://www.shimadzu.co.jp/products/index.html>

* 技術誌: 「島津評論」。

新タイトル紹介

- ・放射線治療装置用動体追跡システムの開発

- ・大視野FPD搭載血管撮影システムによる小線源治療支援

http://www.shimadzu.co.jp/products/tec_news/index.html

- 13) スペクトリス株式会社 パナリティカル事業部
豊富なXRF, XRD装置, X線管球等のX線関連製

品について、用途別、製品グループ別のアプリケーション、分光法の原理および装置の概要から、新技術ホットニュース、雑誌/学会誌寄稿記事、アプリケーションノートが紹介されている。

新技術ホットニュースのタイトル紹介

- ・薄膜太陽電池の特性分析(XRD)

- ・X線回折とCT法を使用した貝殻の多次元分析

アプリケーションノートにおける新タイトル紹介

XRD

- ・薄膜太陽電池の特性分析に対応したX線回折技術

- ・X線回折とCT法を使用した貝殻の多次元分析

- ・小角散乱を使用したナノ粒子径分布 長周期構造解析

- ・触媒のX線回折による評価

- ・リチウムイオン電池のX線回折 in situ 測定

- ・XRD解析を用いた創薬研究・製剤研究・品質管理 XRF

- ・海藻中のヨウ素(I)スクリーニング分析

- ・海洋生物中の微量有害金属(砒素、カドミウム、鉛、ヨウ素)分析

<http://www.panalytical.jp/tech/apps/index.html>

- 14) セイコー・イージーアンドジー株式会社

放射線検出器、測定モジュール、放射線防護機器の製品情報およびそのアプリケーションが紹介されている。

<http://speed.sii.co.jp/pub/segg/hp/index.jsp>

- 15) 株式会社テクノエックス

用途別に開発された種々の蛍光X線分析装置の製品紹介から、X線、分光分析装置、信号処理に関する技術情報、研究例、学術誌への掲載論文が豊富に紹介されている。蛍光X線分析の測定方法の紹介動画や、ダウンロード可能な特性X線エネルギー、結合エネルギー一覧表あり。

<http://techno-x.co.jp/web/>

- 16) 日本電子株式会社

卓上およびハンドヘルド型XRF, XPS, EPMA装置および技術情報が豊富に紹介されている。年4回アナリティカルニュースが刊行され、サイト内で閲覧可能である。

アナリティカルニュースの新タイトル紹介

・蛍光X線分析と質量分析 - その3: 高分子材料母添加剤の分析 (技術情報)

・WDS・EDSの基礎: WDS, EDS分析のための基礎知識...その1 (技術情報)

・WDS・EDSの基礎: WDS, EDS分析のための基礎知識...その2 (技術情報)

<http://www.jeol.co.jp/technical/index.htm>

17) 浜松ホトクス株式会社

多種にわたるX線カメラ, X線イメージプレート, X線結像・集光素子, マイクロフォーカスX線源等の製品が紹介されている.

<http://jp.hamamatsu.com/index.html>

18) VGシエンタ株式会社

X線光電子光装置, 電子アナライザー, 光電子アナライザー製品が紹介されている.

<http://www.vgscientia.jp/index.htm>

19) 株式会社フィッシャー・インストルメンツ

五種類のエネルギー分散型蛍光X線装置を紹介。ダウンロードサイトより, 製品を使用した分析例が紹介されている (英語・一部日本語あり).

技術情報のタイトル紹介

・Analysis of jewelry and precious metals:

<http://www.helmut-fischer.com/indexCountry.asp?CountryID=43&LanguageID=14>

20) ブルカー・エイエックスエス株式会社

多種多様なX線回折, 単結晶X線構造解析, 蛍光X線分析装置の製品紹介, 分析目的に適した装置の紹介, テクニカルレポートが豊富に紹介されている.

<http://www.bruker.jp/axs/xray/index.html>

21) ポニー工業株式会社

ハンドヘルド型蛍光X線分析計, 医薬品向を含むマイクロフォーカスX線検査装置から放射線測定装置が, 豊富な測定例とともに紹介されている.

<http://www.ponyindustry.co.jp/>

22) 株式会社堀場製作所

一般的な汎用用途, イオウ分析用に特化したもの, X線分析顕微鏡など様々な蛍光X線分光分析装

置製品の利用技術が紹介されている. 分析アプリケーション集にはX線元素分析の基礎, 特徴, EDXとWDXとの比較も紹介されており, またハンドヘルド型蛍光X線分析装置の紹介ビデオも公開されている. ユーザー登録することにより閲覧可能となる技術情報誌「Readout」のバックナンバーには, X線分析, 装置, 開発の歴史および現状に関する豊富な記事が掲載されている.

<http://www.horiba.com/jp/scientific/products-jp/>

23) 松定プレジジョン株式会社

さまざまなマイクロフォーカスX線顕微鏡, 蛍光X線分析装置およびX線管に関する製品, 分析目的に応じた装置を紹介している. 各装置の紹介ページ内にリンクされているデータシートは, 実際の測定データだけではなく付属ソフトウェアで処理/操作可能なことが記載されている.

<http://www.matsusada.co.jp/>

24) 三菱化学アナリテック

二種類の蛍光X線硫黄分析装置を紹介している. 「応用分析事業」項には蛍光X線装置による特定有害重金属の定性, 半定量分析について, 化学分析法と比較した長所と短所がまとめられている.

<http://www.mccat.co.jp/index.html>

25) 株式会社リガク

X線回折, 単結晶X線回折, 蛍光X線分析, 携帯型成分分析計, X線応力測定, X線CT, X線非破壊検査装置, X線画像検査装置, 小角散乱から工業用ポータブルX線装置まで幅広いX線を利用した製品から, 測定・解析例, 推奨装置等, 非常に多くの情報が紹介されている. また, X線に関する一般的な基礎知識やX線装置設置の届出等に関する情報も掲載されている. 会員登録することにより装置やソフトウェアに関するFAQが閲覧可能となり, より詳細なテクニック等に関する情報を得ることが可能である.

<http://www.rigaku.co.jp/app/index.html>

*リガクe-ジャーナル (会員登録により閲覧可能)
テクニカルノート新タイトル紹介

・リチウムイオン電池材料の最先端研究・開発要求
に因る最新X線回折技法(リチウムイオン電池)

・単結晶X線構造解析 基礎講座 第3回 微結晶の
測定

・Fundamental Parameter法(FP法)による結晶子サ
イズ・格子歪の解析

・薄膜X線測定法 基礎講座 第8回 検出器の活用
とシリーズまとめ

・単結晶X線構造解析 基礎講座 第2回 結晶の整
形とマウント

・ $K\alpha_1$ 光学系を搭載した汎用X線回折装置による粉
末未知結晶構造解析

・電池セルアタッチメント in situ X線回折で,充
放電しながら極材料の構造変化を追う

26) 理研計器株式会社

蛍光X線分析装置付きポータブルX線回折装置の
製品紹介・測定方法から,考古学・文化財調査関連

の測定例が10例紹介されている.

<http://www.ac-2.com/XRDF/>

3. 終わりに

以上,一年間のX線分析の進歩に関連する情報をま
とめた.今回調査した学術雑誌以外にも,たとえば
RADIOISOTOPE誌には焦電材料をX線源として利用
した総説¹⁾,材料と環境誌にはハンドヘルド型蛍光X
線分析装置および利用例の現状をまとめた総説²⁾など
が報告されており,未掲載のX線分析の進歩に関連す
る文献,情報は多いと考えられる.次年から調査を希
望する学術誌や関連情報等,ご意見等頂戴できたら幸
いである.

1) 焦電結晶の応用-安全なX線源 河合潤,中江保
一,弘栄介,井田博之,60, 249-263.

2) ハンディー型蛍光X線元素センサー 河合潤,60,
512-517.