

2010年 X線分析関連文献総合報告

江場宏美, 高山 透, 永谷広久, 中野和彦, 林 久史,
原田雅章, 前尾修司, 松尾修司, 松林信行, 山本 孝

X-Ray Analysis Literatures 2010

Hiromi EBA, Toru TAKAYAMA, Hirohisa NAGATANI, Kazuhiko NAKANO,
Hisashi HAYASHI, Masaaki HARADA, Shuji MAEO, Shuji MATSUO,
Nobuyuki MATSUBAYASHI and Takashi YAMAMOTO



2010年 X線分析関連文献総合報告

江場宏美^{*1}, 高山 透^{*2}, 永谷広久^{*3}, 中野和彦^{*4},
林 久史^{*5}, 原田雅章^{*6}, 前尾修司^{*7}, 松尾修司^{*8},
松林信行^{*9}, 山本 孝^{*10}

X-Ray Analysis Literatures 2010

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

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

^{*2} Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.

^{*3} Faculty of Chemistry, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University

^{*4} Department of Applied Chemistry & Bioengineering, Graduate School of Engineering,
Osaka City University

^{*5} Department of Chemical and Biological Sciences, Faculty of Science, Japan Women's University

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

^{*7} Photon Production Laboratory, Ltd.

^{*8} Electronics Division, KOBELCO Research Institute, Inc.
1-5-5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2271, Japan

^{*9} National Metrology Institute of Japan, AIST

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

Corresponding author

(Received 31 December 2010, Revised 16 January 2011, Accepted 16 January 2011)

In this article, the interesting X-ray analysis-related literatures, which are published on academic journals during the year 2010, are summarized. The number of the researched journals is 19, including two Japanese journals, which contribute the advance of the X-ray analysis in the field not only of analytical chemistry but also of spectroscopy and physics. In every journal, the trend of the X-ray analysis methods and of the measured specimens, the topics of analytical technique and of the developed components of the X-ray analysis apparatus, and the comments for the notable articles are mentioned. The constitution and revision of standards of X-ray analysis on Japanese Industrial Standard (JIS) are shown. The websites of the company related with X-ray tools or X-ray apparatus are also shown, and the information on technical reports is available.

*1 東京都大学工学部エネルギー化学科

*2 住友金属工業株式会社総合技術研究所

*3 金沢大学理工研究域物質化学系

*4 大阪市立大学大学院工学研究科化学系専攻

*5 日本女子大学理学部物質生物科学科

*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 株式会社コベルコ科研技術本部エレクトロニクス事業部技術部
兵庫県神戸市西区高塚台 1-5-5 〒651-2271

*9 独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門材料評価研究室

*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
編集執筆幹事

[Key words] X-ray analysis, Literatures

本総説は、2010年に学術雑誌に掲載されたX線分析関連の論文において、注目すべき論文を厳選し紹介する。調査した学術雑誌は19件(和雑誌2件含む)であり、X線分析の発展に寄与しているものを対象としているが、分析化学の分野だけでなく、分光学や物理学の分野も網羅している。各雑誌に関して、X線分析手法や測定された試料の傾向、分析技術や要素開発に関するトピックスの他に、特筆すべき論文には論評も記している。日本工業規格(JIS)におけるX線分析関連の規格の制定や改訂についてまとめている。X線関連メーカーのウェブサイトを紹介し、掲載している技術レポートの情報も得られる。

[キーワード] 総合報告, 2010年, X線分析

1. はじめに

X線分析関連文献総合報告は、本誌37巻(2006)以来、総説として毎年掲載している。前巻からの変更点として、新たにIEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, Powder Diffractionの2雑誌を加えた。また、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の一部についてタイトルを紹介した。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

XRF: 蛍光X線分光, TXRF: 全反射蛍光X線分光, XAS: X線吸収分光, XAFS: X線吸収微細構造, XANES: X線吸収端近傍構造, EXAFS: 広域X線吸収微細構造, XPS: 光電子X線分光, XES: X線発光分光, XRDまたはXD: X線回折, XRR: X線反射率, RIXS: 共鳴非弾性X線散乱, GIXS: 斜入射X線散乱, SAXS: 小角X線散乱, XMCD: X線磁気円二色性分光, PIXE: 粒子線励起X線発光分光, 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, XFEL: X線自由電子レーザー

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X線光電子分光器の装置性能項目を記載する方法が規定された。この他の表面化学分析法として、オージェ電子分光法(JIS K 0161)、二次イオン質量分析法(JIS K 0163, JIS K 0164)も規格が制定された。また、電子線をプローブとして波長分散X線分光器を用いて得たX線スペクトルを解析することによって、試料の μm^3 程度の体積中にある元素の同定及び特定元素の存在の有無を判定するための指針が制定された。これはマイクロビームアナリシスの国際標準化(ISO/TC202)に対応したものである(例えば、真空, 48(2005), 274-281を参照)。さらに、鉄や鋼にXRFを適用する場合の規格が追補1で改正された。

- 1) JIS K 0162 表面化学分析 - X線光電子分光法 - 装置性能を示す主要な項目の記載方法 - 2010年4月20日制定, 日本規格協会。
- 2) JIS K 0190 マイクロビーム分析 - 電子プローブマイクロ分析 - 波長分散X線分光法による点分析における定性分析のための指針 - 2010年4月20日制定, 日本規格協会。
- 3) JIS G 1256: 1997/AMENDMENT 1 鉄及び鋼-蛍光X線分析方法(追補1) - 1973年制定, 2010年5月20日改正, 日本鉄鋼連盟。

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

5報, "ISIJ Int."に掲載された論文は6報であった。「鉄と鋼」誌に掲載された論文は, 市販の実験室系XAFS装置を用いて酸化クロム皮膜のCrK端X線吸収スペクトルを測定したもので, 1試料の測定に12時間をかけた。規格化したプリエッジピーク高さ及びCrK吸収端エネルギー値を求めた結果, 3価(Cr_2O_3)と6価(CrO_3)の粉体試料を混合した試料ではピーク高さもエネルギー値もCr(VI)の増加に伴い大きくなることを確認している。XAFSで求めたCr(VI)/Cr(III)比とXPS法でのパターンフィッティングにより求めたCr(VI)/Cr(III)比とが近い値となっていた。また, 放射光(SPring-8 BL46XU)を用いたXRDと高温レーザー顕微鏡を組み合わせたシステムにより, 14Cr9Ni鋼をオーステナイト化した後, 冷却中のマルテンサイト変態過程をその場観察した報告があった。さらに, このシステムにより低炭素高合金の冷却中のマルテンサイト変態過程をその場観察した報告もあった。大面積二次元検出器で結晶方位の変化などもその場観察している。この他, コークスのマイクロX線CT像と断面組織とを比較した結果, 試料周辺部では正確にCT像が得られなかったことから, 試料形状を球状から円柱状に変更することで位置精度を向上させたという報告もあった。

ISIJ Int.誌に掲載された論文は, 韓国の放射光施設 Pohang Accelerator Light Sourceのビームラインの6軸ゴニオメータに微小引張試験機を設置し, 応力を掛けながらその場XRDでTRIP(変態誘起塑性)鋼などを測定している。波長0.1789 nm (Feの吸収が小さい $\text{CoK}\alpha$ 線に近い波長)のX線を使用し, オーステナイト($\gamma\text{-Fe}$)とフェライト($\alpha\text{-Fe}$)の応力による変化を調べた結果, $\gamma\text{-Fe}$ の微小歪と体積分率の減少し始める応力の大きさが一致することなどが示された。また, 0.3mass% C マルテンサイト鋼中の転位密度をXRDのWilliamson-Hall法と修正型Warren-Averbach法と比較し, 透過電子顕微鏡の観察結果とも対比し, 回折X線ピーク幅の補正をすべきであることが述べられている。さらに, 欧州の放射光施設 European Synchrotron Radiation FacilityでAl合金の凝固過程で生じるデンド

ライトの生成過程をX線ビデオ顕微鏡でその場観察している。この他, 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

* 95巻は2009年12月掲載論文, 96巻は2010年掲載論文

- 1) 実験室系X線吸収分光分析装置を用いたクロメート皮膜中クロムの価数評価及びX線光電子スペクトルとの比較検討 宮内宏哉, 山本 孝, 北垣 寛, 中村知彦, 中西貞博, 河合 潤, **95**, 864-869.
- 2) 共焦点走査型レーザー顕微鏡と放射光を用いたX線回折による低炭素高合金鋼マルテンサイト変態過程のその場観察 張 朔源, 寺崎秀紀, 小溝裕一, **96**, 64-69.
- 3) 酸化鉄触媒添加コークスの反応挙動 - 山本雄一郎, 柏谷悦章, 三浦誠司, 西村勝, 加藤健次, 野村誠治, 窪田征弘, 国友和也, 内藤誠章, **96**, 104-112.
- 4) コークス中に添加された酸化鉄触媒のその場観察 山本雄一郎, 柏谷悦章, 三浦誠司, 西村 勝, 加藤健次, 野村誠治, 窪田征弘, 国友和也, 内藤誠章, **96**, 113-120.
- 5) 高エネルギーX線回折と共焦点レーザー顕微鏡を用いた残留オーステナイト量が異なる低炭素高合金鋼のマルテンサイト変態過程のその場観察 張 朔源, 寺崎秀紀, 小溝裕一, **96**, 691-697.

ISIJ Int.

- 1) Yielding Behavior of Nb Micro-alloyed C-Mn-Si TRIP Steel Studied by In-situ Synchrotron X-ray Diffraction—J.Jung, H.Kim, B.C.De Cooman, **50**, 620-629.
- 2) Comparison of the Dislocation Density in Martensitic Steels Evaluated by Some X-ray Diffraction Methods—S.Takebayashi, T.Kunieda, N.Yoshinaga, K.Ushioda, S.Ogata, **50**, 875-882.
- 3) Mesoscopic Simulation of Dendritic Growth Observed in X-ray Video Microscopy During Directional Solidification of Al-Cu Alloys—P.Delaleau, C. Beckermann, R.H.Msthiessen, L.Arnberg, **50**, 1886-1894.

- 4) Phase-field Modeling of the Initial Transient in Directional Solidification of Al-4wt%Cu Alloy—Y.Chen, A.A.Bogno, B.Billia, X.H.Kang, H.Nguyen-Thi, D.Z.Li, X.H.Luo, J.M.Debierre, **50**, 1895-1900.
- 5) In Situ Synchrotron X-ray Characterization of Microstructure Formation in Solidification Processing of Al-based Metallic Alloys—B.Billia, H.Nguyen-Thi, N.Mangelinck-Noel, N.Bergeon, H.Jung, G.Reinhart, A.Bogno, A.Buffet, J.Hartwig, J.Baruchel, T.Schenk, **50**, 1929-1935.
- 6) X-Ray Video Microscopy Studies of Irregular Eutectic Solidification Microstructures in Al-Si-Cu Alloys—R.Hathiesen, L.Arnberg, Y.Li, A.Snigirev, I.Snigireva, A.K.Dahle, **50**, 1936-1940.

分析化学 (担当: 前尾修司)

掲載されたX線分析に関連する論文は15報であった。そのうち代表的なものを以下に抜粋した。内訳としてはXRF^{1,2,9)}, XAS^{5,6)}, XRD^{7,8)}のほかRIXS³⁾, XRR⁴⁾に関するものなど、比較的報告内容は分散していたように見受けられた。7)は高温高压下でのXRD測定を高分解能で測定する技術を開発し、コンクリート生成過程の解析に利用した論文である。従来の方法では測定が困難であった高温高压下での高分解能測定を可能にするため、Beを窓材とした透過XRD用セルを開発し、軽量気泡コンクリートの生成過程の解析を行った結果について述べられており、途中で反応を止めることなく、*in situ*での反応の変化が解析されている。このため、主成分であるトバモライトの生成タイミング、反応中間体の生成量など長時間での反応追跡がなされており、不明確であった反応経路の解明に寄与している。さらに、この手法を用いれば、高温高压下など過酷な環境での高分解能測定が可能となるため、期待される測定技術である。

- 1) 三次元偏光光学系蛍光X線分析装置を用いる大気浮遊粒子状物質 (PM_{2.5}) の微量元素分析 米澤周平, 保倉明子, 松田賢士, 紀本岳志, 中井 泉, **59**, 23-33. [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.59.23]

- 2) 蛍光X線分析用鉛フリーはんだ認証標準物質JSAC 0131-0134の開発 野呂純二, 伊永隆史, 古崎 勝, 川田 哲, 久留須一彦, 水平 学, 小野昭紘, 勝見和彦, 柿田和俊, 瀧本憲一, 坂田 衛, **59**, 107-116. [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.59.107]
- 3) 共鳴 X 線非弾性散乱の分析化学的応用 林 久史, **59**, 425-435. [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.59.425]
- 4) 試料水平型 X 線反射率計の高度化と液体表面の構造解析 矢野陽子, 宇留賀朋哉, 谷田 肇, 豊川秀訓, 寺田靖子, 山田廣成, **59**, 437-445. [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.59.437]
- 5) X 線吸収微細構造分析法による塩化ジルコニウム水溶液中のジルコニウム (IV) の溶存構造の研究 高崎史進, 小川信明, 渡辺 巖, 鈴木敏久, 中島 靖, 脇田崇弘, 鈴木理紗, **59**, 447-454. [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.59.447]
- 6) 全電子収量軟X線吸収測定における試料成分間の全電子収量比 村松康司, E.M.Gullikson, **59**, 455-461. [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.59.455]
- 7) 高温高压水蒸気下での X 線回折による軽量気泡コンクリート生成過程の解析 菊間 淳, 綱嶋正通, 石川哲吏, 松野信也, 小川晃博, 松井久仁雄, 佐藤真直, **59**, 489-498. [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.59.489]
- 8) 投影型X線回折イメージング法による液体金属ガリウムの凝固・融解時不均一結晶組織の *in situ* 観察 水沢まり, 桜井健次, **59**, 499-511. [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.59.499]
- 9) 蛍光X線分析法による宝石サンゴの炭酸塩骨格中における微量元素の分布の測定 長谷川 浩, 岩崎望, 鈴木 淳, 牧 輝弥, 早川慎二郎, **59**, 521-530. [DOI: 10.2116/bunsekikagaku.59.521]

Anal. Chem. (担当: 永谷広久)

X線分析関連の論文のほとんどは汎用的な測定法を分析手段の一つとして用いた応用研究である。研究対象は、XRFやPIXEによる土壌¹⁾や医薬品中²⁾の微量成分検出、XPSによるプラスチック爆薬の組成分析³⁾や多糖類修飾表面におけるタンパク質の吸着状態評価⁴⁾,

リチウム電池の正極材料として用いられる V_2O_5 キセロゲルにドーパされた Cu の EXAFS 解析⁵⁾ など多岐にわたる エアロゾルや鉱物に含まれる微粒子の分析に関する論文も 5 報⁶⁻¹⁰⁾ 掲載されており、内 2 報は走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM/NEXAFS) を用いた研究である^{7,10)}。微粒子の自動測定・解析アルゴリズムに関する報告⁷⁾は、多数の微粒子を統計的に解析する際に参考となる。また、各種コンポジションスプレッド薄膜に対する XRD 測定に線形プローブ光を用いた研究¹¹⁾では、通常のスポット光によるラスタースキャンモードと比較して測定時間が短縮されている。さらに、 TiO_2 を試料として用いた投影型 XRD イメージング法に関する報告¹²⁾では、観察視野 (8 mm × 8 mm) 全体に X 線を広く照射することで、試料や検出器を全く走査することなく 1 ショットで良好な XRD イメージを測定することに成功している。投影型 XRD イメージング法は、適切な回折角を選択することで試料の構造不均一性を評価することができ、十分な空間分解能を維持しながら迅速に測定できる利点がある。今後、試料の不均一性に対する有効な分析手段として期待される。他にも、ポリスチレン中に分散させたガラス球を基準物質として μ -CT 画像の最適化条件を評価した報告¹³⁾、ピコリットルピペットで作製した試料を μ -XRF の定量性評価に利用した報告¹⁴⁾などが掲載されている。

1) Analytical Possibilities of Total Reflection X-ray Spectrometry (TXRF) for Trace Selenium Determination in Soils—E.Marguí, G.H.Floor, M.Hidalgo, P.Kregsamer, G.Román-Ross, C.Streli, I.Queralt, **82**, 7744-7751.

[DOI: 10.1021/ac101615w]

2) Ion Beam Analysis and PD-MS As New Analytical Tools for Quality Control of Pharmaceuticals: Comparative Study from Fluphenazine in Solid Dosage Forms—B.Nsouli, A.Bejjani, S.D.Negra, A.Gardon, J.-P.Thomas, **82**, 7309-7318. [DOI: 10.1021/ac101247d]

3) Characterization of Composition C4 Explosives using Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry and X-ray Photoelectron Spectroscopy—C.M.Mahoney,

A.J.Fahey, K.L.Steffens, B.A.Benner, R.T.Lareau, **82**, 7237-7248. [DOI: 10.1021/ac101116r]

4) Photocatalyzed Surface Modification of Poly (dimethylsiloxane) with Polysaccharides and Assay of Their Protein Adsorption and Cytocompatibility—L.Yang, L.Li, Q.Tu, L.Ren, Y.Zhang, X.Wang, Z.Zhang, W.Liu, L.Xin, J.Wang, **82**, 6430-6439.

[DOI: 10.1021/ac100544x]

5) Multivariate Curve Resolution Analysis for Interpretation of Dynamic Cu K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy Spectra for a Cu Doped V_2O_5 Lithium Battery—P.Conti, S.Zamponi, M.Giorgetti, M.Berrettoni, W.H.Smyrl, **82**, 3629-3635. [DOI: 10.1021/ac902865h]

6) Speciation of Individual Mineral Particles of Micrometer Size by the Combined Use of Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform-Infrared Imaging and Quantitative Energy-Dispersive Electron Probe X-ray Microanalysis Techniques—H.-J.Jung, M.A.Malek, J.Ryu, B.Kim, Y.-C.Song, H.Kim, C.-U.Ro, **82**, 6193-6202.

[DOI: 10.1021/ac101006h]

7) Automated Chemical Analysis of Internally Mixed Aerosol Particles Using X-ray Spectromicroscopy at the Carbon K-Edge—R.C.Moffet, T.Henn, A.Laskin, M.K.Gilles, **82**, 7906-7914. [DOI: 10.1021/ac1012909]

8) Chemical Speciation of Individual Airborne Particles by the Combined Use of Quantitative Energy-Dispersive Electron Probe X-ray Microanalysis and Attenuated Total Reflection Fourier Transform-Infrared Imaging Techniques—Y.-C.Song, J.Ryu, M.A.Malek, H.-J.Jung, C.-U.Ro, **82**, 7987-7998. [DOI: 10.1021/ac1014113]

9) Combined Use of Optical and Electron Microscopic Techniques for the Measurement of Hygroscopic Property, Chemical Composition, and Morphology of Individual Aerosol Particles—K.-H.Ahn, S.-M.Kim, H.-J.Jung, M.-J.Lee, H.-J.Eom, S.Maskey, C.-U.Ro, **82**, 7999-8009.

[DOI: 10.1021/ac101432y]

10) Hygroscopic Behavior of Individual Submicrometer Particles Studied by X-ray Spectromicroscopy—S.Ghorai,

- A.V.Tivanski, **82**, 9289-9298. [DOI: 10.1021/ac101797k]
- 11) High Throughput X-ray Diffraction Analysis of Combinatorial Polycrystalline Thin Film Libraries—S.Roncallo, O.Karimi, K.D.Rogers, J.M.Gregoire, D.W.Lane, J.J.Scragg, S.A.Ansari, **82**, 4564-4569. [DOI: 10.1021/ac100572h]
- 12) X-ray Diffraction Imaging of Anatase and Rutile—K.Sakurai, M.Mizusawa, **82**, 3519-3522. [DOI: 10.1021/ac9024126]
- 13) Dimensional Standard for Micro X-ray Computed Tomography—B.M.Patterson, C.E.Hamilton, **82**, 8537-8543. [DOI: 10.1021/ac101522q]
- 14) Picoliter Droplet Deposition Using a Prototype Picoliter Pipette: Control Parameters and Application in Micro X-ray Fluorescence—U.E.A.Fittschen, G.J.Havrilla, **82**, 297-306. [DOI: 10.1021/ac901979p]
- [DOI: 10.2116/analsci.26.155]
- 2) Effects of Electron Back-scattering in Observations of Cross-sectioned GaAs/AlAs Superlattice with Auger Electron Spectroscopy—M.Suzuki N.Urushihara, N.Sanada, D.F.Paul, S.Bryan, J.S.Hammond, **26**, 203-208. [DOI: 10.2116/analsci.26.203]
- 3) Development of the Hard-X-ray Angle Resolved X-ray Photoemission Spectrometer for Laboratory Use—M.Kobata, I. Piš, H.Iwai, H.Yamzui, H.Takahashi, M.Suzuki, H.Matsuda, H.Daimon, K.Kobayashi, **26**, 227-232. [DOI: 10.2116/analsci.26.227]
- 4) Contribution of Ni *KLL* Auger Electrons to the Probing Depth of the Conversion Electron Yield Measurements—S.Hayakawa, A.Tanaka, T.Hirokawa, **26**, 233-237. [DOI: 10.2116/analsci.26.233]
- 5) A Study of the Cascade Auger Process Using a Cluster Calculation—S.Fukushima, S.Ota, **26**, 247-251. [DOI: 10.2116/analsci.26.247]
- 6) Structure of Ultra-Thin Diamond-Like Carbon Films Grown with Filtered Cathodic Arc on Si(001)—A.Herrera-Gomez, Y.Sun, F.-S.Aguirre-Tostado, C.Hwang, P.-G.Mani-Gonzalez, E.Flint, F.Espinosa-Magaña, R.M.Wallace, **26**, 267-272. [DOI: 10.2116/analsci.26.267]
- 7) X-ray Fluorescence Analysis of Cr⁶⁺ Component in Mixtures of Cr₂O₃ and K₂CrO₄—T.Tochio, S.Sakakura, H.Oohashi, H.Mizota, Y.Zou, Y.Ito, S.Fukushima, S.Tanuma, T.Shoji, H.Fujimura, M.Yamashita, **26**, 277-279. [DOI: 10.2116/analsci.26.277]
- 8) Quantitative Estimation Methods for Concentrations and Layer Thicknesses of Elements Using Edge-jump Ratios of X-ray Absorption Spectra—T.Osawa, **26**, 281-284. [DOI: 10.2116/analsci.26.281]
- 9) A Procedure for the Improvement in the Determination of a TXRF Spectrometer Sensitivity Curve—L.Bennun, V.Sanhueza, **26**, 331-335. [DOI: 10.2116/analsci.26.331]
- 10) Chlorination Mechanism of Carbon during Dioxin Formation Using Cl-K Near-edge X-ray-absorption Fine Structure—T.Fujimori, Y.Tanino, M.Takaoka, S.

Anal. Sci. (担当：前尾修司)

X線に関連する論文は全体で20報掲載されたが、うち14報は第2号のAdvances in Surface Chemical Analysis特別号に掲載されていた。そのためXPSやオージェ電子分光などに関するものが多かった¹⁻⁶⁾。その他にはXRF^{7,9)}、XAS^{8,10)}、XRD¹¹⁾に関するものなどが報告されていた、中でも2)と3)の論文はhot articlesとして取り上げられており、注目度の高い論文である。他にも興味のあるものとして、10)ではダイオキシンの生成過程における炭素の塩素化機構について、Cl-KのNEXAFSを測定することにより研究された論文である。塩素の化学状態に着目し、その分析結果から重金属塩化物の存在がダイオキシンの生成に大きく関与していることを示している。有害な環境物質には塩素が含まれていることが多く、その生成過程における知見を深めることが今後の環境問題には不可欠であると考えられるため、このような研究の発展に大いに期待したい。

- 1) Determination of Surface Composition by X-ray Photoelectron Spectroscopy Taking into Account Elastic Photoelectron Collisions—A.Jablonski, **26**, 155-164.

Morisawa, **26**, 1119-1125. [DOI: 10.2116/analsci.26.1125]

- 11) Estimation of Purity of Chrysotile Asbestos by X-ray Diffractometry/Rietveld Refinement—T. Asahi, T. Matsudaira, S. Kobayashi, K. Nakayama, T. Nakamura, **26**, 1295-1300. [DOI: 10.2116/analsci.26.1295]

Anal. Chim. Acta (担当: 原田雅章)

X線に関連した論文は22報あったが、善し悪しに付け4報を紹介する。1)は土壌中に含まれる希土類元素の抽出法についてラボXRD/XRFを用いて比較検討を行っているが、微量成分に対しては感度不足のため同定が困難となっている。2)はルーブル美術館地下にあるフランス文化省フランス美術館修復研究センター(C2RMF)で試作された μ -XRD装置(マイクロフォーカスCu封入管, 30 W, Kirkpatrick-Baezミラー)を用いて、分析サイズ $50\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ でムリーリヨ(B.E. Murillo)の作品に使用されている絵具の成分分析が可能であることを示している。3)は、化学物質の生態影響を調べるための生物としてよく利用されているオオミジンコを対象として米EDAX社製ラボ μ -XRF装置EAGLE-III(マイクロフォーカスRh封入管, 40 kV, ポリキャピラリーレンズ)とLA-ICP-MSとの比較を行っている。 μ -XRFは感度の点では劣るものの、 $40\ \mu\text{m}$ サイズ(半値幅)の領域を非破壊で測定可能で、 O_2^+ の干渉によりICP-MSでは測れないS元素などについては必須の装置となる。4)は、可搬型XRF装置(米Niton社製XL3t)を車のブレーキパッド中に含まれる重金属の現場スクリーニングへ応用するための検討を行っている。現状では精度の点で法規制値近傍の試料(元素)に対して信頼性に疑問が残るが、規制値から大きく離れている試料については5分程度で判別可能なので非常に有効なスクリーニング法になりうる。

- 1) Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilisation in different types of soils—C.R.M. Rao, A. Sahuquillo, J.F. Lopez-Sanchez, **662**, 128-136.

[DOI: 10.1016/j.aca.2010.01.006]

- 2) Murillo's paintings revealed by spectroscopic tech-

niques and dedicated laboratory-made micro X-ray diffraction—A. Duran, M.B. Siguenza, M.L. Franquelo, M.C. J. de Haro, A. Justo, J.L. Perez-Rodriguez, **671**, 1-8.

[DOI: 10.1016/j.aca.2010.05.004]

- 3) Comparison of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and micro-X-ray fluorescence spectrometry for elemental imaging in *Daphnia magna*—D.S. Gholap, A. Izmer, B. De Samber, J.T. van Elteren, V.S. Šelih, R. Evens, K. De Schampelaere, C. Janssen, L. Balcaen, I. Lindemann, L. Vincze, F. Vanhaecke, **664**, 19-26. [DOI: 10.1016/j.aca.2010.01.052]

- 4) Quantitative analysis of heavy metals in automotive brake linings: A comparison between wet-chemistry based analysis and in-situ screening with a handheld X-ray fluorescence spectrometer—R. Figi, O. Nagel, M. Tuchschild, P. Lienemann, U. Gfeller, N. Bukowiecki, **676**, 46-52.

[DOI: 10.1016/j.aca.2010.07.031]

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・磁性材料を主な分析対象としている。このため本誌では、XRD, XPS, SEM-EDX, EXAFS などにより、材料表面や界面近傍の構造解析を行った報告が多いのが特徴である。以下の8報は、X線分析を主な分析手法として取り扱った論文である。本誌で印象に残った論文を挙げると、まず2)の論文では、半導体デバイス動作下での電子状態を観測する手法として、電圧印加硬X線光電子分光法(Bias-voltage Application in Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy: BV-HXPES)という分析法を開発している。この方法は、デバイス両極にバイアス電圧をかけ、この状態で硬X線光電子分光分析を行うことで、デバイス構造を維持したままデバイス界面の電子状態の観測が行えるという優れた分析法である。筆者らは、この手法を用いてRu(10 nm)/SiO₂(3 nm)/Si(100)の界面電子状態の分析を行っている。次に5)の論文では、金属ナノ粒子の保護安定化剤として知られているPVP(ポリビニル-2-ピロリドン)に着目し、Rh(PVP)ナノ粒子表面に吸着した硫化ジメ

チル (DMS: (CH₃)₂S) の吸着挙動を XPS および NEXAFS により解析を行っている。なお本誌は、下記のweb site より検索およびダウンロードが可能である。(http://www.sssj.org/ejsnt/)

* Vol.7 は 2009 年 12 月掲載論文, Vol.8 は 2010 年載論文

- 1) Partial Oxidation Reaction of Methanol on Cu/MnO Thin Films Grown on Ni (100) Surface—X.Cui, K. Takahashi, T.Otsuki, H.Iwai, C.Egawa, **7**, 898-903. [DOI:10.1380/ejsnt.2009.898]
- 2) Bias-voltage Application in Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Characterization of Advanced Materials—Y.Ymashita, K.Ohmori, S.Ueda, H.Yoshikawa, T.Chikyow, K.Kobayashi, **8**, 81-83. [DOI:10.1380/ejsnt.2010.81]
- 3) Synthesis and Characterization of a Nanorefractory Dimetaloxide Spinel—L.Torkian, M.M.Amini, Z.Bahrami, **8**, 112-114. [DOI:10.1380/ejsnt.2010.112]
- 4) Strain of GaAs/GaAsP Superlattices Used as Spin-Polarized Electron Photocathodes, Determined by X-Ray Diraction—T.Saka, Y.Ishida, M.Kanda, X.Jin, Y.Maeda, S.Fuchi, T.Ujihara, Y.Takeda, T.Matsuyama, H.Horinaka, T.Kato, N.Yamamoto, A.Mano, Y.Nakagawa, M. Kuwahara, S.Okumi, T.Nakanishi, M.Yamamoto, T. Ohshima, T.Kohashi, M.Suzuki, M.Hashimoto, T.Yasue, T.Koshikawa, **8**, 125-130. [DOI:10.1380/ejsnt.2010.125]
- 5) NEXAFS and XPS Studies of (CH)₃S Adsorption on Rh(PVP) Nanoparticle—H.Niwa, S.Ogawa, S.Yagi, G.Kutluk, H.Namatame, M.Taniguchi, **8**, 233-236. [DOI:10.1380/ejsnt.2010.233]
- 6) Surface Electronic Structure of Imidazolium-Based Ionic Liquids Studied by Electron Spectroscopy—T.Ikari, A.Keppler, M.Reinmüller, W.J.D.Beenken, S.Krischok, M.Marschewski, W.Maus-Friedrichs, O.Höt, F.Endres, **8**, 241-245. [DOI:10.1380/ejsnt.2010.241]
- 7) Fabrication and Characterization of Magnesium Nanoparticle by Gas Evaporation Method—S.Ogawa, H.Niwa, T.Nomoto, S.Yagi, **8**, 246-249.

[DOI:10.1380/ejsnt.2010.246]

- 8) Regular Array of L-Tyrosine Molecules on Si(111)-Au Superstructures—M.Yoshimura, F.Matsui, H.Daimon, **8**, 303-308. [DOI:10.1380/ejsnt.2010.308]

IEEE TSM (担当: 松尾修司)

IEEE が発行している電子工学に関する雑誌の中で半導体の製造プロセスを扱っているのがこの雑誌 IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing (IEEE-TSM) である。件数は少ないものの、半導体プロセス中での汚染制御 Contamination Control に関する論文が掲載されることがある。今回対象とした期間内では X 線分析に関連する報告は 1 報だけであった。内容は、イオン注入プロセスにおける As 汚染分析への PIXE の応用であった。半導体基板そのものからの Bremsstrahlung を抑制するためにフォトレジスト膜をつけたモニタウェハを利用することで検出限界を向上できたとしている。

- 1) New Evaluation Method for Cross-Contamination of Ion Implantation by Using Grazing Angle Incidence PIXE in Photo-Resist—S.Shibata, H.Kamiyanagi, T.Okano, A.Kitamura, **23**, 423-428. [DOI: 10.1109/TSM.2010.2048586]

J. Anal. Atomic Spectrom. (担当: 松尾修司)

JAAS はその名のとおり原子分光全般の研究論文を取り扱っている。主流は ICP-MS などであるが、X 線分光に関する論文も多く掲載される。今回の対象期間については、X 線分析を一部に含む総説も合わせると計 20 報の論文が掲載されている。

全体的な傾向として特筆すべき点としては、3D 分析に関する論文が 4 件も掲載されたことである^{2,10,11,12}、これは総説を除くと全体の約 1/3 におよぶ。コンフォーカル X 線光学系の発展により、元素の立体マッピング分析がより身近なものになりつつあるようだ。3D 以外では、WDXRF でダグレオタイプ写真 (19 世紀に発明された世界最初の写真技術) の定着・劣化・修復過程を解析した論文が興味深い¹⁴。古い写真の

劣化対策は文化財の保全という点で今後重要度を増すと思われることから、考古学的出土物・遺跡や絵画にひきつづきX線分析が活躍できる分野ではなかるうか。

* Vol.24は2009年12月掲載論文, Vol.25は2010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, **24**, 1599-1656. [DOI: 10.1039/B920784H]
- 2) 3D-reconstruction of an object by means of a confocal micro-PIXE — M.Žitnik, N.Grlj, P. Vaupeitič, P.Pelicon, K. Bučar, D.Sokaras, A.-G.Karydas, B.Kanngießer, **25**, 28-33. [DOI: 10.1039/B912058K]
- 3) Indirect determination of trace amounts of lithium *via* complex with iron by X-ray fluorescence spectrometry —B.Zawisza, **25**, 34-39. [DOI: 10.1039/B911010K]
- 4) Study on microscopic homogeneity of polymeric candidate reference materials BAM H001-BAM H010 by means of synchrotron μ -XRF and LA-ICP-MS—C.Simons, C.Mans, S.Hanning, A.Janßen, M.Radtke, U.Reinholz, M.Ostermann, M.Michaelis, J.Wienold, D.Alber, M.Kreyenschmidt, **25**, 40-43. [DOI: 10.1039/B917008A]
- 5) Atomic spectrometry update. Environmental analysis—O.T.Butler, W.R.Cairns, J.M.Cook, C.M.Davidson, **25**, 103-141. [DOI: 10.1039/B925232K]
- 6) X-ray emission by electron impact as a surface characterization tool for the light elements B, C, N and O: sensitivity factors and effective attenuation length—I.Caretti, N.Fanegas, Z.Martin, R.Torres, I.Jiménez, **25**, 150-155. [DOI: 10.1039/B920966B]
- 7) Quantitative imaging of element spatial distribution in the brain section of a mouse model of Alzheimer's disease using synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis —H.-J.Wang, M.Wang, B.Wang, X.-Y.Meng, Y.Wang, M.Li, W.-Y.Feng, Y.-L.Zhao, Z.-F.Chai, **25**, 328-333. [DOI: 10.1039/B921201A]
- 8) Investigation of the stages of citrus greening disease using micro synchrotron radiation X-ray fluorescence in association with chemometric tools—F.M.V.Pereira, D.M.B.P.Milori, **25**, 351-355. [DOI: 10.1039/B920980H]
- 9) Direct quantitative speciation of selenium in selenium-enriched yeast and yeast-based products by X-ray absorption spectroscopy confirmed by HPLC-ICP-MS—L.Yu-Feng, W.Xiaoyan, W.Liming, L.Bai, G.Yuxi, C.Chunying, **25**, 426-430. [DOI: 10.1039/B921570K]
- 10) Element-to-tissue correlation in biological samples determined by three-dimensional X-ray imaging methods —B.De Samber, G.Silversmit, K.De Schampelaere, R.Evens, T.Schoonjans, B.Vekemans, C.Janssen, B.Masschaele, L.Van Hoorebeke, I.Szaloki, **25**, 544-553. [DOI: 10.1039/B918624G]
- 11) A compact 3D micro X-ray fluorescence spectrometer with X-ray tube excitation for archaeometric applications —I.Mantouvalou, K.Lange, T.Wolff, D.Grötzsch, L.Lühl, M.Haschke, O.Hahn, B.Kanngießer, **25**, 554-561. [DOI: 10.1039/B915912F]
- 12) Development of laboratory confocal 3D-XRF spectrometer and nondestructive depth profiling—K.Nakano, K.Tsuji, **25**, 562-569. [DOI: 10.1039/B916974A]
- 13) Quantification of energy dispersive SRXRF for the certification of reference materials at BAMline—M.Radtke, L.Vincze, W.Görner, **25**, 631-634. [DOI: 10.1039/B926596A]
- 14) Monitoring the photographic process, degradation and restoration of 21st century Daguerreotypes by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry—E.Da Silva, M.Robinson, C.Evans, A. Pejović-Milić, D.V.Heyd, **25**, 654-661. [DOI: 10.1039/B913911G]
- 15) Advances in atomic spectrometry and related techniques —E.H.Evans, J.A.Day, C.Palmer, C.M.M.Smith, **25**, 760-784. [DOI: 10.1039/C005211F]
- 16) Analytical atomic spectrometry in Japan over the last 25 years—H.Haraguchi, N.Furuta, **25**, 1371-1377. [DOI: 10.1039/C005496H]
- 17) X-Ray fluorescence spectroscopy and mapping using

- excitation from white and broad bandpass synchrotron radiation—N.S.McIntyre, N.Sherry, M.S.Fuller, R.Feng, T.Kotzer, **25**, 1381-1389. [DOI: 10.1039/C004581K]
- 18) Atomic spectrometry update-X-ray fluorescence spectrometry—M.West, A.T.Ellis, P.J.Potts, C.Streli, C.Vanhoof, D.Wegrzynek, P.Wobruschek, **25**, 1503-1545. [DOI: 10.1039/C005501H]
- 19) 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]
- 20) Eu and Tb quantitation in luminescent γ -ZrP-organometallics compounds by TXRF direct solid procedure—R.Fernández-Ruiz, J.C.Rodríguez-Ubis, Á.Salvador, E.Brunet, O.Juanes, **25**, 1882-1887. [DOI: 10.1039/C0JA00043D]

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

Vol.176は従来厄介者扱いされてきた「電子分光法におけるチャージング」を積極的に利用しようという特集号であり、試料固有の電荷分布測定に適用を試みた例を二つ挙げる。1)は急速冷凍法(1分で-150)を用いることにより、シリカ表面の電気二重層内をXPSにより調べることが可能となった。2)は金基板上に自己組織化した有機単分子膜中の電荷分布について調べ、感度や解釈の面でまだまだ検討の余地はあるものの、基板から分子への電荷移動について原子スケールで調べることができるユニークな手法として、材料研究にも有用な情報が得られることが示唆されている。Vol.177 (Issues 2-3)は「水と水素結合の内殻分光」の特集で、P.Wernetらの報告から始まったX線分光法による水の局所構造解析に関する論争は未だ決着をみていないが、その現状について実験³⁾と理論⁴⁾の両面から纏められている。Vols.178-179は「XPS」の特集で、5)は多原子共鳴などを含めた固体XPS理論、6)は密度関数法による内殻電子の結合エネルギー計算、7)は無秩序合金の電子分光、8)はエネルギーロスの基礎過程と深さ方向分析への応用、9)は全反射

XPS、10)は多変量解析によるナノ材料の3Dイメージング、11)は半導体産業における超薄膜の評価に関する総説である。Vol.181 (Issue 1)は「Strong Correlations and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy」に関する国際ワークショップ(Zurich, 19-24 July 2009)のプロシーディングス号で、新しい鉄系超電導体を代表とする強相関係の解明に期待が寄せられている。Vol.181 (Issues 2-3)は「Electronic Spectroscopy and Structure」(ICISS-11, Nara, 06-10 October 2009)のプロシーディングス号で、電子分光に限らず photon-in/ photon-outタイプの手法を含め多くの研究例が報告されている。

その他の論文も含めた全体の傾向として、XPSは硬X線(2-15 keV)を使ってバルクの電子物性評価へ¹²⁾、XAS/XESはSi₃N₄窓の開発により軟X線(0.2-2 keV)による液体試料の常態での分析へ^{13,14)}と広がっていることが感じられた。

* Vol.175は2009年12月掲載論文、Vol.176-182は2010年掲載論文。

- 1) Electrical double layer at the mineral-aqueous solution interface as probed by XPS with fast-frozen samples—A.Shchukarev, **176**, 13-17. [DOI:10.1016/j.elspec.2009.03.020]
- 2) Chemically resolved electrical measurements in organic self-assembled molecular layers—H.Cohen, **176**, 24-34. [DOI:10.1016/j.elspec.2009.05.009]
- 3) X-ray absorption spectroscopy and X-ray Raman scattering of water and ice; an experimental view—A.Nilsson, D.Nordlund, I.Waluyo, N.Huang, H.Ogasawara, S.Kaya, U.Bergmann, L.-Å.Näslund, H.Öström, P.Wernet, K.J.Andersson, T.Schiro, L.G.M.Pettersson, **178-179**, 99-129. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.02.005]
- 4) Theoretical approximations to X-ray absorption spectroscopy of liquid water and ice—M.Leetmaa, M.P.Ljungberg, A.Lyubartsev, A.Nilsson, L.G.M.Pettersson, **178-179**, 135-157. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.02.004]
- 5) 'Reprint of' New Developments in Theory of X-ray Photoemission from Solids—T.Fujikawa, **178-179**, 33-60.

- [DOI:10.1016/j.elspec.2010.02.001]
- 6) Accurate core-electron binding energy shifts from density functional theory—Y.Takahata, A.D.S.Marques, **178-179**, 80-87. [DOI:10.1016/j.elspec.2009.03.018]
- 7) Electron spectroscopy of disordered metal alloys—P.Weightman, R.J.Cole, **178-179**, 100-111. [DOI:10.1016/j.elspec.2009.05.003]
- 8) Energy loss in XPS: Fundamental processes and applications for quantification, non-destructive depth profiling and 3D imaging—S.Tougaard, **178-179**, 128-153. [DOI:10.1016/j.elspec.2009.08.005]
- 9) Total reflection X-ray photoelectron spectroscopy: A review—J.Kawai, **178-179**, 268-272. [DOI:10.1016/j.elspec.2009.12.001]
- 10) Structure determination of nanocomposites through 3D imaging using laboratory XPS and multivariate analysis—K.Artyushkova, **178-179**, 292-302. [DOI:10.1016/j.elspec.2009.05.014]
- 11) XPS and angle resolved XPS, in the semiconductor industry: Characterization and metrology control of ultra-thin films—C.R.Brundle, G.Conti, P.Mack, **178-179**, 433-448. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.03.008]
- 12) X-ray photoelectron spectroscopy using hard X-rays—L.Kövr, **178-179**, 241-257. [DOI:10.1016/j.elspec.2009.12.004]
- 13) Molecular structure in water and solutions studied by photon-in/photon-out soft X-ray spectroscopy—J.Guo, Y.Luo, **178-179**, 181-191. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.02.011]
- 14) The solvation of ions and molecules probed via soft X-ray spectroscopies—E.F.Aziz, **178-179**, 168-180. [DOI:10.1016/j.elspec.2010.02.009]

J. Synchrotron Rad. (担当：江場宏美)

本誌は年6回、奇数月の発行であり、2010年はVol.17のPart.1～6が刊行された。Vol.17に掲載された約100報の論文のほとんどが放射光のうちでもX線領域のものであり、かつX線分析に関係のあるものであっ

た。X線以外の波長域の放射光を利用する分析や、また放射光照射による微細加工など分析以外を目的とする論文は、各号(Part)に1本掲載されているかいないか、という程度である。Vol.17の全論文のうち7割弱が、新しい分析手法や解析理論および、光学系や分析装置の開発とその評価に関するものである。残りが利用研究、すなわち生物系試料や無機物試料、その他の分析結果の報告に主眼を置いている。前者のうち、3分の1程度が集光素子や分光素子などの光学系や、2次元検出器ほかの新しい検出装置の開発・評価を目的とするものである。3分の2程度が具体的な分析を意識した装置・手法や理論についてのものであり、その内訳としては、XASおよびXAFSが格段に多く、他に比較的件数があるのがXRD、XRF、トモグラフィーなどである。これらの分析法を使ったマッピングや、2次元検出器を用いるイメージングについての論文も多い。利用研究における分析方法の内訳も同じような勢力分布である。Part.2には特に、European Geosciences Union (EGU)の会合で発表された論文をまとめた“Synchrotron radiation in soil and geosciences”の特集が含まれており、土壌や鉱物などの分析に関する報告が掲載されている。以下に、装置や理論の検討により分析手法の改良や新しい分析技術の提案をしている論文の中から、本誌担当者が特に興味をもったものを挙げる。まず、1)は、分光結晶に温度勾配を与えて格子定数を連続的に変化させることで集光条件(位置)を変え、コンパクトな分光器でありながら試料空間を広く取りつつ、高分解能のスペクトル測定を可能としたというものである。2)は、従来のX線反射率測定では斜入射X線が試料表面で広がるのに対して、kinofomレンズによる集光X線を利用することで、分析領域を限定することができ、表面の不均一性など論じることを可能とした斜入射法においては幾何学的な宿命とも言えるビーム照射面積の広がりに対して、高水準の技術開発により“常識”を覆そうとする姿勢に好感のもてる研究である。3)は、ビームライン技術に関するもので、軟X線は窓材による吸収のための減衰が大きいことから、窓材不要の差動排気システム

を設計したというもの . 4) は多結晶鉄箔中の個々のグレインに1 μm 径のビームを照射して単結晶散漫散乱を観察し、欠陥構造を調べたというものである . 本誌は全般的にXAFSの理論や解析法に関する論文も多い . 5) は、Core hole effect によってプリエッジの形状が大きく変わることを示し、考慮する必要性を指摘した . 6) は、4つのイオンチェンバを設けて4試料のXASを同時に測定できるようにし、入射X線エネルギーの再現不良に基づくあいまいさを回避し試料相互の絶対的な比較が可能になるというもので、テクニカルな内容ではあるが、重要なところを押さえていると感じる . 次にXRFであるが、XRFの汎用性、つまり多様な試料へのアプリケーションを意識した装置開発も重要である . 7) はマイクロビーム照射によって発生したXRFをポリキャピラリハーフレズで集めて平行化し、平板結晶分光器で分析した . ほかに、いわゆるX線顕微鏡によるイメージ取得と、 μ -XANES等による局所分析の組み合わせの研究例もいくつか報告されている . そのうちでも文献8) はビームライン周辺技術により高輝度X線マイクロビームによる高速スキャンを可能としたものであり、短時間でのマッピング測定を可能とした . 9) は、共焦点配置によるマイクロXRFをダイヤモンドアンビルセル(DAC)に組み合わせたもの . 共焦点をDAC内の試料に絞ることで、セル構成部材からのバックグラウンドの低減に成功した . 10) は、30 nmの空間分解能の走査・透過型X線顕微鏡によりマッピングを行ったものであるが、透過イメージの吸収端前後での減算ではなく、除算をすることでより正確で感度の高い元素分析が可能となったと報告している .

1) Temperature gradient analyzers for compact high-resolution X-ray spectrometers—D.Ishikawa, A.Q.R.Baron, **17**, 12-24. [DOI: 10.1107/S0909049509043167]

2) Application of kinoform lens for X-ray reflectivity analysis—M.K.Tiwari, L.Alianelli, I.P.Dolbnya, K.J.S.Sawhney, **17**, 237-242.

[DOI: 10.1107/S0909049509055009]

3) Development of a differential pumping system for

soft X-ray beamlines for windowless experiments under normal atmospheric conditions—Y.Tamenori, **17**, 243-249. [DOI: 10.1107/S0909049509052571]

4) X-ray microdiffraction analysis of radiation-induced defects in single grains of polycrystalline Fe—E.D.Specht, F.J.Walker, W.Liu, **17**, 250-256.

[DOI: 10.1107/S0909049509052078]

5) Electronic structure effects on B K-edge XANES of minerals—O.Sipr, F. Rocca, **17**, 367-373.

[DOI: 10.1107/S0909049510008800]

6) Simultaneous XAFS measurements of multiple samples—B.Ravel, C.Scorzato, D.P.Siddons, S.D.Kelly, S.R.Bare, **17**, 380-385.

[DOI: 10.1107/S0909049510006230]

7) Wavelength-dispersive spectrometer for X-ray microfluorescence analysis at the X-ray microscopy beamline ID21 (ESRF)—J.Szlachetko, M.Cotte, J.Morse, M.Salomé, P.Jagodzinski, J.-C.Dousse, J.Hoszowska, Y.Kayser, J.Susini, **17**, 400-408.

[DOI: 10.1107/S0909049510010691]

8) Fast-scanning high-flux microprobe for biological X-ray fluorescence microscopy and microXAS—R.A.Barrea, D.Gore, N.Kujala, C.Karanfil, S.Kozyrenko, R.Heurich, M.Vukonich, R.Huang, T.Paunesku, G.Woloschak, T.C.Irving, **17**, 522-529.

[DOI: 10.1107/S0909049510016869]

9) A confocal set-up for micro-XRF and XAFS experiments using diamond-anvil cells—M.Wilke, K.Appel, L.Vincze, C.Schmidt, M.Borchert, S.Pascarelli, **17**, 669-675. [DOI: 10.1107/S0909049510023654]

10) Ratio-contrast imaging of dual-energy absorption for element mapping with a scanning transmission X-ray microscope—X.Z.Zhang, Z.J.Xu, R.Z.Tai, X.J.Zhen, Y.Wang, Z.Guo, R.Yan, R.Chang, B.Wang, M.Li, J.Zhao, F.Gao, **17**, 804-809 [DOI: 10.1107/S0909049510031250]

Phys. Rev. A (担当: 林 久史)

PRAに掲載されたX線関連の論文は46報であるが、

それらの研究は以前からの継続研究が多く、やや停滞感を感じた。とはいえ、X線分析に役立つような論文も無論ある。たとえば、昨年度も紹介したHan等のグループは、なお特性X線の強度比： $K\beta/K\alpha$ の測定を精力的に行っており、この強度比を足がかりとして、鉄、クロム、ニッケル合金の価電子配置を調べたり¹⁾、鉄、ニッケル、チタン、コバルト合金系のアニーリングの影響を論じたり²⁾、チタン-コバルト系での電荷移動を検討したりしている³⁾。また、原子番号が12~30の元素に電子を照射したとき観測される $K\alpha$ サテライト⁴⁾や $K\beta$ サテライト⁵⁾の研究、PIXEと関連するAgの L_1 吸収の研究⁶⁾やPdの L -ハイパーサテライトの研究⁷⁾など、地味ながらも材料分析の現場では重要な研究も見られた。

PRAにX線レーザー関係の論文が比較的多い(12報)のは例年通りであるが、その中で目をひいたのはKrasniqi等の論文⁸⁾であった。ここでは、X線自由電子レーザーと、角度とエネルギーの両方の分解能をもった広範囲の電子イメージング技術を光電子ホログラフィー法と組み合わせることで実現するビジョン(夢)が語られている。彼等はこれらの組み合わせから、「フェムト秒の時間分解能で、オングストロームの空間分解能をもった、中規模サイズの分子内部の3Dスナップショット」がとれるとしており、様々な近似レベルで理論計算を行っている。光電子ホログラフィーを用いる本法は、試料に長周期構造を要求しないため、X線回折では調べにくい気相中の分子やクラスターにも適用できる。筆者にはこれが本当に実現できるのか、現時点では判断できないが、分析化学者の究極の夢のひとつを実現しようとする企図に敬意を表し、今後を見守りたい。

* Vol.80は2009年12月掲載論文、Vol.81~82は2010年掲載論文

1) Valence-electron configuration of Fe, Cr, and Ni in binary and ternary alloys from $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratios—I.Han, L.Demir, **80**, 052503. [DOI: 10.1103/PhysRevA.80.052503]

2) Effect of annealing treatment on $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray inten-

sity ratios of 3d transition-metal alloys—I.Han, L.Demir, **81**, 062514. [DOI: 10.1103/PhysRevA.81.062514]

3) Relative K X-ray intensity studies on valence-electron structure of Ti and Co in Ti_xCo_{1-x} alloys—I.Han, L.Demir, **82**, 042514. [DOI: 10.1103/PhysRevA.82.042514]

4) $K\alpha$ satellite transitions in elements with $12 \leq Z \leq 30$ produced by electron incidence—S.P.Limandri, R.D.Bonetto, A.C.Carreras, J.C.Trincavelli, **82**, 032505. [DOI: 10.1103/PhysRevA.82.032505]

5) $K\beta$ satellite and forbidden transitions in elements with $12 \leq Z \leq 30$ induced by electron impact—S.P. Limandri, A.C.Carreras, R.D.Bonetto, J.C.Trincavelli, **81**, 012504. [DOI: 10.1103/PhysRevA.81.012504]

6) Characteristic plateau in the L_1 -subshell ionization cross section of Ag induced by proton collisions—M. Kavčič, Ž.Šmit, **80**, 062706. [DOI: 10.1103/PhysRevA.80.062706]

7) Observation of internal structure of the L-shell X-ray hypersatellites for palladium atoms multiply ionized by fast oxygen ions—M.Czarnota, D.Banaś, M.Berset, D.Chmielewska, J.-Cl. Dousse, J.Hoszowska, Y.-P.Maillard, O.Mauron, M.Pajek, M.Polasik, P.A.Raboud, J.Rzadkiewicz, K.Słabkowska, Z.Sujkowski, **81**, 064702. [DOI: 10.1103/PhysRevA.81.064702]

8) Imaging molecules from within: Ultrafast angstrom-scale structure determination of molecules via photoelectron holography using free-electron lasers—F.Krasniqi, B.Najjari, L.Strüder, D.Rolles, A.Voitkiv, J.Ullrich, **81**, 033411. [DOI: 10.1103/PhysRevA.81.033411]

Phys. Rev. B (担当: 林 久史)

PRBに掲載されたX線関係の論文540報のうち、半数近い235報がX線回折を材料(ペロブスカイトが多い)評価に利用したものである。X線吸収分光(142報)や光電子分光(45報)を応用した論文もかなり多い一方で、蛍光X線(9報)に関係した論文は比較的少ない。これは、PRBのX線分析が磁性材料に傾斜していること(198報)に関係していると思われる。「磁

性」と「薄膜」(79報),さらに「共鳴」(66報)がPRBにおけるX線分析のキーワードである。こうした傾向は近年,ほとんど変わっていない。

本年のPRBでは,本誌読者にはおなじみの全反射蛍光X線法について,Kohil等によって興味深い方法論が提示された¹⁾。長周期のX線定在波を多層膜に入射したとき得られる蛍光X線プロファイルにフーリエ逆変換を施すことで,特別なモデルをつくらなくても選択した元素の分布がわかるという。彼らは,空気中と電極溶液中に置かれたSi基板上のTiO₂/Si/Mo多層膜についてTiの深さ分布を抽出することによって,彼らの方法論の正しさを主張している。方法論の独自性と限界も議論されているので,特に「埋もれた界面」の研究者には得るところがあると思われる。

蛍光X線に関する他の論文では,部分蛍光収量(PFY)をモニターして高分解能XANESを観測し,系の状態変化を研究したものが目についた。例えば,Wang等によるFe₂O₃の圧力相転移に伴う電子状態の研究²⁾や,共鳴X線発光分光も併用したYamaoka等によるCeFeAsO_{1-y}³⁾,YbNi₂Ge₂やYbPd₂Si₂⁴⁾の温度・圧力相転移の研究が挙げられる。Jaouen等はCeFe₂について,PFY-XANESの磁気円二色性(MCD)まで測定しており⁵⁾,PFY法による高分解能XANES測定がルーチンになったことを実感させられた。

最近X線集光技術も高度化が進んでおり,真の意味でのナノサイズのビーム集光も実現されつつある。Yanは位相型回折レンズ(キノフォームレンズ)によるナノ集光について,様々な理論モデルによるシミュレーションを行った⁶⁾。ところで,X線顕微鏡には透過型電子顕微鏡(TEM)という強力なライバルがいるが,D'Alfonso等は,TEM+エネルギー分散型X線分光法で,原子レベルの分解能で化学分析が可能なることをシミュレートした⁷⁾。どちらの論文もX線顕微鏡分光に興味のある読者には面白いと思う。

アルカリ金属は,化学反応を起こさずに液体アンモニアに溶解,高濃度で溶かすと黄金色の液体金属になる。こうした金属-アンモニア溶液は,ランダム系の金属-絶縁体転移の研究でノーベル賞(1977)を受賞

したモット卿が強い関心を示した系であった。Wang等⁸⁾は,この系のプラズモンをX線非弾性散乱法で測定し,金属濃度が低くなるほど電子相関が強まるという興味深い結果を得た。最近,軟X線領域で溶液の研究がさかんだが,この系も新たな研究対象としてリバイバルするかもしれない。

ELNESやXAFSの計算においては,内殻空孔の影響を取り込むことが重要であることは広く知られている。WIEN2kなど通常のバンド計算ソフトでは,内殻空孔の影響は,まず超格子をつくり,その中の1原子に空孔を導入して取り込むのが常道である。しかしこのやり方では,計算時間が飛躍的に増大する上,収束が悪いという難点がある。この論文⁹⁾では,FEFFコードの開発者として有名なJ. Rehr教授のグループが,超格子なしで内殻空孔の影響を取り込む方法を示している。ダイヤモンドやCuのK-XAFS,GaNのN K-XAFSの計算例も掲載されている。FEFFユーザーは必読の論文であろう。

最後に,「X線では水素はよく見えない。」という,多くのX線ユーザーの常識に挑戦しているかに見える論文を紹介したい。Nordlund等¹⁰⁾は,Rh(0001)上の水やCu(110)上のグリシンのアミノ基のXAFSを検討し,XAFSは水素結合をよく反映しており,プリエッジ構造が非対称の水素結合に随伴する一方,ポストエッジは水素結合の形成と直接結びついていると結論した。こうした解析に基づいて,彼らは水のO K-XAFSについて詳細な解釈を試みている。関心のある方は一読されたい。

* Vol.80は2009年12月掲載論文,Vol.81~82は2010年掲載論文

1) Direct method for imaging elemental distribution profiles with long-period X-ray standing waves—V. Kohli, M. J. Bedzyk, P. Fenter, **81**, 054112.

[DOI: 10.1103/PhysRevB.81.054112]

2) High-pressure evolution of Fe₂O₃ electronic structure revealed by x-ray absorption—S. Wang, W. L. Mao, A. P. Sorini, C.-C. Chen, T. P. Devereaux, Y. Ding, Y. Xiao, P. Chow, N. Hiraoka, H. Ishii, Y. Q. Cai, C.-C. Kao, **82**, 144428. [DOI:

- 10.1103/PhysRevB.82.144428]
- 3) Hybridization and suppression of superconductivity in CeFeAsO_{1-y} : Pressure and temperature dependence of the electronic structure—H.Yamaoka, I.Jarrige, A.Ikeda-Ohno, S.Tsutsui, J.-F.Lin, N.Takeshita, K.Miyazawa, A.Iyo, H.Kito, H.Eisaki, N.Hiraoka, H. shii, K.-D.Tsuei, **82**, 125123. [DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125123]
- 4) Temperature and pressure-induced valence transitions in YbNi_2Ge_2 and YbPd_2Si_2 —H.Yamaoka, I.Jarrige, N.Tsujii, J.-F.Lin, N.Hiraoka, H.Ishii, K.-D.Tsuei, **82**, 035111. [DOI: 10.1103/PhysRevB.82.035111]
- 5) X-ray magnetic circular dichroism of CeFe_2 by resonant inelastic X-ray scattering—N.Jaouen, S.G. Chiuzbăian, C. F.Hague, R.Delaunay, C.Baumier, J. Lüning, A. Rogalev, G. Schmerber, J.-P. Kappler, **81**, 180404. [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.180404]
- 6) X-ray nanofocusing by kinoform lenses: A comparative study using different modeling approaches—H.Yan, **81**, 075402. [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.075402]
- 7) Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive X-ray spectroscopy—A.J.D'Alfonso, B.Freitag, D.Klenov, L.J.Allen, **81**, 100101 [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.100101]
- 8) Evolution of a strongly correlated liquid with electronic density—X.Wang, C.A.Burns, A.H.Said, C.N.Kodituwakku, Y.V. Shvydko, D.Casa, T.Gog, P.M. Platzman, **81**, 075104. [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.075104]
- 9) Calculations of electron energy loss and X-ray absorption spectra in periodic systems without a supercell—K.Jorissen, J.J.Rehr, **81**, 245124. [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.245124]
- 10) Sensitivity of X-ray absorption spectroscopy to hydrogen bond topology—D. Nordlund, H. Ogasawara, K. J. Andersson, M. Tatarikhov, M. Salmerón, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, **80**, 233404. [DOI: 10.1103/PhysRevB.80.233404]

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線分析に関係する論文が各巻 (Volume) に60報前後掲載されている。各号 (issue) のセクション “Plasma and Beam Physics” では、自由電子レーザー (FEL) など光源技術に関する論文が複数報告されている。また “Condensed Matter” などでは、各種X線分析法を利用して解析した結晶構造や原子レベル構造、電子構造、そして物性について論じたさまざまな論文が掲載されている。その他のセクションに分類されているX線分析関連文献も多い。まず光源技術の論文について紹介すると、種類としてはレーザー励起X線源およびFELの論文が多い。文献4)ではチタンサファイアレーザーをアルゴンガスのジェットに照射することで、高強度で低バックグラウンドのAr K X線を短い時間幅 (10 fs) で発生することができたと報告している。また7)では20フェムト秒のレーザーを用いてコヒーレント軟X線を発生させ、シングルショットでのフーリエ変換ホログラムを得ることができた。8)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 $K\alpha$ 線強度の測定により調べ、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もので、X線源としても参考にならう。次にFELについては、ここでは特にX線分析への応用が明確なものを紹介すると、2)はFELを用いてフェムト秒の時間分解測定を行うため、リファレンスとしての別のフェムト秒レーザーを使用することで、同期精度を上げられることを示したものである。また1)は、10 nm前後の周期的な組織構造からの回折を、軟X線領域のFELのシングルショットにより観察したもので、ナノメータスケールの結晶構造とそのダイナミクス研究の可能性を示した。6)はFELの高強度光を照射して2つの光子を連続的に吸収させた N_2 分子について、光電子分光とオージェ電子分光によって解析し、K殻の2つの空孔は片方のN原子に偏って生成されるということを確認した。今後、内殻二重空孔 (DCH) 分光を発展させる上で重要な情報である。これらのほかに、実験室系

の装置に関する論文でも注目に値するものがあつた。走査型透過電子顕微鏡(STEM)ではオングストロームオーダーの分解能が実現しており,これにEELSを組み合わせたSTEM-EELSも報告されているが,3)ではより直接的な化学情報を取得するためEDXと組み合わせて,STEM画像に対応する原子コラム(原子列)の分解能(1.47 Å)での元素マップを短時間で得ることができた。原子分解能での元素分析の実現によって,半導体材料その他における超微細な元素分布と物性との関係など高度な評価が可能になると期待でき,非常に有力と思われる。最後に,興味深いX線分析結果について紹介する。上述のとおり各種の物質・材料について多数の報告があるが,本誌担当者は6)に注目した疎水性表面とその上に置かれた水との間はどうなっているのかという古くからある命題に対して,X線反射率測定により低密度の領域(ギャップ)があることを示した。接触角の大きな条件を作り,分解能よりも大きな密度分布を作ることによって,明瞭な観察が実現したということである。Simpleではあるがfundamentalな現象の解明にX線反射率が有用であることを再確認させるものである。

1) Diffraction Properties of Periodic Lattices under Free Electron Laser Radiation—I.Rajkovic, G.Busse, J.Hallmann, R.Moré, M.Petri, W.Quevedo, F.Krasniqi, A.Rudenko, T.Tschentscher, N.Stojanovic, S.Düsterer, R.Treusch, M.Tolkiehn, S.Techert, **104**, 125503.

[DOI:10.1103/PhysRevLett.104.125503]

2) Electron Bunch Timing with Femtosecond Precision in a Superconducting Free-Electron Laser—F.Löhl, V.Arssov, M.Felber, K.Hacker, W.Jalmuzna, B.Lorbeer, F.Ludwig, K.-H.Matthiesen, H.Schlarb, B.Schmidt, P.Schmüser, S.Schulz, J.Szewinski, A.Winter, J.Zemella, **104**, 144801.

[DOI:10.1103/PhysRevLett.104.144801]

3) Emergent Chemical Mapping at Atomic-Column Resolution by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy in an Aberration-Corrected Electron Microscope—M.-W.Chu, S.C.Liou, C.-P.Chang, F.-S.Choa, C.H.Chen, **104**, 196101.

[DOI:10.1103/PhysRevLett.104.196101]

4) Intense High-Contrast Femtosecond K-Shell X-Ray Source from Laser-Driven Ar Clusters—L.M.Chen, F.Liu, W.M.Wang, M.Kando, J.Y.Mao, L.Zhang, J.L.Ma, Y.T.Li, S.V.Bulanov, T.Tajima, Y.Kato, Z.M.Sheng, Z.Y.Wei, J.Zhang, **104**, 215004.

[DOI:10.1103/PhysRevLett.104.215004]

5) How Water Meets a Very Hydrophobic Surface—S.Chattopadhyay, A.Uysal, B.Stripe, Y.-G.Ha, T.J.Marks, E.A.Karapetrova, P.Dutta, **105**, 037803.

[DOI:10.1103/PhysRevLett.105.037803]

6) Double Core-Hole Production in N₂: Beating the Auger Clock—L.Fang, M.Hoener, O.Gessner, F.Tarantelli, S.T.Pratt, O.Kornilov, C.Buth, M.Gühr, E.P.Kanter, C.Bostedt, J.D.Bozek, P.H.Bucksbaum, M.Chen, R.Coffee, J.Cryan, M.Glownia, E.Kukk, S.R.Leone, N.Berrah, **105**, 083005. [DOI:10.1103/PhysRevLett.105.083005]

7) Single-shot Femtosecond X-Ray Holography Using Extended References—D.Gauthier, M.Guizar-Sicairos, X.Ge, W.Boutu, B.Carré, J.R.Fienup, H.Merdji, **105**, 093901. [DOI:10.1103/PhysRevLett.105.093901]

8) 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.Delettrez, 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]

Powder Diffraction (担当: 松林信行)

今回,新たな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ある。基本的に年4冊季刊で3月,6月,9月,12月に発行され,2008年から国際会議のProceedingsが年1回Supplementとして出されている。TECHNICAL ARTICLESとして技術論文が出されている他,NEW DIF-

FRACTION DATAとして新規物質や旧データの質の改良等の新規粉末X線回折データ, LABORATORY NOTEとして実験室装置に関する技術報告, CRYSTALLOGRAPHY EDUCATIONとして結晶学の分野の教育に関する報告, REVIEW ARTICLEとして総説, INTERNATIONAL REPORTSとして国際会議の報告が掲載されている. 約25%が新規粉末X線回折データであり, 創刊以来の本誌の趣旨として歓迎するとのことである. 今回対象としたのは2009年Vol.24(4)から2010年Vol.25(3)の4冊の原著技術論文43報とSupplementのThe Tenth Chinese National Conference on X-Ray Diffraction and ICDD Workshopの13報である. 一部中性子線を利用したものもあるが, ほとんどがX線を利用した論文である. 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23報を独断でセレクトした.

データ解析としてはリートベルト法の応用改良に関する論文^{1-5,20,21)}が多く, 他に最小2乗フィッティングによる解析に関する論文^{6,10)}があった. また, 精度は高くないようであるがシリコン単結晶基板上の50 nmから5 μ mのCoとSmCo薄膜の厚さをXRD測定結果から決定しようとする論文¹³⁾があった.

測定手法に関しては, *in situ*測定に関するもの⁷⁾, マイクロ領域の測定解析^{9,14,23)}, ナノ領域の解析¹⁵⁾, シングルパルスXRDによる動的解析¹²⁾があった. 放射光を利用した最先端の測定^{11,16,22)}がある一方で, あえて放射光ではなく市販のXRD装置で複雑なヘテロエピタキシャル構造の精密な測定解析を行ったものがあった⁸⁾. *epi* Ge/Pr₂O₃/Si(111)で間のPr₂O₃バッファ層の配向が他と逆向きであるという特定のケースで可能となったものであるが, 必ずしも放射光を使わなくとも実験室の装置でも高度な研究ができる可能性を示したものである. 粉末X線回折のカテゴリーからははずれると思われるが, X線CT(computed tomography)シミュレーションに関する論文¹⁷⁾や, μ -XRFに関する論文^{18,19)}も掲載されていた. 粉末X線回折という原則に囚われず, 広くX線や中性子線を利用した材料

解析に関する論文を掲載しているようである.

* Vol.24は2009年12月掲載論文, Vol.25は2010年掲載論文

- 1) Thermodiffraction and crystal structures of the hexagonal-tungsten-bronze-related $K_3Al_3F_{12} \cdot nH_2O$ ($n=2,1$)—A.Le Bail, **24**, 292-300. [DOI: 10.1154/1.3257585]
- 2) Crystal structure of NaAlF₄, a new aristotype—A.Le Bail, **24**, 301-305. [DOI: 10.1154/1.3257603]
- 3) Structural and magnetic studies of a new intermetallic compound: Er₂Cu_{10.9}Ga_{6.1}—B.Belgacem, R.B.Hassen, M.Pasturel, H.Noel, **24**, 306-310. [DOI: 10.1154/1.3257608]
- 4) Debye temperature of 4H-SiC determined by X-ray powder diffraction—T.H.Peng, Y.F.Lou, S.F.Jin, W.Y.Wang, W.J.Wang, G.Wang, X.L.Chen, **24**, 311-314. [DOI: 10.1154/1.3257905]
- 5) Electron density distribution and crystal structure of lithium strontium silicate, Li₂SrSiO₄—Y.Hirano, T.Iwata, K.Momma, K.Fukuda, **25**, 4-8. [DOI: 10.1154/1.3308570]
- 6) Least-squares refinement of biaxial stress components and unit-cell parameter in a 111 textured cubic TiN polycrystalline thin film by X-ray diffraction—R.Yokoyama, J.Harada, Y.Akaniwa, **25**, 25-30. [DOI: 10.1154/1.3314899]
- 7) Determination of equilibrium transformation temperatures Ae₃ and Ae₁ for low-carbon steels using the *in situ* high-temperature X-ray diffraction technique,—F.Equihua, A.Salinas, **25**, 31-37. [DOI: 10.1154/1.3308411]
- 8) Laboratory-based characterization of heteroepitaxial structures: Advanced experiments not needing synchrotron radiation—P.Zaumseil, A.Giussani, T.Schroeder, **25**, 92-98. [DOI: 10.1154/1.3392302]
- 9) Nanoscale strain characterization in microelectronic materials using X-ray diffraction—C.E.Murray, A.J.Ying, S.M. Polvino, I.C.Noyan, Z.Cai, **25**, 108-113. [DOI: 10.1154/1.3394205]
- 10) XRD total pattern fitting applied to study of microstructure of TiO₂ films—Z. Matěj, R.Kužel, L.Nichtová, **25**,

- 125-131. [DOI: 10.1154/1.3392371]
- 11) Tests of microstructure reconstruction by forward modeling of high energy X-ray diffraction microscopy data—C.M.Hefferan, S.F.Li, J.Lind, R.M.Suter, **25**, 132-137. [DOI: 10.1154/1.3427328]
- 12) Observations of shock-loaded tin and zirconium surfaces with single-pulse X-ray diffraction—D.V.Morgan, M.Grover, D.Macy, M.Madlener, G.Stevens, W.D.Turley, **25**, 138-142. [DOI: 10.1154/1.3402838]
- 13) Thickness determination of SmCo films on silicon substrates utilizing X-ray diffraction—I.Vander, R.W.Zuneska, F.J.Cadieu, **25**, 149-153. [DOI: 10.1154/1.3392301]
- 14) Bifocal miniature toroidal shaped X-ray mirrors—S.Cornaby, D.Smilgies, D.H.Bilderback, **25**, 154-156. [DOI: 10.1154/1.3402441]
- 15) Towards sub-100-nm X-ray microscopy for tomographic applications—P.Bruyndonckx, A.Sasov, B.Pauwels, **25**, 157-160. [DOI: 10.1154/1.3416936]
- 16) Latest developments in microtomography and nanotomography at PETRA III—A.Haibel, F.Beckmann, T.Dose, J.Herzen, M.Ogureck, M.Müller, A.Schreyer, **25**, 161-164. [DOI: 10.1154/1.3428364]
- 17) Monte Carlo simulations for the evaluation of various influence factors on projections in computed tomography—B.Chyba, M.Mantler, M.Reiter, **25**, 165-168. [DOI: 10.1154/1.3394014]
- 18) Dual detection X-ray fluorescence cryotomography and mapping on the model organism *Daphnia magna*—B.De Samber, S.Vanblaere, R.Evens, K.De Schamphelaere, G.Wellenreuther, F.Ridoutt, G.Silversmit, T.Schoonjans, B.Vekemans, B.Masschaele, L.Van Hoorebeke, K.Rickers, G.Falkenberg, I.Szaloki, C.Janssen, L. Vincze, **25**, 169-174. [DOI: 10.1154/1.3397114]
- 19) Combined multiple-excitation FP method for micro-XRF analysis of difficult samples—W.T.Elam, B.Scruggs, J.Nicolosi, **25**, 182-186. [DOI: 10.1154/1.3409113]
- 20) *Ab initio* structure determination of bethanechol chloride—A.Le Bail, **25**, 229-234. [DOI: 10.1154/1.3478380]
- 21) Rietveld refinement of X-ray powder data and bond-valence calculations of NdSrNi_{0.5}Cr_{0.5}O_{4.6} compound—H.Chaker, T.Roisnel, M.Ceretti, R.B.Hassen, **25**, 241-246. [DOI: 10.1154/1.3478715]
- 22) Compositional study of prehistoric pigments (Carriqueo rock shelter, Argentina) by synchrotron radiation X-ray diffraction—C.Vázquez, O.M.Palacios, L.Darchuk, L.M.Parra, **25**, 264-269. [DOI: 10.1154/1.3478884]
- 23) Microstructural characterization of the Portevin–Le Chatelier band in an Al–Mg alloy by X-ray diffraction line profile analysis—A.Sarkar, P.Mukherjee, P.Barat, **25**, 270-273. [DOI: 10.1154/1.3478567]
- Spectrochim. Acta, Part B: Atomic Spectrosc.** (担当：松尾修司)
- Vol.65, No.4 は CSI XXXVI, Vol.65, No.6 は TXRF 2009のプロシーディングスとなっている(CSI XXXVI については、X線分析の進歩, **41**, 219 (2010) を参照)。これらを含めて本誌で掲載された X 線分析関連の論文数は 43 報であった。手法としては TXRF 関連の論文^{6,10,12,13,15}が 15 報, TXRF 以外の XRF 関連の論文^{2,7-9,11,13,14}が 16 報と例年同様 XRF に関する論文が多い。論文 4) は XRF の定量分析のレビューである。その他の手法として、X 線 CT⁸⁾ や XRF によるイメージング^{7,8)}, EPMA¹⁾, μ -PIXE^{2,14)}, XAS⁵⁾, X 線定在波法¹⁰⁾を利用した論文が見られる。
- XRF 装置においてイメージングにおける分解能の向上や測定の高速化のための開発および改良した論文が見られる^{3,7,9,11)}。分析対象物として生体・医療系^{8,12)}, および大気・土壌などの環境系^{1,10)}, 考古学遺物系^{2,6)}の試料が昨年同様多いが、これらの他に食品系^{13,15)}や核燃料であるアクチノイド元素¹⁴⁾を試料として分析した論文が見られる。
- XAS による論文において、S₃ ラジカル陰イオンの発色団を S K 吸収端 XANES スペクトルのプレッジに見出したという研究結果が報告されている⁵⁾。無機化学や材料の分野での S K 吸収端 XANES スペクトル

では硫黄単体,硫化物,亜硫酸塩,硫酸塩の同定に利用され,関連した研究が報告されている。ブレエッジに関する研究は生物化学分野において盛んであり,例えばアミノ酸中のSとFeと共有結合性の同定に利用されている。本論文はソーダライト系の組成構造を持つ群青色顔料が研究されている。顔料中の S_n ラジカルの研究は共鳴ラマンや電子スピン共鳴(ESP)によって行われている。論文では絵画に使われる3種類の青色顔料について,そのままの状態だけでなく,アニール処理した顔料のXANES測定結果が示されている。ブレエッジピークの位置は上述したS-Fe結合によるピーク位置よりも1eV程度低エネルギー側に現れている。ピーク分離によるピーク面積比からブレエッジピークは3原子中のS⁻に相当し,残りの原子Sは2470.4 eVのピークに帰属されると推論している。アニール処理において酸素と反応できる条件では,Sの酸化によりブレエッジピークの強度が減少し,物質も青色の色合いが薄くなり無色化している。このようにラジカルを有する発色団の分析にESRを用いず,XANESで行えた点で興味深い論文である。一方で,この論文では発色団の一部の定量結果をESRでの結果と比較して妥当であることを,ESRの結果を示さず文章のみで示しており,読者側で十分な議論ができず残念である。また,鉱石であり同様の構造を有するラズライトもブレエッジピークから約1%の S_3^- ラジカル陰イオンを内包していると思積もられたが,その存在量から推測される色よりも実際は深い青色を示す。XRDの結果から合成された顔料に較べラズライトの結晶性が高いことを理由としているが,これについてもXRDの結果が示されていないため,結晶性と発色の色合いとの関係の説明は十分とは言えない。しかし,ラジカルイオンの発色と結晶性との関係,それらとESRおよびXASの結果とが結びつくことにより物質の持つ色の研究の展開が期待される。

* Vol.64は2009年12月掲載論文,Vol.65は2010年掲載論文。

1) Comparison of direct-total-reflection X-ray fluorescence, sweeping-total-reflection Investigation of soil min-

eral component in the Baikal Region by X-ray electron probe microanalysis—O.Yu Belozerova, **64**, 1248-1252. [DOI: 10.1016/j.sab.2009.09.009]

2) Elemental analysis through X-ray techniques applied in archeological gold authentication - the case of Transylvanian gold and of the Dacian bracelets—B.Constantinescu, R.Bugoi, V.Cojocaru, R.Simon, D.Grambole, F.Munnik, E.Oberländer-Târnoveanu, **64**, 1198-1203. [DOI: 10.1016/j.sab.2009.08.007]

3) X-ray micro-imaging by capillary optics—D.Hampai, S.B.Dabagov, G.Cappuccio, G.Cibin, V.Sessa, **64**, 1180-1184. [DOI: 10.1016/j.sab.2009.08.006]

4) Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than 'infinite thickness': Difficulties and possibilities—R.Sitko, **64**, 1161-1172. [DOI: 10.1016/j.sab.2009.09.005]

5) X-ray absorption spectroscopy of ultramarine pigments: A new analytical method for the polysulfide radical anion S_3^- chromophore—M.E.Fleet, X.Liu, **65**, 75-79. [DOI: 10.1016/j.sab.2009.11.008]

6) Forensic application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for elemental characterization of ink samples—S.Dhara, N.L.Misra, S.D.Maind, S.A.Kumar, N.Chattopadhyay, S.K.Aggarwal, **65**, 167-170. [DOI: 10.1016/j.sab.2010.01.004]

7) Energy resolved X-ray fluorescence imaging based on a micropattern gas detector—J.F.C.A.Veloso, A.L.M.Silva, C.A.B.Oliveira, A.L.Gouvêa, C.D.R.Azevedo, L.Carramate, H.Natal da Luz, J.M.F.dos Santos, **65**, 241-247. [DOI: 10.1016/j.sab.2010.03.006]

8) Micro imaging analysis for osteoporosis assessment— I.Lima, M.L.F.Farias, N.Percegoni, D.Rosenthal, J.T.de Assis, M.J.Anjos, R.T.Lopes, **65**, 253-257. [DOI: 10.1016/j.sab.2009.12.004]

9) A new spectrometer for grazing incidence X-ray fluorescence for the characterization of Arsenic implants and Hf based high-k layers—D.Ingerle, F.Meirer, N.Zoeger, G.Pepponi, D.Giubertoni, G.Steinhauser, P.Wobrauschek,

- C.Streli, **65**, 429-433. [DOI: 10.1016/j.sab.2010.02.015]
- 10) Multilayer mirror as a substrate for total reflection X-ray fluorescence spectrometry—M.K.Tiwari, K.J.S.Sawhney, G.S.Lodha, **65**, 434-440. [DOI: 10.1016/j.sab.2010.02.011]
- 11) Depth profiles of Al impurities implanted in Si wafers determined by means of the high-resolution grazing emission X-ray fluorescence technique—Y.Kayser, D.Banae, W.Cao, J.-Cl.Dousse, J.Hoszowska, P.Jagodziński, M.Kavčič, A.Kubala-Kukuś, S.Nowak, M.Pajek, J.Szlachetko, **65**, 445-449. [DOI: 10.1016/j.sab.2010.02.013]
- 12) Study on trace elements behaviour in cancerous and healthy tissues of colon, breast and stomach: Total reflection X-ray fluorescence applications—T.Magalhães, M.L.Carvalho, A.von Bohlen, M.Becker, **65**, 493-498. [DOI: 10.1016/j.sab.2010.04.001]
- 13) Quantitative determination on heavy metals in different stages of wine production by Total Reflection X-ray Fluorescence and Energy Dispersive X-ray Fluorescence: Comparison on two vineyards—S.Pessanha, M.L.Carvalho, M.Becker, A.von Bohlen, **65**, 504-507. [DOI: 10.1016/j.sab.2010.04.003]
- 14) A comparison of two micro-beam X-ray emission techniques for actinide elemental distribution in microscopic particles originating from the hydrogen bombs involved in the Palomares (Spain) and Thule (Greenland) accidents—M.C.Jimenez-Ramos, M.Eriksson, J.García-López, Y.Ranebo, R.García-Tenorio, M.Betti, E.Holm, **65**, 823-829. [DOI: 10.1016/j.sab.2010.08.001]
- 15) Analytical determination of selenium in medical samples, staple food and dietary supplements by means of total reflection X-ray fluorescence spectroscopy—H.Stosnach, **65**, 859-863. [DOI: 10.1016/j.sab.2010.07.001]

Surf. Interface Anal. (担当: 永谷広久)

2010年6-7号に13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA'09),

10-11号には7th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC'09)のプロシーディングスが収録されているため、XPSやXRD、XASなどを材料表面¹⁻⁴⁾や薄膜⁵⁻¹⁰⁾、ナノ粒子¹¹⁻¹³⁾の状態分析に応用した研究が多数報告されている。また、5号のSurface Science Applications in Forensic Analysis 特集号には、 μ -XRD/ μ -XRF トモグラフィーによる多層構造試料(自動車の塗膜)の解析¹⁴⁾、XRF¹⁵⁾やPIXE¹⁶⁾の法医学的应用に関する報告も掲載されている。斜射蛍光収量XAS法を用いて固体酸化物型燃料電池の電極材料に使用される(La, Sr)MnO₃薄膜を *in situ* 測定した研究¹⁷⁾では、二次元ピクセル検出器で斜射蛍光X線強度の射出角依存性を測定し、表面近傍に存在するMnのXAFSスペクトルをnmオーダーの深さ分解能で測定することに成功している。角度分解能は二次元検出器のピクセル幅と試料からの距離などに依存し、試料表面が平滑であれば原理的に薄膜の表面極近傍(数nm)までの深さ分解測定が可能となるため、機能性材料の局所構造や化学状態を深さ方向解析する方法として発展が期待される。他にも、表面粗さに起因する散漫散乱を考慮した多層膜表面におけるXRRスペクトルに関する理論¹⁸⁾、マイクロカロリメータ型X線検出器の性能評価¹⁹⁾、スピ分解光電子顕微鏡による磁気イメージング²⁰⁾に関する報告などが掲載されている。

* Vol.41は2009年12月掲載論文, Vol.42は2010年掲載論文。

- 1) Angular accuracy and the comparison of two methods for determining the surface normal in a Kratos Axis Ultra X-ray photoelectron spectrometer—M.P.Seah, S.J.Spencer, **41**, 960-965. [DOI: 10.1002/sia.3127]
- 2) Interface characterization of a metal-oxide-semiconductor structure by biased X-ray photoelectron spectroscopy—M.Yoshitake, K.Ohmori, T.Chikyow, **42**, 70-76. [DOI: 10.1002/sia.3154]
- 3) High-resolution XPS spectromicroscopy—O.Renault, **42**, 816-825. [DOI: 10.1002/sia.3521]
- 4) X-ray spectromicroscopy study of ubiquitin adsorption

- to plasma polymerized microstructures—G.Cecccone, B.O.Leung, M.J.Perez-Roldan, A.Valsesia, P.Colpo, F. Rossi, A.P.Hitchcock, A.Scholl, **42**, 830-834. [DOI: 10.1002/sia.3239]
- 5) Interfacial reactions in an interpenetrating polymer network thin film on an aluminum substrate—D.Tang, Y.Guo, X.Zhang, J.Liu, **41**, 974-980. [DOI: 10.1002/sia.3130]
- 6) X-ray photoelectron analysis of surface functional groups on diamond-like carbon films by gas-phase chemical derivatization method—S.Takabayashi, K.Okamoto, H.Motoyama, T.Nakatani, H.Sakaue, T.Takahagi, **42**, 77-87. [DOI: 10.1002/sia.3156]
- 7) Characterization of trace embedded impurities in thin multilayer structures using synchrotron X-ray standing waves—M.K.Tiwari, K.J.S.Sawhney, G.S.Lodha, **42**, 110-116. [DOI: 10.1002/sia.3178]
- 8) Nanometer-designed Al/SiC periodic multilayers: characterization by a multi-technique approach—A.Galtayries, M.-H.Hu, K.Le Guen, J.-M.André, P.Jonnard, E.Meltchakov, C.Hecquet, F.Delmotte, **42**, 653-657. [DOI: 10.1002/sia.3393]
- 9) XANES, USXES and XPS investigations of electron energy and atomic structure peculiarities of the silicon suboxide thin film surface layers containing Si nanocrystals—V.A.Terekhov, S.Y.Turishchev, K.N.Pankov, I.E.Zanin, E.P.Domashkevskaya, D.I.Tetelbaum, A.N.Mikhailov, A.I.Belov, D.E.Nikolichiev, S.Y.Zubkov, **42**, 891-896. [DOI: 10.1002/sia.3338]
- 10) Amine species on self-assembled monolayers of ω -aminothioliates on gold as identified by XPS and NEXAFS spectroscopy—P.M.Dietrich, N.Graf, T.Gross, A.Lippitz, S.Krakert, B.Schüpbach, A.Terfort, W.E.S.Unger, **42**, 1184-1187. [DOI: 10.1002/sia.3224]
- 11) Difficulties in determining valence for Ag^0 nanoparticles using XPS—characterization of nanoparticles inside poly (3-sulphopropyl methacrylate) brushes—M.Ramstedt, P.Franklyn, **42**, 855-858. [DOI: 10.1002/sia.3211]
- 12) Characterization of core/shell nanoparticle thin films for gas analytical applications—M.Fuchs, D.Breitenstein, M.Fartmann, T.Grehl, S.Kayser, R.Koester, R.Ochs, S.Schlabach, D.V.Szabó, M.Bruns, **42**, 1131-1134. [DOI: 10.1002/sia.3223]
- 13) Size control of Mn-Zn ferrite nanoparticles and their XAFS spectra—Y.Moro, H.Katayanagi, S.Kimura, D.Shigeoka, T.Hiroki, T.Mashino, Y.Ichianagi, **42**, 1655-1658. [DOI: 10.1002/sia.3621]
- 14) Micro X-ray diffraction and fluorescence tomography for the study of multilayered automotive paints—W.De Nolf, K.Janssens, **42**, 411-418. [DOI: 10.1002/sia.3125]
- 15) Investigation of historical documents for forensic purposes by X-ray fluorescence spectrometry—S.Pessanha, M.Manso, A.Guilherme, M.Costa, M.L.Carvalho, **42**, 419-422. [DOI: 10.1002/sia.3085]
- 16) Analysis of textile fibers by in-air PIXE D.Ježeršek, S.Jakomin, Ž.Šmit, **42**, 423-428. [DOI: 10.1002/sia.3155]
- 17) Nondestructive depth-resolved chemical state analysis of (La,Sr)MnO₃ film under high temperature—K.Shinoda, S.Suzuki, K.Yashiro, J.Mizusaki, T.Uruga, H.Tanida, H.Toyokawa, Y.Terada, M.Takagaki, **42**, 1650-1654. [DOI: 10.1002/sia.3584]
- 18) Influence of surface roughness on near-surface depth analysis from X-ray reflectivity measurements—Y.Fujii, **42**, 1642-1645. [DOI: 10.1002/sia.3600]
- 19) High-resolution X-ray spectrometry of solids using the microcalorimeter X-ray detector—T.Jach, **42**, 1646-1649. [DOI: 10.1002/sia.3598]
- 20) Spin-resolved photoemission microscopy and magnetic imaging in applied magnetic fields—F.Kronast, J.Schlichting, F.Radu, S.K.Mishra, T.Noll, H.A.Dürr, **42**, 1532-1536. [DOI: 10.1002/sia.3561]

XAS Res. Rev. (担当 : 山本 孝)

本誌は国際XAFS学会 (IXAS: International X-ray Absorption Society) のサイト内で公開されている2010

年に創設された新しいwebマガジンである。誌名のとおり、X線吸収分光、関連現象および計測技術に関する重要な研究、総説、ニュースを主に取り扱うことを趣旨としており、IXASに登録後に無料でアクセス可能である（IXASへの登録自身も無料）。初年度である2010年には1-3号、計6報の論文が発表された。文献1)は2007年に稼働したオーストラリア放射光施設のビームライン概要および現在までに実施されたXAFS研究例を紹介した総説であり、蛍光法によるXAFSスペクトルの超高感度化を達成するために開発された5mm角の検出器が10列×10列に配列したピクセルアレイ検出器(PAD)開発の経緯、概要、および測定例が文献2)にて報告されている。この続編として、ピクセルアレイ検出器を利用した、主に1990年代以降の鉄錯体の光誘起相転移、酸化物高温超伝導体の超伝導転移過程をXAFSで研究した例が文献3)に多数紹介されている。文献4)では散乱理論によるXAFS研究の最近の展開を解説している。文献5)では水またはアルコールに溶解した鉄イオンの $L_{2,3}$ 殻X線吸収スペクトルを測定し、 L_{3} 殻の電子は水溶液では配位している水へ移行する非局在化が起こり、蛍光X線の発生が制限される“dark-channel-fluorescence-yield”現象の発見について報告している。文献6)では、2009年5月に供用開始した上海シンクロトロン放射線施設SSRFの概要が解説されている。

* http://www.ixasportal.net/ixas/index.php?option=com_content&view=article&id=147&Itemid=406

* Issue 1は2010年2月、Issue 2は2010年6月、Issue 3は2010年11月掲載論文

1) X-Ray Absorption Spectroscopy in The Land Down Under—M.C.Ridgway, G.J.Foran, C.J.Glover, B.Johannessen, L.Giachini, M.Cheah, R.F.Garrett, **1**, Jan. 15.

2) Pixel Array Detector (PAD): State-of-the-art Segmented Detector for X-ray Spectroscopy Pt.1 - R&D—H.Oyanagi, **1**, Jan. 12.

3) Pixel Array Detector (PAD): State-of-the-art Segmented Detector for X-ray Spectroscopy Pt.2 - Applications—H.Oyanagi, **2**, Jan. 12.

4) Scattering theory in X-ray absorption studies—K.Hatada, **2**, May 31.

5) The Dark Channel Fluorescence Yield X-ray Absorption Spectroscopy: A Doorway to Radiation Attosecond Chemistry—K.F.Hodeck, K.M.Lange, E.F.Aziza, **3**, Dec. 28.

6) Present Status and Future Projects at SSRF—Y.Huang, Z.Zhao, H.Xu, **3**, Nov. 2.

X-Ray Spectrom. (担当：中野和彦)

2010年にX-Ray Spectrom. 誌に掲載された論文は56報（Review 1報）であり、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。2010年は、第1号にRussian/Mongolian 特集号が組まれたこともあり、例年よりもX線の理論計算を取り扱った論文が多い。ここでは分析化学という観点から、約半数の27報を取り上げた。近年のX-Ray Spectrom. 誌の傾向として、可搬型やポータブル型などの小型蛍光X線分析装置に関連した内容が多くなっている。また、微小部蛍光X線分析の報告も依然として多く、1)~15)までの論文が可搬型・ポータブル型蛍光X線分析装置の開発およびその応用に関する内容、12)~19)までの論文が、微小部蛍光X線分析を取り扱った内容となっている。一方で、EXAFSやXANESなどのX線吸収分光に関する論文は、文献27)の1報のみであった。12)の論文では、ポリキャピラリーハーフX線レンズを組み合わせたポータブル型のX線顕微鏡の開発を行っている。これまでの微小部蛍光X線分析装置では、一次X線を微小点に絞って集光を行うのが通常であったが、この報告では検出器側にX線ハーフレンズを配置し、分析視野を制限することで微小部蛍光X線分析を行っている。16)の論文では、X線マイクロCTと共焦点型三次元蛍光X線分析を組み合わせることで、試料形状と試料内部の元素情報を取得することに成功している。この報告のように微小部蛍光X線分析に、X線CTやラマン分光法、FT-IRなどの分析を組み合わせることで総合的に試料構造を解析する手法が、ここ数年で増加している。26)の論文では、X線管の印加電圧の違いにより生じるPb-L α /L β 強度比の変化を実

験的および理論的の両面から考察を行っている。管電圧の違いにより $L\alpha/L\beta$ 強度比が変化することはこれまでも知られていたが、この報告では一次X線フィルターの影響にも言及している点で興味深い。またこの方法は、土壌中のAsを定量する際にPb- $L\alpha$ の重なりを補正するうえでも有益な情報となりうる。

- 1) The historical development of the thermoelectrically cooled X-ray detector and its impact on the portable and hand-held XRF industries (February 2009) —T.Pantazis, J. Pantazis, A.Huber, R.Redus, **39**, 90-97. [DOI: 10.1002/xrs.1227]
- 2) James Ensor's pigment use: artistic and material evolution studied by means of portable X-ray fluorescence spectrometry —G.Van der Snickt, K.Janssens, O.Schalm, C.Aibéo, H. Kloust, M.Alfeld, **39**, 103-111. [DOI: 10.1002/xrs.1235]
- 3) Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of a pre-Columbian funerary gold mask from the Museum of Sicán, Peru—R. Cesareo, A. Bustamante, J. Fabian, C. Calza, M.D. Anjos, R.T.Lopes, C.Elera, I.Shimada, V.Curay, M. A.Rizzutto, **39**, 122-126. [DOI: 10.1002/xrs.1192]
- 4) Comparisons of ancient mortars and hydraulic cements through *in situ* analyses by portable X-ray fluorescence spectrometry—M.K.Donais, B.Duncan, D.George, C. Bizzarri, **39**, 146-153. [DOI: 10.1002/xrs.1238]
- 5) Transportable EDXRF analysis of environmental water samples using Amberlite IRC748 ion-exchange preconcentration—E.S.Heiden, D.B.Gore, S.C.Stark, **39**, 176-183. [DOI: 10.1002/xrs.1244]
- 6) Non-destructive, '*in situ*', characterization of pigments in Minoan pottery at the stratigraphical museum of Phaistos (Crete)—L.Pappalardo, G.Pappalardo, F.Rizzo, F.P. Romano, V.La Rosa, **39**, 230-232. [DOI: 10.1002/xrs.1252]
- 7) Comparison of three portable EDXRF spectrometers for pigment characterization—L.Bonizzoni, S.Caglio, A. Galli, G.Poldi, **39**, 233-242. [DOI: 10.1002/xrs.1253]
- 8) Application of field portable EDXRF spectrometry to analysis of pigments of Levantine rock art—C.Roldán, S. Murcia-Mascarós, J.Ferrero, V.Villaverde, E.López, I. Domingo, R.Martinez, P.M.Guillem, **39**, 243-250. [DOI: 10.1002/xrs.1254]
- 9) EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics—R. P.Freitas, C.Calza, T.A.Lima, A.Rabello, R.T.Lopes, **39**, 307-310. [DOI: 10.1002/xrs.1200]
- 10) SANDRA: a portable XRF system for the study of Mexican cultural heritage—J.L.R.Sil, D.R.Miranda, V.A. Melo, F.Picazo, **39**, 338-345. [DOI: 10.1002/xrs.1257]
- 11) XRF analysis without sampling of Etruscan *depurata* pottery for provenance classification—L.Bonizzoni, A. Galli, M.Milazzo, **39**, 346-352. [DOI: 10.1002/xrs.1263]
- 12) Development of a transportable μ -XRF spectrometer with polycapillary half lens—T.Yonehara, D.Orita, K. Nakano, S.Komatani, S.Ohazawa, A.Bando, H.Uchihara, K.Tsuji, **39**, 78-82. [DOI: 10.1002/xrs.1226]
- 13) PART II (Portable ART analyzer)—development of a XRF spectrometer adapted for the study of artworks in the Kunsthistorisches Museum, Vienna—G.Buzanich, P. Wobrauschek, C.Streli, A.Markowicz, D.Wegrzynek, E. China-Cano, M.Griesser, K.Uhlir, **39**, 98-102. [DOI: 10.1002/xrs.1231]
- 14) The examination of works of art using *in situ* XRF line and area scans—K.Trentelman, M.Bouchard, M.Ganio, C.Namowicz, C.S.Patterson, M.Walton, **39**, 159-166. [DOI: 10.1002/xrs.1242]
- 15) X-ray fluorescence portable systems for the rapid assessment of photographic techniques in notable art collections: the Alfred Stieglitz Collection—E.Grieten, F. Casadio, **39**, 222-229. [DOI: 10.1002/xrs.1234]
- 16) Integrating 3D images using laboratory-based micro X-ray computed tomography and confocal X-ray fluorescence techniques—B.M.Patterson, J.Campbell, G.J. Havrilla, **39**, 184-190. [DOI: 10.1002/xrs.1245]
- 17) Proton μ -PIXE mapping, AFM imaging and size statistics of mineral granules in a dental composite—E.A. Preoteasa, E.Preoteasa, L.Harangus, A.Moldovan, M. Dinescu, D.Grambole, F.Herrmann, **39**, 208-215.

- [DOI: 10.1002/xrs.1251]
- 18) Chemical analysis of 16th to 19th century Limoges School 'painted enamel' objects in three museums of the Low Countries—V. Van der Linden, O. Schalm, J. Houbraken, M. Thomas, E. Meesdom, A. Devos, R. Van Dooren, H. Nieuwdorp, E. Janssen, K. Janssens, **39**, 112-121. [DOI: 10.1002/xrs.1207]
- 19) Elemental mapping of frozen-hydrated cells with cryo-scanning X-ray fluorescence microscopy—S. Matsuyama, M. Shimura, M. Fujii, K. Maeshima, H. Yumoto, H. Mimura, Y. Sano, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, Y. Ishizaka, T. Ishikawa, K. Yamauchi, **39**, 260-266. [DOI: 10.1002/xrs.1256]
- 20) Macro-micro elementary content of liver and lungs in rats with alimentary adiposity (SRXRF)—V. A. Trunova, V. V. Zvereva, B. V. Churin, V. V. Astashov, Yu. A. Anzyreva, **39**, 57-62. [DOI: 10.1002/xrs.1222]
- 21) Heavy metal analysis around Iskenderun Bay in Turkey—U. Cevik, B. Koz, Y. Makarovska, **39**, 202-207. [DOI: 10.1002/xrs.1250]
- 22) Characterization of Indian *Ayurvedic* herbal medicines for their metal concentrations using WD-XRF spectrometry—G. Y. S. K. Swamy, K. Ravikumar, **39**, 216-220. [DOI: 10.1002/xrs.1255]
- 23) Chemical characterisation by WD-XRF and XRD of silicon carbide-based grinding tools—M. F. Gazulla, M. P. Gómez, M. Orduña, M. Rodrigo, **39**, 267-278. [DOI: 10.1002/xrs.1258]
- 24) Direct chromium speciation using X-ray spectrometry and chemometrics—L. de Oliveira, A. M. Antunes, M. I. M. S. Bueno, **39**, 279-284. [DOI: 10.1002/xrs.1261]
- 25) Methodology for the determination of minor and trace elements in petroleum cokes by wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF)—M. F. Gazulla, M. Rodrigo, S. Vicente, M. Orduña, **39**, 321-327. [DOI: 10.1002/xrs.1270]
- 26) X-ray tube spectral measurement method for quantitative analysis of X-ray fluorescence analysis—N. Sasaki, K. Okada, J. Kawai, **39**, 328-331. [DOI: 10.1002/xrs.1271]
- 27) The determination of zinc, copper and iron oxidation state in invasive ductal carcinoma of breast tissue and normal surrounding tissue using XANES—A. Al-Ebraheem, J. Goettlicher, K. Geraki, S. Ralph, M. J. Farquharson, **39**, 332-337. [DOI: 10.1002/xrs.1272]
- X線関連メーカー各社のURLの紹介と技術情報(担当: 松尾修司)(50音順)
- 1) アルバック・ファイ株式会社
アプリケーションのページでAES, XPS, SIMSの製品に関する技術情報をダウンロードすることが可能.
技術情報のタイトル紹介
- ・ブルーレイディスクのXPSサーベイデプスプロファイリング
 - ・C₆₀スパッタイオンガンを用いたポリマー表面上の添加剤層の薄膜解析
 - ・トランスファーベッセルを用いた電池材料の評価
 - ・ゲート絶縁膜のXPSによる評価
 - ・C₆₀イオン銃による毛髪(XPS)深さ方向分析
<http://ulvac-phi.com/>
- 2) アワーズテック株式会社
ED-XRF装置を用いた環境(産廃物の分析), 食品, 産業(固形燃料, スラッグの塩基度の分析), 文化財(仏像, ローマガラスの分析)の分野に分けて実用的な分析例を紹介.
分析事例のタイトル紹介
- ・採石場での土砂・砂利・碎石の現場分析例
 - ・アルミ合金(各種類)中のMg測定事例
 - ・仏像の分析
 - ・食品中の金属元素及びAs, Pbハロゲン元素分析
 - ・医薬品(風邪薬)の分析
<http://www.ourstex.co.jp/application.html>
- 3) 株式会社アントンパール・ジャパン
ナノ構造分析ツールとして高輝度小角・広角X線散乱装置の紹介。X線回折装置もあり。
<http://www.anton-paar.com/JP/ja/1>
- 4) エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社

XRF装置の原理や応用例に関する技術情報・文献情報が多数あり。有害物質規制に関するアプリケーションの特集ページあり。

技術情報のタイトル紹介

- ・化合物系薄膜太陽電池材料の測定例
 - ・リチウムイオン二次電池における異物分析
 - ・蛍光X線分析装置を用いた薄膜FP法による鉛フリーはんだめっき皮膜中の微量鉛の測定
 - ・蛍光X線分析法によるハロゲンの測定
 - ・蛍光X線分析法による玩具の測定
- <http://www.siint.com/technology/index.html>

5) XPSのクレイトスアナリティカル日本支店

XPS装置の製品を紹介。表面分析技術に関する情報あり。

技術情報のタイトル紹介

- ・Reconstructed Depth Profiles from ARXPS using MEM
 - ・Monochromatic XPS
- <http://www.kratos.com/>

6) 株式会社 エックスレイ プレジジョン

X線透視像と蛍光X線分析が一体となった装置や可搬型X線分析CT装置の紹介あり。JAXAに認められた超小型X線源の技術紹介もあり。

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

7) 応用光研工業株式会社

放射線測定機器のメーカー。X線検出用シンチレーション検出器の評価事例あり。

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

8) オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社

電顕用のEDS, WDS, EBSDの装置およびSDD検出器, 関連ソフトウェアの紹介のほか, 主にナノテクノロジー関連の技術情報などを提供している。

<http://www.ojapan.com/products/category/microanalysis>

9) オミクロン ナノテクノロジー ジャパン株式会社

リンクしているドイツ本社のサイトでXPSを含めた表面分析装置の紹介, および測定結果などの技術情報も閲覧できる。

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

10) 株式会社島津製作所

主としてXRF装置, X線CT装置, その他多種の装置を取り扱っており, サブミクロンのX線源など興味深い装置多数掲載。一部の装置については測定データなどの掲載あり。

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

* 技術誌: 「島津評論」。

タイトル紹介

- ・EDXRFによるRoHS指令元素の蛍光X線分析
- ・ラミナー型回折格子の回折効率
- ・革新的新技術を用いた高分解能波長分散型X線分光器(MCX分光器)の開発
- ・X線回折法によるアスベストの定量分析

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

11) スペクトリス株式会社 パナリティカル事業部

XRDを中心にXRF, SAXSを用いた比較的身近な物質の評価例あり。メールマガジン「パナリティカルX線分析ニュース」が登録者に配信される。

アプリケーションノートにおけるタイトル紹介

XRD

- ・固形製剤の定量評価 - 製剤サンプルのX線回折 -
- ・残留応力分布の自動処理
- ・微量アスベストの定量分析
- ・固形製剤の定量評価 - 製剤サンプルのX線回折 -

XRF

- ・FP法を用いた蛍光X線による潤滑油中の磨耗金属分析
- ・廃棄物から貴金属などのレアメタル回収
- ・標準試料による地質物質の高品質な微量元素分析
- ・DBDTC法による原水・製造水・製品・排水の重金属分析
- ・プラスチック中の有害重金属元素の高感度非破壊定量
- ・Cd K α を用いたXRFによる玄米中Cdのsub-ppmレベル迅速定量

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

12) セイコー・イージーアンドジー株式会社

各種X線検出器の製品紹介。X線に限らず放射線関連の機器や技術情報もあり。

- <http://speed.sii.co.jp/pub/segg/hp/index.jsp>
- 13) 株式会社テクノエックス
 蛍光X線分析装置の製品紹介 .用途に応じた紹介でわかりやすい .蛍光X線分析法の解説や文化財 , 科学捜査 , 南極の氷に関する研究事例もあり .
<http://techno-x.co.jp/products.html>
- 14) 東京科学株式会社
 XRFについて主に試料調整に着目したレポートを掲載 .
レポートのタイトル紹介
 ・融解法と固相抽出によるプラスチック中の重金属の定量法
 ・低希釈率ガラス円板を用いた岩石中の希土類元素の定量
http://www.tokyo-kagaku.co.jp/topics/topics_top2.htm
- 15) 日本電子株式会社
 XRF , XPS , EPMA 装置などを使用した分析事例 ・技術ノートの紹介が多数あり .
分析事例のタイトル紹介
 ・磁石の蛍光 X 線分析
 ・ガラスの蛍光 X 線分析 - 色ガラスの破片の測定
 ・高空間分解能 X 線像の測定条件の考察
 ・中和銃と試料バイアス印加を用いた XPS における絶縁物分析法
 ・パスエネルギーの選択基準 - ピーク強度とエネルギー分解能のバランス -
 ・ARXPS 測定による膜厚解析
 ・XPS による燃料電池の固体高分子電極の分析 ~ クリーンエネルギー燃料電池の長寿命化への解析例 ~
<http://www.jeol.co.jp/technical/index.htm>
- 16) 浜松ホトニクス株式会社
 X線関連 , 特にX線イメージセンサーおよびカメラの紹介 .「ネイチャー」や「サイエンティフィック・アメリカン」に掲載された光技術に関する研究成果 , 技術開発 , トピックスを紹介する広告が閲覧可能 .
<http://jp.hamamatsu.com/index.html>
- 17) VG シエンタ株式会社
 XPS 装置 , および電子アナライザー , 光電子アナライザーの製品紹介あり .
- <http://www.vgscienta.jp/index.htm>
- 18) ブルカー・エイエックスエス株式会社
 テクニカルレポートを掲載 . 主に XRD 装置を用いたアプリケーションを紹介 . グローバルサイトにも分析事例のレポートあり .
分析事例のタイトル紹介
 ・ED-XRD のオフ角度 (δ) , オフ方位角度 (γ) 測定再現性
 ・GaN/c-Sapphire基板における成長方位と基板方位の相関
 ・c面サファイア基板における微小オフ角度評価
 ・高温・高湿度雰囲気下での水和反応観察
 ・セメントの超高速定量測定
 ・多くの反射が重なって観測される双晶の解析
 ・極小結晶からの多形構造解析
<http://www.bruker.jp/axs/report/index.html>
- 19) 株式会社堀場製作所
 蛍光 X 線 , 共鳴 X 線非弾性散乱 , X 線分析顕微鏡など様々な技術を紹介 .
<http://www.jp.horiba.com/products/applications/>
 * 技術情報誌「Readout」(pdf 版閲覧可能) .
タイトル紹介
 ・蛍光 X 線分析装置を用いた有害元素のスクリーニング分析 - RoHS 指令を遵守するための分析技術 -
 ・X 線ガイドチューブの開発
 ・物質の過去を X 線で読む物質史
 ・高感度小型蛍光 X 線分析
 ・X 線を用いた先端科学計測の現状と将来
 ・原子及び分子分光法の利点を用いた蛍光 X 線 / ラマン複合型マイクロアナライザ
 ・共鳴 X 線非弾性散乱を利用した新しい X 線分光法の開発
 ・高エネルギー X 線領域におけるマイクロビームの開発と蛍光 X 線分析への応用
http://www.jp.horiba.com/support/tech_info/
- 20) 株式会社リガク
 XRD , XRF を中心に非常に多くのアプリケーションを紹介 .

アプリケーションレポートのタイトル紹介

XRF

- ・アプリケーションパッケージによるポリマー中の添加成分の定量分析
- ・波長分散小型蛍光X線分析装置 Primini Biofuel によるバイオディーゼル燃料中のP, S及びClの分析
- ・WDX 小型蛍光X線分析装置 Supermini によるFP定量法を用いたガソリン中のS, Cl, Mn, Feの分析
- ・波長分散小型蛍光X線分析装置 Primini ASTM規格(C114)に基づくポルトランドセメント粉末試料の分析
- ・ウェーハ上の薄膜の分析
- ・ガソリン中の微量鉛(Pb)分析
- ・化粧品(ファンデーション)の分析
- ・塗料の分析
- ・微量触媒中の低濃度Rhの分析
- ・ウルトラキャリアを用いた尿中の砒素(As)分析
- ・真空試料乾燥器ウルトラドライを用いた測定例
- ・下面照射型装置による微量粉末試料の定量分析
- ・GMRヘッド積層膜の膜厚分析
- ・米中のカドミウム分析

XRD

- ・2次元検出器による強誘電体薄膜の配向評価
- ・リチウムイオン電池正極材料の充放電に伴う構造変化をその場で観察する
- ・デスクトップX線回折装置を用いたアスベスト0.1%の測定
- ・ナノ構造体の評価3～ZnOナノ結晶の場合～
- ・ポリイミドフィルム中の銅ナノ粒子の粒径分布測定
- ・白金ナノ粒子の凝集に対する温度や雰囲気の影響を調べる
- ・フルフェナム酸共結晶 ～不純物を含む粉末から

の未知結晶構造解析1～

- ・化学的刺激に応答する磁性体の解析例(金属錯体化合物)

<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)

タイトル紹介

- ・薄膜X線測定法 基礎講座 第7回 極点測定
- ・単結晶X線構造解析 基礎講座 第1回 単結晶X線構造解析とは
- ・高速・高感度2次元検出器 PILATUS 搭載 XRD-DSC で相転移・融解・結晶化の動的変化を詳細に観察する
- ・鉱石・岩石分析等で有効なガラスビード法を用いた蛍光X線分析法

<http://www.rigaku.co.jp/index.html> (ホームから「会員サイトのご案内」をクリック)

21) 理研計器株式会社

ポータブルXRD + XRF装置と文化財への応用例を紹介.

分析事例のタイトル紹介

- ・書寫山圓教寺の多聞天(重要文化財)寺院内測定
- ・ツタンカーメン王の黄金のマスクの測定
- ・白鳳の金銅仏 - その1 鶴林寺聖観音像
- ・白鳳の金銅仏 - その2 深大寺釈迦如来像
- ・伽耶古墳(5～6世紀韓半島)出土品の分析
- ・古代エジプトのミイラマスクと木棺

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

謝 辞

IEEE TSMおよびJ. Anal. Atomic Spectrom. におけるX線分析関連文献を編集するに当たり,シルトロニック・ジャパン(株)の森 良弘殿のご協力に感謝申し上げます.