

走査型透過X線顕微鏡の有機複合材料観察への応用

Application of Scanning Transmission X-ray Microscope for Some Observation of Organic Complexes

岩田 周行*

Noriyuki IWATA

谷 克彦**

Katsuhiko TANI

和多田 篤行*

Atsuyuki WATADA

要　　旨

これまでトナー粒子中の成分の分散状態の観察には透過型電子顕微鏡（TEM）が用いられてきているが、ワックスなどの限られた成分しか観察できなかつた。走査型透過X線顕微鏡（STXM）は、有機物によって異なる炭素のX線吸収スペクトルを利用し、有機物を見分けることができる観察技術である。大強度の連続したX線を用いるため、放射光を必要とする。米国の放射光施設Advanced Light SourceにあるSTXMを用いて、トナーをはじめとする様々な有機複合材料の観察を行つた。TEMを用いた粉碎トナーの観察では、樹脂中のカーボンブラックか、もしくはワックス成分の観察しかできなかつたが、STXMではこれらを同時に観察することができた。また、スペクトルに僅かな違いがあれば、有機成分を見分けられることが判明した。これらの結果は、有機複合デバイスの研究や、新しいトナーの開発にとって、様々な有機材料が設計通りに分布、構造を形成しているかを確認するために、STXMは必要不可欠な観察技術であることを示している。

ABSTRACT

Transmission electron microscopy (TEM) has been used to study the dispersion of components in a variety of toner particles, but TEM imaging could not easily distinguish various kinds of materials in some toner particles. Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM) is the observation technique identifying organic compound by carbon 1s Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) specify chemical structure that organic compounds have. The light source of STXM requires the intense and continuous X-ray caused by Synchrotron radiation. The observation of toner particle and organic complex were carried out by a STXM at the Advanced Light Source (ALS) in the U.S. Though the spatial distribution of either wax or carbon black in the binder resin of toner particle was separately observed by Transmission Electron Microscope (TEM), STXM provides simultaneous observation of them. Furthermore STXM also provides that it is possible to distinguish chemical components that have very similar NEXAFS. These results demonstrate the high capability of STXM to investigate the dispersion constituted of organic compounds for developing new organic devices and new well-controlled toner particles.

* 研究開発本部 基盤技術研究所

Core Technology Research Center, Research and Development Group

** リコー・ヒューマン・クリエイツ(株)

Ricoh Human Creates Co.,Ltd.

1. はじめに

日頃、モノトーンの透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscopy）写真で見慣れたトナー断面像が、赤青緑に色分けされた画像で表されたのは、2000年の10月であった。それぞれの色の領域は、異なる有機成分に相当している。このように分布状態を現したものマップと呼ぶ。この画像をはじめて見た時、鮮やかに色分けされたトナー断面に感動したのを覚えている。その3ヶ月前、赤穂において第11回X線吸収微細構造国際会議（XAFS XI：The 11th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure）が開催された。著者らは、その会場でHitchcock教授（McMaster Univ.）の走査型透過X線顕微鏡（STXM：Scanning Transmission X-ray Microscope）^{1), 2), 3)}の研究に注目し、これがその後、リコーにおけるSTXMを用いた有機材料観察のはじまりとなった。リコーで有機材料といえば、まずトナーがあげられるであろう。

複写機に用いられるトナーには、様々な機能が要求される。紙への定着や着色、感光体上の静電荷像を現像するための帶電などを満足させるために、樹脂や有機化合物、顔料などトナーは多数の成分で構成されている。従来のトナー製造法では、これらの成分を溶融させ混練し、粉碎してトナー粒子（粉碎トナー）を得ている。また最近では重合を用いてトナー粒子を形成する方法も開発されているが、いずれにせよトナー粒子のなかで、様々な成分がどのように分布しているかを知ることが、トナーを開発・設計していく上で重要である。

これまで、トナー内部でどのように成分が分散しているかを調べる方法として、TEMを用いた観察が用いられてきた⁴⁾。TEMは数ナノレベルの微細な形態が観察できるが、有機物同士を区別することが難しかった。

ここでは、このTEM観察の課題を明らかにした後、STXMの装置を紹介し、その観察の原理について述べる。次に、粉碎トナーの観察例⁵⁾を示す。また、どの程度、STXMが有機物を識別するポテンシャルがあるかも示す。さらに本研究を進めて行く過程で判ったSTXM観察技術の特長を述べ、本報告をまとめることとする。

2. TEMによる観察

TEMの試料では、“Transmission”（“透過”型）という言葉が示す通り、電子線が透過するほど試料を薄くしなければならない。観察用の試料は次のように作成した。トナーをエポキシ系の接着剤で固め（この処理を包埋と呼ぶ）、ミクロトームを用いて厚さ約100nmの超薄切片にし、この切片をTEM用の金属メッシュに載せた。

TEMによる粉碎トナーの観察例をFig.1(a), (b)に示す。Fig.1(b)は、Fig.1(a)の白の点線の中を拡大した像である。Fig.1(a)から、中央にあるトナー断面と包埋に用いたエポキシ樹脂が明瞭に区別できることが判る。またトナー中の黒い部分は、拡大した(b)の像から数十nm程度の粒子の集合であることが判る。本トナーは黒トナーであるため、顔料にカーボンブラックを用いており、この粒子はカーボンブラックであることが形態の特徴から同定される。このような像が観察できる原因是、電子線の吸収・散乱の違いによるもので、カーボンブラックは樹脂よりも密度が高いため、吸収・散乱が強く、電子線が遮られて透過せず、その結果として黒くコントラストが付いて観察できる。一方で、トナー中の様々な樹脂は密度の差が殆ど無いため識別できていないことが判る。

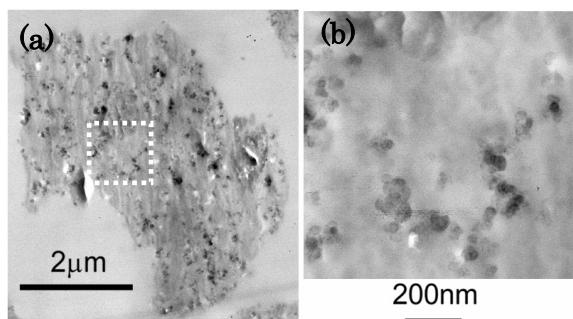


Fig.1 TEM image of unstained pulverized toner.

TEMで有機成分を見分ける手法として開発されたものに電子染色法がある⁶⁾。上と同じ種類のトナーに四酸化ルテニウム（RuO₄）5%水溶液を用いて電子染色を行った。この観察結果をFig.2(a), (b)に示す。Fig.2(a)のトナー全体像の右端には染色されていない白い領域があり、またFig.2(a)の白い点線の領域を拡大した(b)の像の中にも、上下に染色されていない100nm程度の丸い領域があることが判る。染色されにくい有機成分としては、直鎖状炭化水素があり、高級脂肪酸

とアルコールのエステルからなるワックスが類似の構造を持つと推定できる。このように電子染色法を用いれば、トナーを構成する樹脂のひとつであるワックスを観察することができる。但しこの染色法にも次のような課題がある。ひとつは染色法で識別できる成分がワックスなどに限られているという点である。さらに、このトナーもカーボンブラックを含んでいるのであるが、ルテニウムによるコントラストが強く成り過ぎ、逆にカーボンブラックの分布は判らない。このように、ワックスとカーボンブラックを同時に観察することができないという点がふたつの課題である。

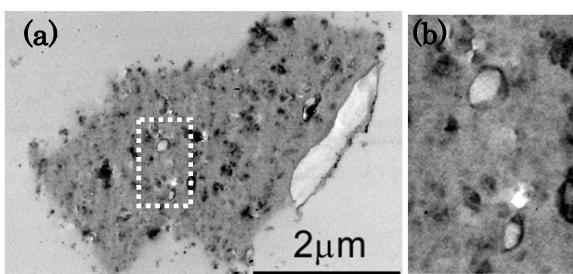


Fig.2 TEM image of pulverized toner stained with RuO_4 vapor.

3. 透過型走査X線顕微鏡

3-1 X線吸収スペクトル

STXMは、X線吸収スペクトルを利用して有機物を識別する。X線吸収スペクトルは、X線のエネルギーを変えながら、試料によるX線の吸光度を測定する。試料を透過した後のX線の強度をI、何も無い状態の強度を I_0 とすると、吸光度(OD: Optical Density) μt は(1)式で与えられる。ここで μ は線吸収係数、tは試料の厚さである。但し μ はX線のエネルギーEに依存する。

$$\text{OD} = \mu t = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \dots (1)$$

原子にX線を照射すると、ある特定のエネルギーのX線で吸光度が急激に増加する。これは原子の内殻にある電子がX線によって叩き出されるために生じる。この電子を光電子、光電子を放出するX線のエネルギーを吸収端と呼ぶ。この様子の概略をFig.3に示す。X線で炭素原子の1s軌道(K殻)の電子を励起すると、原子間の結合のために、光電子が取り得る様々な状態(π^* や σ^* の空の準位)が存在し、その結果、

吸収端後のX線の吸収量が微細に変調する。吸収端から30~40eVの領域のスペクトルを吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS: Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)⁷⁾と呼び、このNEXAFSが有機物によって異なることをSTXMは利用して、有機物を区別する。そのため炭素1sのNEXAFS是有機物の“指紋”と呼ばれる。具体的な例を上げると、2重結合を持つ有機物の特徴的な構造としては、285eVに、炭素原子の2重結合によって生じる π^* への光電子の励起がある。直鎖状炭化水素ではこの吸収を持たないが、不飽和炭化水素を持つ有機物には必ず見られるスペクトルの吸収構造である。このように、有機物の化学構造の違いがNEXAFSスペクトルの差として現れる。

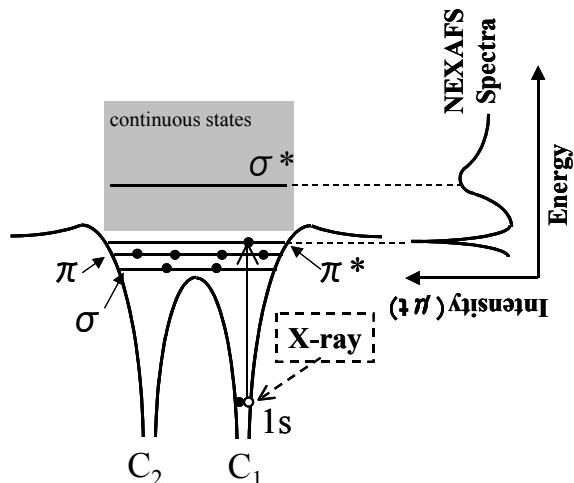


Fig.3 Schematic potential of diatomic molecules and 1s NEXAFS spectra.

3-2 走査型透過X線顕微鏡

測定は、Berkeley (U.S.A.) にある放射光施設ALS (Advanced Light Source) の5.3.2ビームライン(BL: Beam Line) のSTXM^{8), 9)}で行った。有機成分マップが得られるSTXMは、日本には未だ無く、世界でも放射光施設NSLS (U.S.A.), BESSY II (Germany) やCLS (Canada) などに数台あるだけである。Fig.4にSTXMの光学系の概略を示す。図に示すように、蓄積リングから放射され、単色化されたX線①は、ゾーンプレートで集光②され、集光位置の試料をXY方向に走査③し、その透過量を検出する。従ってこれらはSTXM装置に重要な項目である。測定を行ったBL5.3.2の

STXMの仕様を、以下に示す。

まず、エネルギー分解能は0.1eVである。この値は、炭素1sのNEXAFSスペクトルを用いて、有機成分を識別するためには充分な分解能である。分解能を上げると強度が弱くなり測定に時間が必要になるが、BL5.3.2は観察時の明るさと分解能を最適に考慮した設計がなされている。

次に、空間分解能は40nmである。ゾーンプレートによって、どの程度X線を集光できるかが、STXMの空間分解能となり、ゾーンプレートの輪郭の加工技術によって決まる。ALS (CXRO) は世界最高レベルのゾーンプレートの加工技術を持っている。

そして更に、20nm以下に走査方向のゆらぎ幅が抑えられている。2001年に稼動した、このBL5.3.2のSTXM装置から、干渉計を用いた位置制御が加わり、これが実現した。有機成分マップの測定では、エネルギーを変えながら何回も試料上を走査して測定するため、走査位置が異なると、スペクトルに影響し、空間分解能の高い成分マップが得られない。

スペクトルと画像の関係を表したものを見たものをFig.5に示す。Fig.5の上図に示すように、有機成分マップの測定は、試料をX、Y方向へ走査し、画像を取得した後、エネルギーを変え、再び画像を取りことを繰り返す。これらの画像をエネルギー順に並べ、XY軸にエネルギーの軸を加えて画像を重ね、3次元データとしたものを“スタック”と呼ぶ。図中の丸で示された成分と周囲の成分のスペクトルが、Fig.5の下図のスペクトルに示すように異なることで、丸の成分をOD像として観察できる。また逆に、OD像として現れる各成分は、それぞれ固有のスペクトルを持つことが判る。そして、画像を重ねる位置がずれてしまうと、OD像の輪郭のスペクトルに影響することも判る。

STXM実験に際して、当初はALSに行き測定していたが、現在は、Hitchcock教授と一緒に研究をされていた池浦（関口）博士 ((独)産業技術総合研究所) の御指導の下で、産総研の実験室とALSのSTXM装置のPCをインターネットで結び、ALSのHitchcock教授と検討を行いながら、日本で測定の様子を見て実験を行っている。

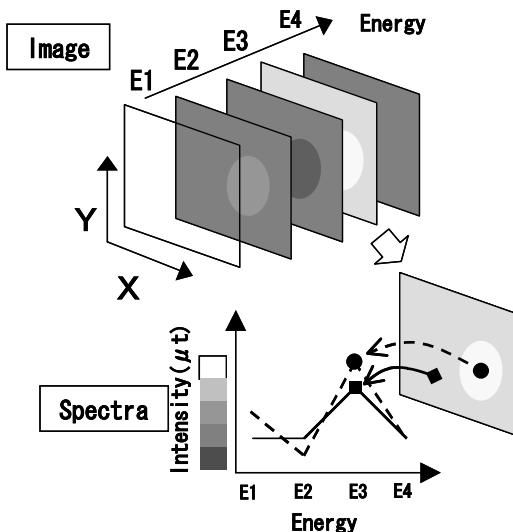


Fig.5 Schematic image of stack and spectra.

3-3 有機成分マップ

有機成分マップは、次の手順で得た。まず、各成分の単体の炭素1sNEXAFSスペクトルを測定した。これは有機成分を区別するための参照スペクトルとなる。次にFig.5に示したように、試料の像を、エネルギーを変えながら測定し透過像を測定した。別に測定した I_0 で画像を割り、吸光度に変換した後、エネルギー毎の画像のずれを確認しスタックを得た。

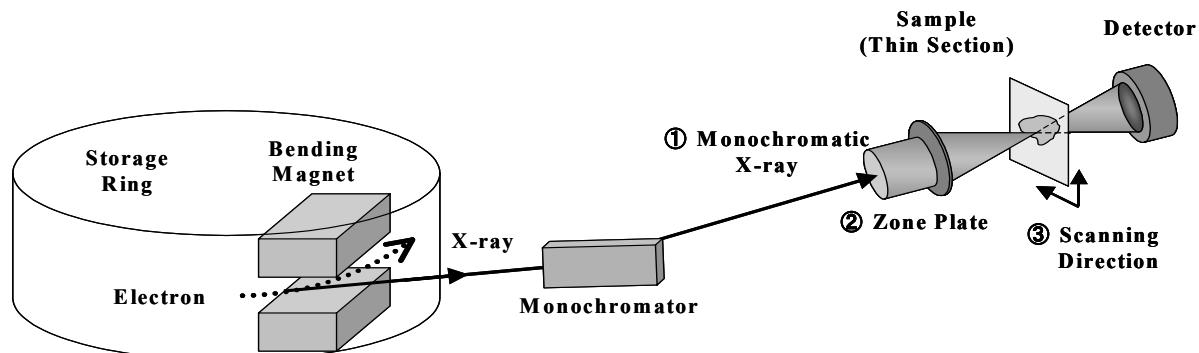


Fig.4 Schematic image of STXM optics.

スタックデータの成分マップへの変換は、スタックの1画素毎のスペクトルが各成分の参照スペクトルの線形結合で現されるように係数を求めることに帰着する。このとき、全ての画素のスペクトルを、各参照スペクトルに分解する。すなわち、成分1, 2, 3, ...に対し、

$$OD(1\text{画素}) = \mu_1(E)t_1 + \mu_2(E)t_2 + \mu_3(E)t_3 + \dots \quad \dots \quad (2)$$

ODは測定値であり、 $\mu_1(E)$, $\mu_2(E)$, $\mu_3(E)$, ...は各成分の参照スペクトルに相当するので、各成分の厚さ t_1 , t_2 , t_3 , ...を数値的に求めることになる。これには特異値分解(SVD: Singular Value Decomposition)^{10), 11)}の方法を用いた。もし参考成分と試料中の成分が同じ成分であれば、その参考成分のスペクトルの係数(t)だけになり、多成分が混じっていれば、幾つかの参考スペクトルの線形結合になる。各画素を μ の種類で色分けし、係数(t)の値に従って濃淡を付け、有機成分マップを得た。

次に具体的な粉碎トナーの観察に関して詳しく記載する。

4. 粉碎トナーの観察

4-1 測定方法

STXM観察の試料は、TEM観察の試料と同じ超薄切片を用いることができる。粉碎トナーを構成している樹脂、ワックス、カーボンブラック、それぞれ単体のNEXAFSの参照スペクトルの測定を行った。またトナー断面の像は、水平、垂直ともに50nmの刻みで走査し、1画素あたりの積算時間は2msであった。エネルギーの刻みは、3つの領域(282.0~284.2eV, 284.3~286eV, 286.2~292eV)で異なり、それぞれ0.3, 0.1, 0.4eVで測定した。284.3~286eVの領域は、先述した $\pi_{C=C}^*$ への励起の領域であり、三つの成分で大きく異なることが判っているため、エネルギーの刻みを細かくして測定した。測定中に蓄積リングの電流の減衰によってX線強度が減少するため、トナー像の領域((1)式のI)と試料の無い領域((1)式の I_0)を交互に測定することで、吸光度ODへのX線強度減少の影響を避けた。

4-2 測定結果

トナーに用いられた3つの成分、樹脂、カーボンブラック、ワックスの炭素の1sからのNEXAFSスペクトルをFig.6に示す。

図のスペクトルは全て、吸収端前後の強度と各成分の密度から線吸収係数(μ)に変換した。それらのスペクトルは282~292eVの領域で大きく異なっていることが判る。樹脂に見られる285.2eVの吸収ピークは、先述したように炭素1s軌道から2重結合による空軌道 $\pi_{C=C}^*$ への遷移によるものと帰属される。また非常に吸収量が強いことから、芳香環によるものであると推定される。ワックスにも285.2eVに非常に弱いピークがみられるが、1s軌道からC-Hへの励起に帰属される287.5eVにある幅広く強いピーク⁷⁾が特徴のある構造である。ワックスの化学構造が高級脂肪酸と高級アルコールのエステルであり、直鎖状の炭化水素が支配的な分子構造あることを考えると、妥当なスペクトル構造であることが判る。

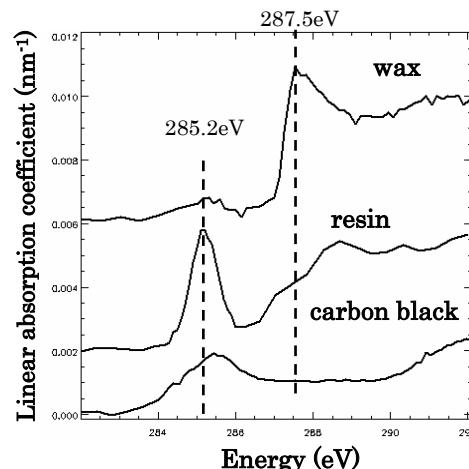


Fig.6 Reference C 1s spectra of wax, toner binder resin and carbon black placed on an absolute liner absorbance scale.

観察したトナー断面全体の285.2eVにおける透過像をFig.7に示す。トナー内部には白く観察される部分がいくつもあることが判る。コントラストは、X線の透過量の違いによって現れ、白から黒になるに従い透過量は減少する。Fig.6の単体の参照スペクトルから、285.2eVの透過量が多い成分は、ワックスであることが判る。従ってこのように、あるエネルギーにおける透過像（あるいはOD像）を観察するだけで特定の成分の分布を観察することも可能である。

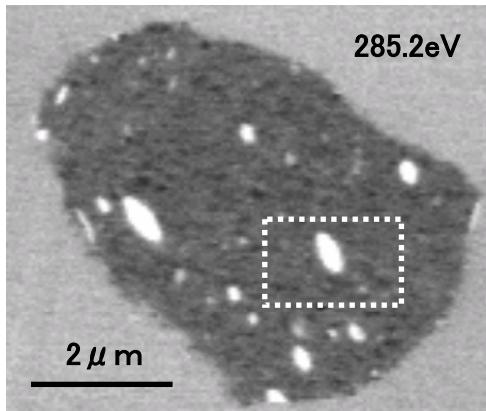
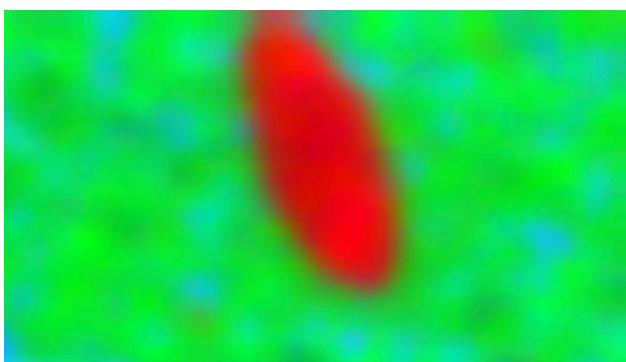


Fig.7 STXM transmission image at 285eV of a section of a whole toner particle.

ここでは、Fig.7全体像の中で、破線で囲んだ部分のスタッカデータを、Fig.6の各成分の参照スペクトルを用いて解析し、有機成分マップを得た。これをFig.8に示す。赤、緑、青のRGB合成で、それぞれワックス、樹脂、カーボンブラックを表す。ワックスと樹脂が明瞭に分かれていることや、樹脂中にのみカーボンブラックが存在していることが判る。また、試料の厚さが100nm程度あるため、直径が50nm程度のカーボンブラックに、樹脂が重なっており、有機成分マップ上でも、これを反映して青と緑が重なった色合いになっている。このように、STXMを用いれば、TEM観察では判らなかった、3成分同時の分散状態の同定が可能となる。



Red=Wax, Green=Resin, Blue=Carbon black

Fig.8 Chemical component map of part of indicated by dotted line in Fig.7.

5. STXMの成分識別能力

先述の結果より、カーボンブラック、樹脂、ワックスがSTXMによって明確に見分けられることが判った。これらの三成分は、Fig.6から判るように、大きく異なった特徴的なスペクトルを持つため、識別が容易であると考えられる。それではどの程度、STXMに有機成分の識別能力があるのかは非常に注目すべき点である。

これを調べるため、単体の参照スペクトルがFig.9で示される2種類のポリエステル樹脂（この2種類をAとBで呼ぶ）が混在した試料を作成し、この試料の成分マップが得られるか検討を行った。Fig.9で示されるように、285eV付近の2重結合の領域は強度・位置ともに殆ど違いは無く、288～289eVの領域に僅かに見られるだけである。

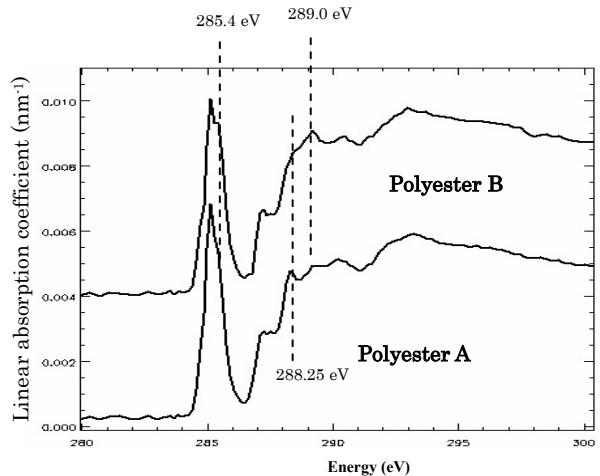


Fig.9 Reference C 1s spectra of polyester A and B.

測定方法は、通常の有機成分マップの測定と同じであるが、可能な限り良好なデータを得るために、2種類のポリエステルのスペクトル形状を考慮して、違いの見られる領域のエネルギーの刻み値を細かくし、また、試料がX線のダメージを受けない程度に積算時間も長くした。Fig.9のスペクトルをもとに、有機成分マップを行った結果がFig.10である。緑がポリエステルA、青がポリエステルBを示している。STXMの空間分解能に近い50nmレベルの細かな分布が見られるが、実際に2種類のポリエステルが識別されているかは、ノイズのような模様にも見えるため、これだけでは判らない。

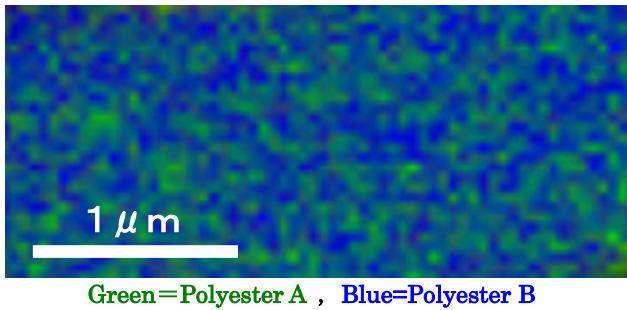


Fig.10 Chemical component map of polyester A and B.

そこで、有機成分マップ中のA, Bそれぞれの領域におけるスペクトルを、スタックからマップ中で輝度の高い（成分厚さの厚い）画素を選んで抽出した。そのスペクトルをFig.11に示す。参照スペクトル（Fig.9）と抽出したスペクトルを比較すると、抽出したAのスペクトルは288.25eVに肩を持ち、この特徴は参照スペクトルと一致していることが判る。また285.4eVに、僅かであるが抽出したスペクトルに肩があり、参照スペクトルの特徴と一致していることが判る。このように、スペクトルに僅かな違いがあれば、その違いのあるエネルギー領域で詳細に画像の測定を行うことで、有機成分の識別が可能になることが判った。従って、STXMは、複数からなる有機成分の分布状態の観察に非常に有効な観察技術であると言える。

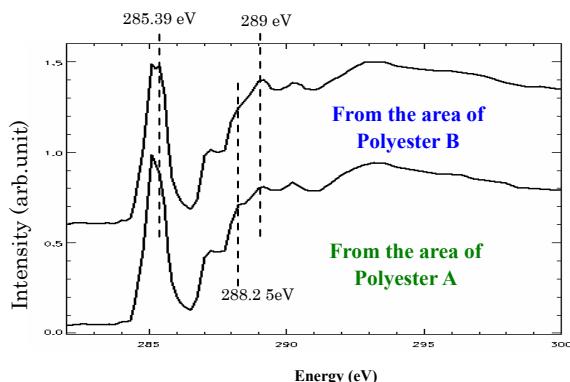


Fig.11 Spectra extracted from the image sequence ‘stack’ at high value pixels of the chemical component map of polyester A and B.

6. STXMのその他の特長

以上のようにSTXMでは、粉碎トナー中の樹脂、ワックス、カーボンブラックの分布を同時に観察することができ、電子染色法のように限られた成分だけではなく、NEXAFSスペクトルが異なればポリエステルのような同種の有機物も区別できることが判明した。さらに、これまでの様々な有機物のSTXM観察を通して、有機複合材料観察に有効なSTXMの特長が明らかになったので、以下にこれらを述べる。

ある均一な成分のポリエステル樹脂の284eVにおけるOD像をFig.12(a)に示す。左端の黒い部分は試料に開いた穴である。中央のポリエステル樹脂の領域に、コントラストが付いているのが判る。成分に違いが無ければNEXAFSスペクトルが同じであるはずであるのに、なぜコントラストが付くのかは、興味あるところである。

ひとつは試料の厚さ (t) が異なることが考えられる。そこでNXAFSの特徴的な構造が現れなくなる320eVの吸光度像（Fig.12(b))）でFig.12(a)を割り、厚さの影響を打ち消した。するとさらに明瞭にコントラスト(c)が現れた。このコントラストの原因はポリエステル樹脂の配向である。光源のX線が直線偏光しているために、この方向と分子の2重結合の方向なす角度によって、吸収量に差が生じる。X線の電場ベクトルと π^* 軌道が平行になるほど π^* への励起の吸収量が多くなる⁷⁾。この確認のため、明るいコントラストと暗いコントラストの部分のNEXAFSスペクトルをFig.13に示す。スペクトルは同じ特徴を持っているが、284.0eV（ π^* 軌道への励起に起因）のピークの吸収量が異なっていることがわかる。このように有機成分の配向の違いを観察できるのもSTXMの特長である。分子の方向を制御した構造を持つ有機デバイスでは、2次元的な配向分布の評価が必要であり、STXMはこのような配向の観察にも期待できる。

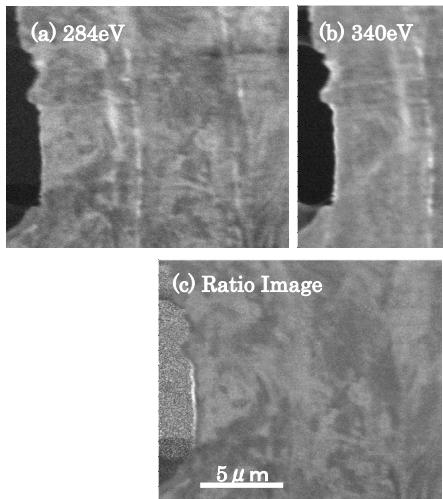


Fig.12 Optical density images at 284eV and 340eV, the ratio image (284eV/340eV).

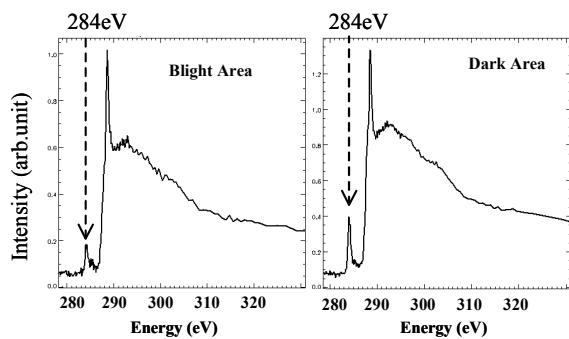


Fig.13 Spectra measured from the bright area and the dark area of the ratio image.

さらに、もうひとつの重要なSTXMの特長としては、STXMで観察した後、電子染色を行いTEMで観察することができるという点がある。染色されることは、有機成分の化学的な構造がSTXM観察によって壊されていないことを意味する。TEMで一度観察した試料は、染色されることはない。Fig.14にSTXM観察の後、電子染色しTEM観察した試料の観察結果を示す¹²⁾。図中の矢印で示したように、染色された成分は、有機成分マップでは緑の領域に対応していることが判る。従って、STXM観察を行い、観察を行った試料を電子染色してTEM観察し、染色された有機成分が、何の成分であるかをSTXMの結果から明らかにすることができる。このように化学構造から推定していた電子染色法による有機成分の帰属における曖昧さも、STXM観察と照合することによって取除くことができる。

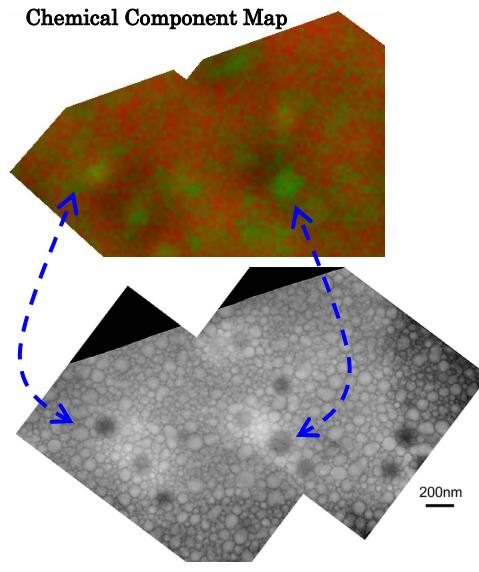


Fig.14 Comparison of a chemical component map with a TEM image.

7. むすび

STXMを粉碎トナー観察に応用し、これまで観察できなかった成分の分布状態が観察できることが判った。空間分解能は40nmとTEMより大きいが、NEXAFSスペクトルが異なる有機成分ならば、ポリエステルのような同じ総称を持つ有機化合物間でも識別できること、さらに有機試料の配向を観察できること、またTEMと併用すれば観察の精度が上がり、有機材料の観察には非常に有効である。今後も、複数の有機成分からなる有機複合デバイスの研究や、構造で機能を制御する新しいトナーの開発がなされていく上で、これらを構成する様々な有機成分が設計通りに構造を形成しているかを確認するために、STXMは必要不可欠な観察技術であると言える。

謝辞

STXMの観察実験にあたり、A.P.Hitchcock教授（McMaster Univ.）に深く感謝致します。また、実験に際して御指導いただきました池浦（関口）広美博士（(独)産業技術総合研究所），荒木暢博士（現North Carolina州立大学）に感謝致します。最後にSTXM観察の試料を御提供いただいた方々に感謝致します。

参考文献

- 1) A.P. Hitchcock : J. Synchrotron Rad. 8 (2001), 66.
- 2) H. Ade: X-ray Spectromicroscopy, in Experimental Methods In The Physical Sciences, eds. J.A.R. Samson and D.L. Ederer, Academic Press NY, 32 (1998), 225.
- 3) H. Ade and S.G. Urquhart : NEXAFS Spectroscopy and Microscopy of Natural and Synthetic Polymers in Chemical Applications of Synchrotron Radiation, ed. T. K. Sham, World Scientific Publishing Singapore, (2002), 285.
- 4) H. Sano, T. Usami and H. Nakagawa: Polymer, 27 (1986), 1497.
- 5) N. Iwata, K. Tani, A. Watada, H. Ikeura-Sekiguchi, T. Araki, A.P. Hitchcock: Micron 37 (2006), 290.
- 6) J.S. Trent, J.I. Scheinbeim, P.R. Couchmam: Macromolecules, 16 (1983), 589
- 7) J. Stöhr: NEXAFS Spectroscopy (Tracts in Surface Science 25), ed. R.Gomer, Springer (1991).
- 8) A.L.D. Kilcoyne, W.F. Steele, S. Fakra, P. Hitchcock, K. Franck, E. Anderson, B. Harteneck, E.G. Rightor, G.E. Mitchell, A.P. Hitchcock, L. Yang, T. Warwick, H. Ade : J. Synchrotron Rad. 10 (2003), 125.
- 9) T. Warwick, H. Ade, A.L.D. Kilcoyne, M. Krtscher, T. Tyliszczak, S. Fakra, A.P. Hitchcock, P. Hitchcock, H.A. Padmore: J. Synchrotron Rad. 9 (2002), 254.
- 10) I.N. Koprinarov, A.P. Hitchcock, C.T. McCrory, R.F. Childs: J. Phys. Chem. B, 106 (2002), 5358.
- 11) A.P. Hitchcock, C. Morin, X. Zhang, T. Araki, J.J. Dynes, H. Stover, J.L. Brash, J.R. Lawrence, G.G. Leppard: J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 144–147 (2005), 259.
- 12) K. Tani, N. Iwata, Y. Ueno, H. Ikeura-Sekiguchi, T. Araki, A.P. Hitchcock : BSR2004 Abstracts (2004), 302.