

特別講演

□第175回春季講演大会浅田賞受賞記念特別講演
(平成30年3月21日)

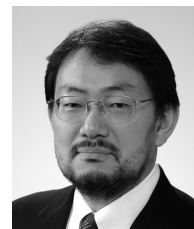
鉄鋼用蛍光X線分析の将来

Some Future Problems in the Analysis of Steels by
X-Ray Fluorescence

河合 潤

Jun Kawai

京都大学
大学院工学研究科
教授



*脚注に略歴

1 はじめに

第2次世界大戦直後に神戸製鋼所社長に就任し、壊滅状態にあった産業の再建に多大な寄与を成した浅田長平氏にちなむ名誉ある浅田賞をいただいた。私の専門とする分析化学は、浅田賞が対象とする鉄鋼業の周辺及び境界領域であって、過去の受賞者には著名な分析化学研究者の名前が並び、まさに身の引き締まる思いである。受賞理由は「小型鉄鋼分析装置の開発と実用化」であるが、この機会に製鋼蛍光X線分析の将来の課題とそれへ向けた現在の取り組みについて私の考えを述べたいと思う。

2 蛍光X線分析の歴史

カントメーター、蛍光X線、EPMAをはじめとする分光分析装置が出現したのは、第2次大戦直後の1950年前後であった。これらの分光分析装置は、主に鉄鋼メーカーで使われ始めた¹⁾。しかし蛍光X線はマトリックス効果のためにその強度は濃度に比例せず、定量分析に用いるのは無理だと思われていた(と大学学部の講義で習った)。例えば1952年に、英国鉄鋼研究協会(British Iron and Steel Research Association)に所属する研究者によって発表された「鋼用蛍光X線分析の諸問題(Some problems in the analysis of steels by X-ray fluorescence)」と題する論文がある²⁾。鋼中のNi量が増えると、Cr濃度が増えてもCrK α 線強度は逆に減少する実験結果が報告されている。本稿の題目もこの英国の論文題目に倣ったものである。

米海軍造船所(Navy Shipyard)を所属とするShermanの論文³⁾はファンダメンタル・パラメータ(FP)法の創始者として欧米では必ず引用される(当時のNaval Research LaboratoryはX線研究の世界の中心であったから、Navy Yardは科学史的に何か面白さを感じる)。Shermanの論文は1953年のASTM年会⁴⁾で報告された第一原理的に蛍光X線スペクトル強度を計算する方法を提案するものであった。Shermanの式には間違いがあったが、長大な計算を要するとともに、計算に必要な物理定数(FP)のデータも存在せず、式の間違いに誰も気づかなかった。米海軍研究所(Naval Research Laboratory)のGilfrich⁵⁾は当時の事情を“Unfortunately, these equations were quite complex and the computing power available at the time made it impractical to implement them. Furthermore, the parameters were not known in a sufficiently quantitative way to perform effective analysis.”と書いている。1966年になって住友金属工業の白岩俊男と藤野允克が、励起・吸収効果を高次まで考慮することによって正しい式を導出し、蛍光X線分析が、実際には極めて精密な定量分析方法であることを示した⁶⁾。佐伯⁷⁾は「鉄と鋼」誌第100巻の復刻論文として白岩らの論文⁸⁾を選んで、濃度に比例しない鉄鉱石のFe K α 線強度が、白岩・藤野の強度補正式によってFe濃度に対して直線状にならび直す様子が示されている。

その後、日本の鉄鋼メーカー15社(八幡製鉄、富士製鉄、川崎製鉄、住友金属工業、大同製鋼、愛知製鋼、日本鋼管、神戸製鋼所、日本冶金工業、日本金属工業、東北特殊鋼、山陽特殊鋼、日新製鋼、中山製鋼、日立金属)と東北大学金研とでdj

* 昭和57年東京大学工学部工業化学科卒。61年博士課程中退し、直ちに東大生産技術研究所技官。平成元年工学博士、助手、理化学研究所基礎科学特別研究員。平成5年京都大学冶金学科助手、工学研究科材料工学専攻助教授を経て、平成13年教授に昇任し、現在に至る。

補正法を提案し⁹⁾、蛍光X線分析方法が検定分析や管理分析に利用可能となった^{10,11)}。日本の鉄鋼分析が蛍光X線を使いものになるところまで育てたのである。

1960年代当時は蛍光X線装置といえば、波長分散型蛍光X線装置(WDXまたはWD-XRF)であった。鉄鋼分析以外でも、蛍光X線分析装置といえばキロワット級の水冷X線管を用いるWDXが1990年代初頭まで主流であった。WDXは世界中の鉱山・工場等で20世紀末の時点で、1万台(日本国内800台)が常時稼働状態にあると聞いたことがある。後述するX線吸収端微細構造がWDXで測定可能だという突飛な発表をした際に、私の提案するX線吸収スペクトルを測定可能な装置が世界に1万台稼働中であると教えてくれる人があった。40台の結晶分光器を搭載した鉄鋼分析用蛍光X線装置¹²⁾は1台と数えていたはずである。

1990年代後半には空冷式50ワットX線管と液体窒素冷却の半導体検出器を用いる卓上型エネルギー分散方式(EDXまたはED-XRF)が出現した。1機種で1000台以上販売されるほど普及した。

西暦2000年には片手で操作可能なハンドヘルド機(HH-XRF)が出現した。液体窒素が不要となった。2010年までの10年間にHH-XRFの累計販売台数は全世界で5万台¹³⁾を超えた。

HH-XRFのルーツは複数あるが、その一つにフィンランドのオートクンプ社がステンレス鋼の成分管理用ツールとして開発したラジオアイソトープ方式のポータブル装置がある¹³⁾。2000年頃にミニチュアX線管方式となってから爆発的に普及した。

2010年以降は数ワットの低出力X線管を用いた格安のキットも市場に現れ、フッ酸環境下で分析するために1年程度で使い捨てにする装置¹⁴⁾も現れている。私の研究室では、3Dプリンタで分光器部品の試作を始めたところ(図1)、装置開発のスピードが加速した^{15,16)}。

3 蛍光X線分析が直面する現在の課題

上述したように、蛍光X線分析装置は小型化、低価格化の一途をたどっている。しかし小型化によって分析精度は大幅に悪化した。浅田賞受賞理由の「小型鉄鋼分析装置」の限界は分析精度にある。精密で迅速な定量分析が要求される鉄鋼の工程管理分析においては、現在に至るもWDX以外の装置は実質的に使われていないと言ってよい。

鉄鋼分析においてEDXを拒絶する理由は他にもある。「ブラックボックス」である。

1960年代には分析機器の半導体化、1970年代にはマイク

ロコンピュータ化が起こった¹⁷⁾。真空管回路が半導体回路になり、分析装置は長寿命化し、振動にも強くなり、電池で作動させるために低ノイズ化も達成した。オートクンプの最初のポータブル装置は1968年である。私が卒研で大学研究室に配属されたころには、大学のX線光電子分光装置や蛍光X線装置は、研究室の先輩院生たちによってミニコンやマイクロコンピュータ制御方式に改造された後であった。

スマートフォンが現れてからは、分析装置のアナログ信号処理にかわって、スマートフォン・携帯電話と同じ回路素子を用いたデジタル信号処理方式への転換が進み、現在では一通り終わったところである。1970年代のマイクロコンピュータ化の際には、測定信号自体はアナログの微分・積分回路を通していたが、現在は検出素子から出た信号は携帯電話で音声をデジタル化するのと同様に、即座にデジタル化される。したがって半導体検出器(SDD、シリコン・ドリフト検出器)にはデジタル・シグナル・プロセッサ(DSP)がつきものとなっている。X線のパルス信号をデジタル・オシロスコープと同じ原理でデジタル化し(オシロスコープにDSPが内蔵されていると言うべきかもしれない)、その後「ブラックボックス」でX線スペクトルに変換している。「ブラックボックス」は、X線パルスが重なって観測されるサムピーク¹⁸⁾などの偽ピークを何らかのアルゴリズムで消し去り、偽ピークのないきれいなスペクトルを液晶画面に表示すると同時に定量する。

鉄の $K\alpha$ 線の光子2個が検出器に同時入射すると、ランブ・エレメントとして問題となる鉛やヒ素のピークに重なる。WDXなら問題にならないが、分解能が悪いEDXでは $FeK\alpha \times 2 = PbL\beta$ 、 $AsK\alpha = PbL\alpha$ という厄介な関係がある¹⁹⁾。Feが主成分の試料中の微量ランブ・エレメントの分析はEDXではむづかしい。

DSPはDSP専門メーカーが供給し、X線装置メーカーはそれを購入してEDX装置に組み込むだけという場合もある。DSPメーカーは、サムピークやエスケープピークなどの偽



図1 3Dプリンタ製のX線分析装置。左が数ワットのX線管、右がSDD検出器。Y字の高さは11cm、横幅は8cm。

ピークを除去する独自のアルゴリズムを開発しているが、アルゴリズムは公開していない。

住友金属テクノロジーの村山²⁰⁾は「WDXでは、定量分析のための補正法が理論原則に従っており、その詳細を議論し易いが、EDXでの補正法は装置メーカー毎のブラックボックス的要素が大きいため中身を展開した議論がし難い。」としてデジタル信号処理方式への転換に反対した。鉄鋼分析では、他の製造業に比べて群を抜いて高い定量精度と迅速性が要求されるので、DSPの「ブラックボックス」は使用すべきではない。工程管理分析に要求される精度は言うに及ばず、原材料の分析にわずかの定量誤差があるだけでも巨額の損失となるからである。

デジタル化の時流にいつまでも逆らうわけにはゆかないが、高精度定量分析は譲れない一線である。

EDXに用いられる半導体検出器はその使用履歴による経時変化や、そもそも個体差があって、工程管理分析には向かないと言われる。HH-XRFのSDDは窓が割れるなどして故障するが、それを新品に交換した場合、新しいSDDの癖を装置に覚え込ませるためにHH-XRFメーカーは1週間を要している¹³⁾。そこまで手間をかけても、EDXではSUS304かSUS316かというような鋼種の判定ができる精度がせいぜいなのである。したがってEDXは工程管理には使えない。

常温、200℃、400℃という比較的低い温度で同一試料をEDX分析すると、X線強度が変化する²¹⁾。赤外放射がSDDに入射するからである。鉄鋼分析においては200℃の試料温度は十分にありうるし、近くに高温の熱放射源が存在するような測定環境も珍しくない。

白岩・藤野が提案したFP法の補正式はWDX用の式である。WDXスペクトルの横軸は波長 λ である。一方、EDXで得られるスペクトルの横軸はエネルギー E である。EDXで積分強度を求めるための積分変数は $d\lambda$ ではなく dE である。しかし波長とエネルギーの関係は $E=hc/\lambda$ であるから (h はプランク定数、 c は光速)、両辺を微分すると $d\lambda=-hc\,dE/E^2$ となる。したがって白岩・藤野の補正式の強度はEDXでは E^2 の補正項を加えなければならないはずである^{22,23)}。このことに気付いている研究者はほとんどいない。

4 課題解決の糸口

EDXの欠点を列挙してきた。EDXやDSPには問題が多い。しかし「EDXでの補正法は装置メーカー毎のブラックボックス的要素が大きい」と言っているにもかかわらずにはゆかない。DSP方式の分析装置をそれとは知らずにすでに使っている場合も実は多いからである。

WDXにもDSPが入ってくることは避けられない。その場

合、従来使ってきたアナログ計数回路も当分はそのまま残すべきである。DSPはメーカーによっては種々の「ブラックボックス」機能を持っているため、それらの機能を外して、デジタル・オシロスコープとしての機能だけを使うべきでもある。偽ピークやパルスの重なりを未公開のアルゴリズムで勝手に除去する「ブラックボックス」は村山²⁰⁾の言うとおり、使うべきではない。

航空業界では安全を最優先する。ISO規格を満たしていてもアメリカ連邦航空局 (FAA) の認可は得られない。鉄鋼分析でも高品質を目指すなら低い水準の規格に追随すべきではなく、独自の規格を用いるべきである。詳論は避けるが、化学分析のJISはISO規格に追随したために問題を含んでいる場合もある。

WDXはDSPを使わないから高い信頼性があると思われがちである。波長を2 θ スキャンするとき、高角 (= 長波長) になるほど比例計数管から出力されるパルス波高電圧は低下する。これに合わせて波高分析器 (シングル・チャンネル・アナライザ) を通過させる電圧値を変化させたり、比例計数管にかける電圧を変化させている。これらはユーザーには知られずに行われる。DSPならこの制御は容易であるからWDXでもすでにDSPが使われている機種もあるはずである。

比例計数管は、しかし、計数率の高低によってもガス増幅率が変化する。計数率が高くなるとガス増幅率が低下し、同じX線光子が入射してもパルス電圧が低くなる。したがって、2 θ に連動するように比例計数管電圧を決めておくと、計数率すなわち元素濃度が変化した時に、分析誤差が大きくなる。

比例計数管を長く使うと、芯線に炭素が沈着し ($\text{Ar} + \text{CH}_4$ 混合ガスのメタン分解による) 電場が不均一となって波高分布が歪む。この対策には、芯線巻取り式や、通電加熱式などの芯線清浄化方法が使われている。しかし、計数率変化に対応したパルス波高変化の対策はされていないはずである。同一元素、例えば鋼中のMoでも、濃度が1桁変化すればWDXであっても定量精度に問題が生ずるはずである。

5 偏光蛍光X線

以上、蛍光X線一般について、現在および将来の課題を論じてきたが、私の研究室の最近の研究についても述べておきたい。

図2は偏光蛍光X線装置の原理図、図3はアクリルブロックで製作した偏光蛍光X線装置である¹⁵⁾。図3の装置を2017年に研究室で試作してみて、従来の研究では見逃されていた特徴のあることがわかってきた。

偏光蛍光X線装置の歴史は古く、1963年にWDXを用いた最初の報告²⁴⁾がある。ブラッグ結晶でX線を90°反射させて完全な偏光X線を蛍光X線分析に使う方法は1974年にも提

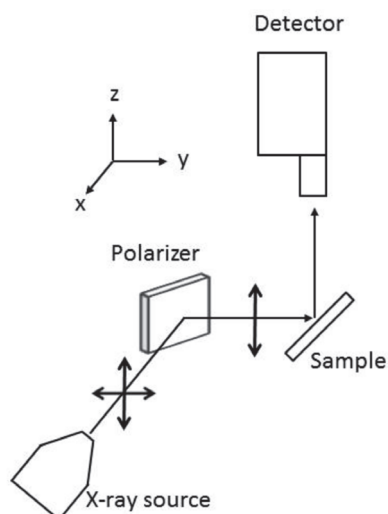


図2 偏光蛍光X線分析法の原理図。文献¹⁵⁾から許諾を得て転載。

案されている²⁵⁾。2次ターゲットを使う方法も提案されて、偏光蛍光X線分析装置は現在3社から市販されている。しかしユーザー数はまだ多くはない。

X線管から出て来るX線は連続X線とターゲット元素の特性X線が混ざったものである。軽元素（たとえばアクリルの平板）で90°方向に散乱させた連続X線と特性X線は、そのほとんどがコンプトン散乱X線に変化する。このコンプトン散乱X線は、図2のz軸方向に電場がそろう。このように白色X線のすべてを偏光させる方法としてコンプトン散乱を使うことができることがわかった。未知試料の蛍光X線分析においては、白色X線励起は重要である。

シンクロトロン放射光の特徴の一つに、偏光性がある。入射X線の90°方向に検出器を置けば、この偏光特性のために、高感度分析が可能となる。しかし、シンクロトロンのようにX線を単色化してしまうと、その単色X線で励起できる元素より重い元素は分析対象外となる。もちろんシンクロトロンでもエネルギーを変化させたり、白色のまま使うことはできるが、いろいろと面倒な実験操作が必要になる。ところが低電力X線管の白色X線をアクリル板のようなもので90°方向に散乱させれば、白色の偏光X線が得られるのである。簡単な装置で高感度な蛍光X線分析装置を実現できることになる。

図4は私が学部3回生の「材料分析化学」の講義に使用している教科書の1ページである²⁶⁾。このページで講義しているのは、コンプトン散乱の波動論的な解釈である。たいていの量子力学の教科書には、コンプトン散乱はX線が粒子であることを実証した実験であると解説されている。しかしシュレーディンガーは1927年に、遠ざかる電子のド・ブロイ波によってX線が波としてブラッグ回折され、その際にドップラーシフトして波長が長くなるという論文を発表してい

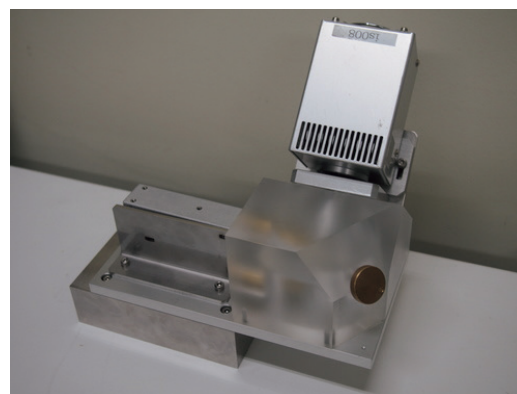


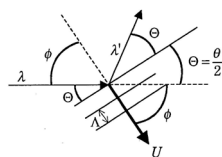
図3 偏光蛍光X線分析装置。X線管と検出器は図1と同じもの。

る^{27,28)}。どのような量子現象でも粒子論と波動論の2つの面から説明できる。図4の中の図で $\theta = 45^\circ$ 、X線のエネルギーを10keVとすれば、コンプトン散乱電子は45°方向へ光速の1%の位相速度で遠ざかり、その電子の持つド・ブロイ波長は約1オングストローム（ $\sim 0.1\text{nm}$ ）となる。これはちょうど、CuK α 線（8keV）が金属結晶でブラッグ回折されるときに近い条件である。入射X線から見ると、光速の1%で遠ざかる結晶格子（＝コンプトン電子の電子密度格子）にブラッグ回折される現象だとみることができ。光速の1%で動く鏡に反射されれば、光でもドップラー効果が生じる。白色X線を入射させ、90°方向で回折X線を観測すれば、どのX線波長に対しても、必ずそのX線波長に応じたド・ブロイ波長の電子波が発生し、X線を回折させる。このX線を試料に照射すれば、入射X線は偏光しているから検出器方向へは散乱されない。極めて微量まで分析が可能となる。例えば鉄鋼中のトランプ・エレメントの高感度分析に使えと考えられる。図3の装置で測定したスペクトルを2017年8月にモンタナ州Big Skyで開催された通称「デンバーX線会議」で発表する当日の早朝、シュレーディンガーの波動論によるコンプトン散乱の解釈で説明できることに思い当たった。自分の書いた教科書で10年間講義をしてきたことを応用しただけである。しかしこの発表をすると、往年のデンバーX線会議のチェアマンTim Elam（文献⁵⁾の共著者）などから質問が相次ぎ、帰途の空港ではインドから参加した大学院生からドップラー説について質問された。シュレーディンガーこそがすごいのであるが、その原理を、鉄鋼中のトランプ・エレメントの分析装置にまで仕上げるのが今後の課題である。

時々、このような発見があると研究者としての満足感を味わうことができる。タングステンX線管でSUS316を測ると、偏光していないときに比べて偏光しているときの方がNiK α 線だけが弱くなることを修士院生²⁹⁾が発見した。学生はいつも大発見をする。WL α 線とNi K吸収端とは60eVしか離れて

Appendix コンプトン散乱の波動論的な扱い

この項は2章で自由電子の位相速度 [式 (A7)] と群速度 [式 (A8)] とを学んでから読むとよい。



コンプトン散乱の波動論による説明は Schrödinger^[12] によって 1927 年に与えられた。ここではそれをわかりやすく解説した Landé^[10] に従って説明する。

波長 λ の X 線が入射して電子が位相速度 U で動き出す。自由電子の位相速度 U は 1 章の式 (5), (6) の群速度 v の $1/2$ である。電子の群速度は $v = h/m$, 位相速度は $U = h/(2m)$ と表される。 $\phi + \theta = 90^\circ$, $\theta = (p.10 \text{ の図の } \theta)/2$. 電子の確率波は、波長 λ の周期をもち位相速度 U で遠ざかるので、以下のようにドップラーシフトとして解釈できる。遠ざかる確率波に乗って見た入射光の波長 λ_0 は

$$\frac{c}{\lambda_0} = \frac{c - U \cos \phi}{\lambda} \quad (10)$$

にドップラーシフトしている。一方、 2θ の散乱方向から見た波長 λ' は、

$$\begin{aligned} \frac{c}{\lambda'} &= \frac{c}{\lambda_0} \left[1 + \frac{U}{c} \cos(\theta + \phi) \right] \\ &= \frac{c}{\lambda_0} \left(1 - \frac{U}{c} \cos \phi \right) \left[\because \frac{\theta}{2} + \phi = 90^\circ \right] \\ &= \frac{c}{\lambda} \left(1 - \frac{U}{c} \cos \phi \right)^2 \quad [\because \text{Eqn. (10)}] \end{aligned}$$

にドップラーシフトしている。従って、2 次の項を無視すれば、

$$\cong \frac{c}{\lambda} \left(1 - \frac{2U}{c} \cos \phi \right) \text{ であるが, } \cos \phi = \sin(\theta/2), \quad U = v/2 \text{ なので}$$

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta) \text{ を得る.}$$

図4 コンプトン散乱のドップラー効果による解釈を説明した、河合著『量子分光化学』^[26] のページイメージ。

いないので、Wのコンプトン散乱がNiKβ線に重なって苦い経験をしたことがあったことを思い出して、コンプトン散乱ではないかとアドバイスした。研究室でコーヒーを飲みながら皆でワイワイと実験データを見ているうちに、いつの間にか研究が進歩するものである。

6 おわりに

本稿で述べた課題は、いずれも科学技術の最先端の課題ではない。原子1個でも検出できるとか、ナノメータ領域の分析ができるとかというのが科学技術の最先端であろう。現状の工程管理分析の精度を維持するためには、実は何でもない当たり前のことを行うだけでよいが、実はそれが極めて難しく、現状の定量精度を維持してゆくだけでも多くの困難が伴うことを述べたかった。

ナノ分析が科学技術の進歩の象徴のように見られることもあるが、不必要な微小分析は定量精度の悪化につながる。理想的に1原子が分析できる分析方法が仮に存在したとすると、その分析方法で100万個の原子を分析してもppm濃度は分析できない。10⁹個以上の原子を分析してようやく49ppm

と50ppmの濃度の違いが判定可能となる^[30]。これは単なる統計の問題であるが、モンテカルロ計算でこの結果を得るためには、かなり高価なコンピュータでも数週間の計算時間を要する。これが1原子分解能のトンネル走査顕微鏡でppm濃度の表面濃度が分析できない理由である。

真の科学技術水準の高さは、必要な定量精度を得るためのサンプリング方法や試料調製方法のような地味な研究にこそ現れるというべきである。

最後に、装置の設計製作や実験に熱中してくれた河合研究室の歴代の学生、院生、および助教諸氏に感謝する。

参考文献

- 1) 河合潤：関西分析研究会史65年のあゆみ 1952-2016, (2016), 21.
- 2) E. Gillam and H. T. Heal: British J. Appl. Phys., 3 (1952), 353.
- 3) J. Sherman: Spectrochim. Acta, 7 (1955), 283.
- 4) J. Sherman: The Correction between Fluorescent X-Ray Intensity and Chemical Composition, Symposium on Fluorescent X-Ray Spectrographic Analysis, ASTM

- Special Publication No. 157, ASTM, (1953), 27.
- 5) J.V.Gilfrich and W.T.Elam : X-Ray Fluorescence Analysis at the Naval Research Laboratory, NRL/MR/6685-98-8120, Naval Research Laboratory, (1998); J.V.Gilfrich : X-Ray Spectrom., 30 (2001), 203.
 - 6) T.Shiraiwa and N.Fujino : Jpn. J. Appl. Phys., 5 (1966), 886.
 - 7) 佐伯正夫 : 鉄と鋼, 100 (2014), R15.
 - 8) 白岩俊男, 藤野允克, 原田武男 : 鉄と鋼, 60 (1974), 1900.
 - 9) 日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会 : 日本の鉄鋼業における分析技術, (1982), 375.
 - 10) JIS G1256-1982.
 - 11) 安部忠廣, 成田正尚, 佐伯正夫 : X線分析の進歩, 17 (1986), 143.
 - 12) 日本鉄鋼協会編 : 鉄鋼便覧, 第5版第4巻, 分析・試験, (2014), 47, §1・3・2, 蛍光X線分析, 河合潤執筆部.
 - 13) 遠山恵夫, 河合潤 : ハンドヘルド蛍光X線分析の裏技, 金属, 2014/9臨時増刊, アグネ技術センター, (2014), 2.
 - 14) 国谷譲治 : X線分析の進歩, 46 (2015), 339.
 - 15) 杉野智裕, 田中亮平, 河合潤 : X線分析の進歩, 49 (2018), 177.
 - 16) 田中亮平, 森崎聡志, 山下大輔, 山本大地, 堤麻央, 杉野智裕, 河合潤 : X線分析の進歩, 49 (2018), 53.
 - 17) 南茂夫 : 分光研究, 66 (2017), 98.
 - 18) R.Tanaka, K.Yuge, J.Kawai and H.Alawadhi : X-Ray Spectrom., 46 (2017), 5.
 - 19) 河合潤 : 蛍光X線分析, 共立, (2012), 58.
 - 20) 村山順一郎 : J. Surf. Anal., 12 (2005), 369.
 - 21) 田中亮平, 河合潤 : 第53回X線分析討論会講演要旨集, 日本分析化学会, (2017), 153.
 - 22) A.Iwata, K.Yuge and J.Kawai : X-Ray Spectrom., 42 (2013), 16.
 - 23) 山崎慶太, 田中亮平, 河合潤 : X線分析の進歩, 49 (2018), 201.
 - 24) K.P.Champion and R.N.Whittem : Nature, 199 (1963), 1082.
 - 25) H.Aiginger, P.Wobrauschek and C.Brauner : Nucl. Instrum. Methods, 120 (1974), 541.
 - 26) 河合潤 : 量子分光化学, 増補改訂, アグネ技術センター, (2008, 2015)
 - 27) E.Schrödinger : Ann. der Phys., 82 (1927), 257.
 - 28) 湯川秀樹監修, 田中正, 南政次訳 : シュレーディンガー選集1, 共立, (1974), 156.
 - 29) 杉野智裕, 田中亮平, 河合潤 : 日本鉄鋼協会第175回春季講演大会学生ポスターセッションアブストラクト集 (2018), 66.
 - 30) 河合潤, 岸本哲弥, 田中亮平, 弓削是貴 : CAMP-ISIJ, 29 (2016), 413.

(2018年4月2日受付)