X 線小角散乱による動的構造研究

高エネルギー物理学研究所 雨 宮 慶 幸

Yoshiyuki AMEMIYA : Dynamic Structure Research by X-ray Small Angle Scattering.

At BL-15 A installed are a demagnifying focusing optics and a time resolved X-ray detection system using a fast linear position sensitive detector, which make it possible to investigate dynamic atomic and/or molecular structure of materials. Some results of time resolved experiments of muscle during contraction and Al-Zn alloy during reversion are described. [J. Cryst. Soc. Jpn. 27, 119 (1985)].

1. はじめに

PF の BL-15 A ステーションには、光源から高輝度の単色 X 線を取り出すことのできる収束型 X 線光学系と、高速一次元 PSD (Position Sensitive Detector) を用いた時分割 X 線計測系が設置されている。これを用いて放射光の強力な X 線強度を有効に利用し、今まで困難であった弱い X 線散乱像の時間的な変化を測定することが可能になった。このステーションを利用して、生物分野では筋肉、生体膜、タンパク質溶液、視細胞などの動的構造研究、物性分野では種々の合金の相変態時の動的構造研究が行われてきた。

ここでは BL-15 A ステーションの装置を簡単に紹介し、動的構造研究の中から、筋収縮の実験と合金の相変態の実験を取りあげて紹介する。

2. 光学系

第 1 図に、BL-15 A で用いている収束型小角散乱光学系^{1),2)}の概観を示す。この光学系の目的は、光源からの X 線を効率よく集め、輝度の高い細い単色 X 線ビームを実現することである。スリットを用いて細い X 線ビームを得る光学系にくらべて、10 倍～50 倍の強度の X

第 1 図 収束型小角散乱光学系の概観.

線を得ることができる。光源からのX線を垂直方向および水平方向に収束させるためにそれぞれ、湾曲全反射ミラー、湾曲結晶モノクロメーターを用いている。放射光X線の垂直方向のビーム発散角は0.3ミリラジアン程度であり指向性が良いが、光源の近くに全反射ミラーを置くことができないため、垂直方向のX線をすべて取り込むには全長1.3mにおよぶ全反射ミラー（材料：熔融石英）が必要である。このような長さの全反射ミラーを1枚で実現することは技術的に困難であるため、長さ20cmの全反射ミラーを7枚並べて共通の湾曲治具に取付けている。全反射ミラー表面の曲率半径は数千mと非常に長いので、曲率半径にミラーや湾曲治具の自重によるたわみ量が影響し、それらを考慮した設計がなされている。全反射ミラーは 1×10^{-6} torr程度の真空中に置かれているが、光源からの連続X線が直接入射するため長時間（100～200時間）の使用中に表面に炭化物膜ができ反射率が悪化する。したがって、時々、強酸（王水）でその蒸着膜を洗い落として使用している。

湾曲結晶モノクロメーターには、三角形に切り出したシリコンの単結晶（底辺：50mm、長さ：170mm）を用いている。（111）面を7.8度の非対称で使用している。三角形の湾曲モノクロメーター³⁾は、三角形の底辺をクランプして、その頂点を押すだけで容易に曲率一定の円筒面を実現できるため、4点ベンド方式にくらべて遠隔操作が行い易く、またビームの収束性においても優れている。光学系全体は、空気によるX線の吸収や散乱をできる限り少なくするために、試料位置以外はすべて真空パスになっている。

現在、X線波長は $1.5 \text{ \AA}$ に固定されており、得られるX線強度はリング電流100mAの時約 3×10^{10} cpsである。また、単色度は $\Delta\lambda/\lambda \sim 3 \times 10^{-3}$ である。

3. 時分割X線計測系

X線回折像の空間的かつ時間的な強度変化を記録するために、ここでは、気体の電離を利用する一次元位置敏感型X線検出器（一次元PSD）とミニコン（LSI 11/23）制御によるCAMAC（Computer Automated Measurement And Control）計測システムを用いている。一次元PSDの位置読み出し方式は、遅延線方式⁴⁾を採用しており、陽極線からの信号と遅延時間を持った陰極線からの信号の時間差を位置情報として検出している。有感長は20cm、位置分解能は約0.4mmである。放射光源の大きさは、実験室のX線発生装置のそれにくらべて約1桁大きく、光学系の焦点におけるビーム・サイズが大きいので、位置分解能よりも有効長に重きを置いて設計されている。また、強い入射X線に対する数え落としを少なくするため、検出器および検出回路の不感時間を極力短くするように設計した。遅延線の遅延時間は約400ナノ秒とできるだけ短くし、また複数本の陽極線を張ることにより、検出器自体の不感時間の短縮をはかっている。また検出回路系では、時間差検出の部分に、従来は時間波高変換器とA/D変換器を組み合わせていたのに対し、CAMACモジュールの時間デジタル変換器を採用し、時間差を直接デジタル化することにより不感時間を1 μ s程度に短縮している。その結果、全体としての不感時間は2 μ s以内になり、平均計数率 5×10^4 cpsのX線強度を10%以内の数え落としで測定できる。検出器内のガスの厚さと圧力を増すとX線に対する感度を上げることができるが、ここではガス厚は6mmで、アルゴンガス2気圧、又はキセノンガス1.6気圧で使用している。 $1.5 \text{ \AA}$ のX線に対する感度は、各々17%、74%である。

時分割計測の方式としては、ヒストグラムメモリーをたとえば256チャンネルのブロックに分け、指定された時分割幅（ Δt ）毎にメモリー領域を256チャンネルずつシフトしながらア

ッドワンを行い、各ブロック毎に光子数—位置(x)のヒストグラムをつくる方式を採用している。256チャンネルの各ブロックは時間幅 Δt のある時相での回折像を形成する。各ブロック内で統計的に十分な光子数を得るために測定をくり返す時は、前の測定で得られた各ブロックのヒストグラム値に時相を合わせて加算を行う。ヒストグラムメモリーは49 Kチャンネル(24ビット/チャンネル)あり、位置情報を256チャンネル/ブロックにすると時分割数は192まで可能であり、1024チャンネル/ブロックでは48までである。位置情報を何チャンネルに分割して測定するかは、測定すべき領域の長さ、解析に必要な位置分解能、必要時分割数によって決める。1チャンネルの深さを12ビット(4095カウント/チャンネル)にすれば、2倍のチャンネル数を持つヒストグラムメモリーとして使用でき、最大時分割数を2倍にすることができる。時間分割の幅は、1ミリ秒単位の任意の値に指定できる。第2図に時分割X線計測システム全体のブロック図を示す。

第2図 時分割X線計測系のブロック図。

測定の開始は、試料に与えるトリガー信号又は試料からのトリガー信号に同期させて行う。回折像の時分割測定中には、試料の物理量(張力、温度、長さ等)の時間変化も同じ時間分解能で同時に測定できる。又、測定中には、ストレージングの電流値と試料に入射するX線の強度も自動的に計算機に取り込まれる。これらのシステムはすべてミニコンで制御されているため、実験前に必要なパラメーターを指定すれば、あとはすべて自動計測で実験を行うことができる。指定すべき主なパラメーターは、位置情報の分割チャンネル数、時分割数、時分割幅、測定の繰り返し回数、およびその時間間隔などである。

4. 筋収縮の動的構造研究

上述した光学系と計測系を用いて、骨格筋が張力を発生する過程の分子構造の変化を調べる目的で行った実験について述べる。

骨格筋は細いフィラメントと太いフィラメントから成り、前者は主にアクチン分子(分子量約4万)が、後者は突起をもつミオシン分子(分子量約47万)が重合したもので、各々らせん構造をしている。筋肉の横断面内では両フィラメントは規則配列した六角格子をなしている。筋収縮は、アクチン分子とミオシン突起の間における相互作用の結果両フィラメント間に相互的な滑りが生じることによって起きる。しかし、その相互作用がどのような構造の変

化を伴って行われるかは現在でも確定した証拠がなく、X線回折法や電子顕微鏡法などを用いて研究が続けられている。X線回折法の強みは生きた状態で構造を調べられることであり、1970年代の後半から、時分割測定法を用いて、動的構造研究が行われてきた⁵⁻¹³⁾。しかし、それらは比較的回折強度の強い赤道反射や、ミオシンフィラメントに由来した子午線反射の測定が中心であった。ここでは、今まで時分割測定が困難であった強度の弱い回折波の時分割測定を中心に述べる。

4.1 アクチンフィラメントに由来する層線反射¹⁴⁾

アクチンフィラメントに由来する層線反射は、最も強い反射でも、赤道反射とくらべ2桁以上、ミオシンフィラメントの子午線反射に比べても2桁近く強度が弱く¹⁵⁾、今まで時分割測定が困難であった。筋肉が収縮するとミオシン突起とアクチン分子は相互作用を起こすので、これによってアクチン分子の形態や配列が変化することが予想され、その結果、アクチンの層線反射の強度やその分布も変化することが期待される。第3図(a)は食用カエルの大腿部にある縫工筋(サルトリウス筋)を1.5秒間長さを一定に保ちながら収縮させた時の回折像の時間的変化を示す。時間分割幅は100ミリ秒である。2, 3, 4, …と番号をつけたものはミオシンフィラメントに由来する層線反射($429\text{ \AA}$ の第1層線はビームストップの影で見えない)でこの外側にアクチンフィラメントに由来する $59\text{ \AA}$ と $51\text{ \AA}$ の反射が続いている。 $59\text{ \AA}$ 反射はアクチンフィラメントのらせんを左巻きにたどった時のらせんのピッチに、 $51\text{ \AA}$ 反射は右巻きにたどった時のらせんのピッチに対応する反射である。一次元PSDを子午線から約 $1/170\text{ \AA}^{-1}$ だけ離れたところで子午線に平行に置き、試料を6本取り替えながら、収縮を合計120回繰返して測定を行ったものである。収縮中ではミオシン層線反射が減少して、アクチン層線反射は逆に増加している。これらの変化は収縮の終了と共に可逆的に元に戻っている。ここで、アクチンの層線反射の時間的変化を、 $429\text{ \AA}$ ミオシン層線の反射や赤道反射及び発生張力の時間的変化と比較した(第3図(b))。ここでは、時分割幅10ミリ秒の測定条件で比較を行っている。これからわかるように $59\text{ \AA}$ 反射の相対的強度変化は、他のいずれの反射の変化に対しても先行している。このことは、ミオシン頭部が運動してアクチンと結合する前に、アクチン分子自身の構造変化が起きていることを示

(a)

(b)

第3図 (a)カエル骨格筋の強縮時の時分割測定。一次元PSDを子午線から $1/170\text{ \AA}^{-1}$ だけ平行移動した位置に置いて測定。2～6: ミオシン $429\text{ \AA}$ の高次反射, 時分割幅100 ms, 横棒は刺激時間。
(b)カエル骨格筋強縮時の相対強度の時間的変化の比較。アクチン $59\text{ \AA}$ 層線反射(●), ミオシン $429\text{ \AA}$ 反射(○), 赤道1,0反射(△), 1,1反射(▲), 張力(T)。

唆している．ところで、硬直状態においてはほとんどのミオシン突起がアクチン分子に結合していると考えられている．層線に沿った強度分布を調べると、収縮中の強度分布は、硬直状態のそれとは異なっている．このことは、硬直時の結合状態と収縮中の結合状態には差があることを示唆している．

4.2 単一筋繊維からの赤道反射¹⁶⁾

単一筋繊維は、一つの筋細胞に相当し、その直径は約 $100\ \mu\text{m}$ である．全筋（筋細胞の集合したもの）にくらべると、はるかに回折強度が弱く、実験が困難である．しかし全筋の場合に考えられる収縮時の各筋細胞間の不均一性の問題がなく、また、他の生理学的なデータとの比較検討が行い易いため、X線強度さえ十分に得られれば、全筋よりはるかにデータの解釈を行い易い試料である．カエルの単一筋繊維を用いて赤道反射の時分割測定を行い、それを Ca^{2+} 濃度や張力の時間変化と比較した． Ca^{2+} はアクチンフィラメント上のトロポニンという調節蛋白に結合することによって、アクチン分子とミオシン突起の相互作用の抑制機能ははずすと考えられている． Ca^{2+} は筋小胞体から放出されるが、その時間経過は、 Ca^{2+} と結合して発光するエコーリンという蛋白質をあらかじめ筋細胞の中に注入しておき、その発光強度の時間変化を測定することにより求めた．第4図(a)は単収縮時の赤道の $I(1,0)$ と $I(1,1)$ の変化を時分割幅 15 ミリ秒で測定した結果である．第4図(b)はこの二つの反射の積分強度の変化と Ca^{2+} 発光及び張力の時間変化を比較した結果である．筋小胞体からの Ca^{2+} の放出が終了し、 Ca^{2+} 濃度が極大になる頃に、赤道反射は最大変化の約 1/2 になっている．前述の結果や、今までに得られてきた結果¹⁷⁾を考慮すると、 Ca^{2+} の放出→アクチン分子の構造変化($59\ \text{\AA}$ 及び $51\ \text{\AA}$ 層線の変化)→ミオシン突起のらせんからのずれ($429\ \text{\AA}$ 層線の変化)→ミオシン頭部のアクチン結合(赤道反射の変化)→張力発生の順に起こっている．

構造の時間変化を詳細に議論するためには、アクチンやミオシンのさらに弱い層線の時間変化を調べる必要があり、今後の研究の進展が期待される．

本研究は、若林克三・藤島聡・浜中俊明・三井利夫（阪大・基礎工）の各氏、田中秀洋・小林孝和・杉晴夫（帝京大・医）の各氏 および、小西真人・栗原敏・馬詰良樹・樋口秀男・小野寺昇（慈恵医大）の各氏との共同研究である．

(a)

(b)

第4図 (a)カエル単一筋繊維の等尺単収縮時における赤道反射の時分割測定．時分割幅 15 ms, Sで刺激, Tは張力 (b)1,0反射強度(○), 1,1反射強度(●)とエコーリン発光(A)及び張力(T)の時間的変化の比較．

5. 合金の復元過程の動的構造研究

次に、合金の相変態における動的構造変化の実験例について述べる。

金属合金の相変態には大別してマルテンサイト変態のような無拡散変態と析出現象のような拡散を伴う変態とがある。いずれも変態を利用して金属材料の性質を大きく変えることができるので実用上、材料開発の重要な技術要素となっている。析出現象とは高温では固溶体をつくるが低温では2相分離するような合金系において、ある組成の合金を高温の1相状態から焼入れ低温で焼戻し相分離を進行させる過程を指す。Al合金で均一核形成の場合を例にとると数原子の溶質原子が集合したクラスターの状態から半径が数nmに到るG. P. ゾーンと呼ばれる溶質原子の集合体に成長し、さらに時間の経過とともに相分離が進行する。ここでG. P. ゾーンはGuinier¹⁸⁾とPreston¹⁹⁾により1938年にその存在が実証されたものである。この微細なゾーンは材料の性質に種々な影響を及ぼすので以来その構造や熱的安定性さらに諸物性に及ぼす影響等が詳しく研究され続けてきた。最近では非平衡統計熱力学の観点から興味をもたれるようになってきている。つまり高温で熱平衡にあった固溶体を急冷し低温で焼戻す過程は、非平衡状態からその温度での安定状態へ向う緩和過程であるといえる。現在この過程での動的構造変化を記述するため種々の理論が提出されている²⁰⁾。

さて、復元過程とは、析出(相分離)過程の逆過程である。例えば、低温で時効しG. P. ゾーンを析出させた合金を高温に加熱するとG. P. ゾーンは部分的あるいは完全に再溶解する。この逆過程は、1922年にGayler²¹⁾によって発見され、復元(Reversion)現象と呼ばれている。復元現象の研究は工業的な熱処理技術の重要な要素であるばかりでなく、例えばG. P. ゾーンをとりあげても、その熱的安定性(準安定状態図)を確立するうえにも又非平衡の統計熱力学の観点からも非可逆過程の体系的な記述のためにもその重要性が認識されている。

ここではAl-Zn合金のG. P. ゾーンの復元過程の時分割X線測定について述べる²²⁾。試料としてAl-6.8 at % Znを313 Kで6000秒時効したものを用いた。この時、第5図の状態図にみられるようにG. P. ゾーンの析出が起き、その平均半径は約25 Åである²³⁾。試料位置に小型の電気炉を設置し、試料を炉の中に落下させるのと同時に、測定を開始した。復元温度は第5図に示すように423~556 Kの範囲の数点を選んだ。第6図に復元温度523 Kの時の時分割小角散乱像を示す。時分割幅は0.2秒である。最初の2フレームで散乱強度が増加するのは、試料の落下による影響である。時間が6秒以上経過すると散乱強度が急速に減少することがわかる。この散乱強度の減少はG. P. ゾーンの再溶解によるものと考えられる。積分強度の時間変化から再

第5図 Al-Zn合金の状態図。実線は平衡状態図。点線は準安定G. P. ゾーンの共存曲線(上側)とスピノダル曲線(下側)を示す。○印; 初期状態, △印; 最終状態

第6図 Al-6.8 at % Zn の復元過程の時分割測定。復元温度 523 K, 時分割幅 200 ms.

第7図 Al-6.8 at % Zn の復元過程の積分強度の時間変化。T_R: 復元温度。

第1表 Al-6.8 at % Zn の G. P. ゾーン復元過程における時間指数 m と緩和時間 τ 。(Johnson-Mehl-Avrami の式による)

T _R [K]	m	τ [s]
423	0.54	138
448	0.65	16
473	1.7	11
498	1.8	5.2
523	2.0	2.8
556	2.6	1.7

溶解速度を、各々の復元温度について求めた。第7図からわかるように復元温度が低いほど積分強度の減少速度は遅くなる。積分強度は G. P. ゾーンの体積分率に比例すると仮定し、反応量を

$$X(t) \equiv [Q(t) - Q_{B.G.}] / [Q(0) - Q_{B.G.}]$$

と定義し、 $X(t)$ の時間依存性を Johnson-Mehl-Avrami の式²⁴⁾

$$X(t) = \exp[-(t/\tau)^m]$$

にあてはめてみた。各温度のデータについて $\ln \ln[1/X(t)]$ を $\ln t$ に対してプロットするとよい直線関係が成立した。そのグラフから指数 m と緩和時間 τ を求めると第1表のようになる。ある大きさの G. P. ゾーンが完全に溶解する過程が母相中の溶質原子の拡散によって律速されるとすると、 $m=1.5$ になり、かつ、各復元温度において実験値よりかなり短い緩和時間 τ が期待される。完全に復元が起きる 473 K 以上の場合、実験値から得た m はほぼ 2 に近い。したがって、G. P. ゾーンの再溶解の律速過程は溶質原子の拡散には依存しないと結論できる。

また復元過程で G. P. ゾーンの平均半径の時間変化をギニエプロットより求めると、いずれの復元温度でも時間の経過とともにわずかに増加するという興味ある結果が得られた。

G. P. ゾーンの再溶解反応は非常に速いため、実験が困難であり、今まで動的過程の研究はほとんど行われていなかった。これからの発展が期待される分野である。

なお、この研究は、長村光造・奥田浩司（京大・工）の各氏、橋爪弘雄氏（東工大・工材研）との共同研究である。

6. おわりに—今後の展望

放射光の強いX線強度を利用して、上述したような動的構造研究が可能になったが、さらに、放射光の波長連続性を小角散乱においても積極的に利用してゆく予定である。単一筋繊維に対してはより長い波長、合金などに対してはより短い波長を利用すれば、回折強度の増加とともにデータのS/N比を向上させることができる。また、真空中に試料を入れ、空気パスや窓材による散乱を完全に除去すれば、さらにデータのS/N比が向上するであろう。現在、これらのことを行えるように光学系の改良を進めている。

現在の時分割計測系では、最小時分割幅は1ミリ秒であるが、わずかな改良でこれを10マイクロ秒程度まで小さくすることは可能である。また、放射光のパルス性を利用すると更に高い時間分解能で測定を行うことも可能である。PFで単バンチモードの運転を行うと、パルス幅0.1ナノ秒、パルス間隔約600ナノ秒のパルス状のX線が得られる。このパルスX線と同期させて測定を行えばナノ秒の時間分解能で回折像の変化を測定することも夢ではない。

時間分解能だけでなく、X線検出器の位置分解能を上げることも重要な課題である。位置分解能に関してはX線フィルムが優れているため、今後、X線フィルムを用いた時分割測定を見直すべきである。最近、X線に対する感度が、従来の高感度X線フィルムと較べて、数十倍から100倍高いX線フィルム（イメージング・プレート）が開発され²⁵⁾、今まで分程度の露光時間が必要だった回折像が秒程度の露光時間で得られるようになった。将来、6 GeVの電子ストレージリングと干渉性放射光を組み合わせ、現在の放射光よりも2～3桁強度の強いX線源が実現されれば、ミリ秒の露光時間でX線フィルム上に回折像を記録することが可能である。X線フィルムを映画のフィルムのようにスキヤニングする技術を確立すれば、X線フィルムを用いたミリ秒の時分割測定が行えるはずである。フィルム法は積分型のX線検出器であるため、強い入射X線に対しても数え落としの問題がなく、光源が強くなればなる程パルス型X線検出器に対する優位性が増してくる。また、位置分解能において優れ、かつ二次元的に回折像を記録できる。X線フィルム（イメージング・プレート）を用いた時分割実験を実現させれば、動的構造研究に大きな進展をもたらすであろう。近い将来、この方法を実現したいと考えている。

光学系及び計測系の建設で指導的役割を果たして下さった橋爪弘雄氏（東工大）及び、建設に参加して下さった若林克三氏・浜中俊明氏（阪大）、田中秀洋氏（帝京大）、若林健之氏（東大）に感謝申し上げる。また、ここで述べた実験の共同研究者に感謝申し上げる。

文 献

- 1) Y. Amemiya, K. Wakabayashi, H. Hamanaka, T. Wakabayashi, T. Matsushita and H. Hashizume: Nucl. Instrum. Methods **208**, 471 (1983).
- 2) 橋爪弘雄他: KEK Internal 81—11 (1982).

- 3) M. Lemonnier, R. Fourme, F. Rousseaux and R. Kahn : Nucl. Instrum. Methods **152**, 173 (1978).
- 4) J. L. Lacy and R. S. Lindsey : Nucl. Instrum. Methods **119** 483 (1974).
- 5) H. E. Huxley : Acta Anat. Nippon **50** 310 (1975).
- 6) I. Mastubara, N. Yagi and H. Hashizume : Nature **255**, 728 (1975).
- 7) R. J. Podolsky, R. St. Onge, L. Yu and W. Lymn : Proc. Natl. Acad. Sci. USA **73**, 813 (1976).
- 8) H. Sugi, Y. Amemiya and H. Hashizume : Proc. Japan Acad. **53B**, 178 (1977).
- 9) I. Mastubara and N. Yagi : J. Physiol. **278**, 297 (1978).
- 10) A. R. Faruqi and H. E. Huxley : J. Appl. Cryst. **11**, 449 (1978).
- 11) Y. Amemiya, H. Sugi and H. Hashizume : *Cross-bridge Mechanism in Muscle*, eds. H. Sugi and G. H. Pollack, p.425, Univ. Tokyo Press, Tokyo (1978).
- 12) H. E. Huxley, A. R. Faruqi, M. Kress, J. Bordas and M. H. J. Koch : J. Mol. Biol. **158**, 637 (1982).
- 13) H. E. Huxley, R. M. Simmons, A. R. Faruqi, M. Kress, J. Bordas and M. H. J. Koch : J. Mol. Biol. **169**, 469 (1983).
- 14) K. Wakabayashi, H. Tanaka, Y. Amemiya, A. Fujishima, T. Kobayashi, T. Hamanaka, H. Sugi and T. Mitsui : Biophys J. in press.
- 15) A. R. Faruqi and H. E. Huxley : *Scattering Techniques Applied to Supramolecular and Nonequilibrium Systems*, eds. S. H. Chen, B. Chu and R. Nossal, p.201, Plenum Publishing Corporation (1981).
- 16) K. Wakabayashi, N. Konishi, S. Kurihara, Y. Amemiya Y. Umazume, H. Higuchi, N. Onodera, H. Tanaka and T. Hamanaka : Photon Factory Activity Report (1984).
- 17) H. Tanaka, T. Kobayashi, Y. Amemiya and H. Sugi : Photon Factory Activity Report (1984).
- 18) A. Guinier : Nature **142**, 569 (1938).
- 19) G. D. Preston : Phil. Mag. **26**, 855 (1938).
- 20) 好村滋洋 : 日本物理学会誌 **40**, 42 (1985).
- 21) M. L. V. Gayler : J. Inst. Metals **28**, 213 (1922).
- 22) K. Osamura, H. Okuda, H. Hashizume and Y. Amemiya : manuscript in preparation.
- 23) K. Osamura, H. Okuda, S. Ochiai, S. Komura, T. Takeda and H. Fujii : *Decomposition of Alloys, the early stages*, eds. P. Haasen, V. Gerold, R. Wagner and M. S. Ashby, p.115, Pergamon Press (1984).
- 24) M. H. Fine : *Introduction to Phase Transformation in Condensed System*, p.53, The Macmillan Co., New York (1965).
- 25) M. Sonoda, M. Takano, J. Miyahara and H. Kato : Radiology, **148**, 833 (1983).