X線位置検出器と動的構造研究†

東京工業大学・工業材料研究所 橋 爪 弘 雄

Hiroo HASHIZUME: X-Ray Position Detectors and Dynamic Structure Studies.

The article reviews X-ray position detectors for dynamic diffraction works discussed by the author in the award talk, November 1985. After a résumé of author's contributions in the development of such detectors as linear proportional counters, associated time-resolved data-collection techniques and area-detector diffractometers, the design and performances of direct- and indirect-type X-ray imaging TV detectors are discussed. Two major applications reviewed are real-time display of diffraction topographs and rapid measurement of reflection intensities from single crystals. As a recent progress the author describes a cylindrical position-sensitive streamer detector developed for powder works: this detector, covering a 2θ range of 120° with an angular resolution of 0.05° , can give high-quality powder patterns from specimens at high temperatures and is most adequate in structure refinement of inorganic compounds for electronic ceramics. [J. Cryst. Soc. Jpn. 28, 378, (1986)].

1. はじめに

本稿は昭和60年度日本結晶学会賞に関連して依頼されたものであるが、筆者は受賞講演と同趣の総説やテキスト¹⁻⁵⁾を最近何度か書いたので、筆が重い。部分的には本誌にも記事を書いている。そこで、重複する部分は要約にとどめ、前稿に書かなかったことと最近の研究を紹介したい。前稿と併せて読んで頂ければ幸いである。

X線位置敏感検出器はX線の入射位置を検出する検出器である。パルス型と積分型がある。単にX線位置検出器と言ったときは、個々の光子の位置を電気パルスの形で知ることができるパルス型検出器を指す。この種の検出器のうち、筆者が研究したのはガスの比例電離を利用する遅延線法一次元比例計数管である。この検出器は位置分解能、計数速度、経済性の点で優れていたため、1970年代末以降、散乱回折X線の分布の測定に広く使われるようになった。光子の位置と時間が同時に検出される特徴を利用して、構造変化を起こす物質のX線回折像をミリ秒の分解能で時間的に分割記録し、動的過程を追跡することも可能になった(時分割回折法 time-resolved diffraction)。計数管の原理、構造、性能、時分割データ収集装置、応用を文献2-8)に書いたのを見て頂きたい。この実験技術は高速化された装置系とともに高エネルギー物理学研究所でシンクロトン放射の小角散乱にも使われている⁹⁾。

タン白質などの巨大分子の構造を解析するには莫大数の反射強度データを収集する必要があるが、結晶が不安定に変質し易いので、できるだけ短時間に測定を行うことが精度の向上にも繋がる。二次元比例検出器は多数の回折斑点を含む図形を光子計数し、直接デジタル

† 昭和60年度日本結晶学会賞受賞を記念して書かれたものです。

画像を与えるので、従来の計数管やX線フィルムより効率、迅速性、精度の点で優れている。この目的に開発された二次元比例検出器と面積検出器回折計については、文献 2, 4, 5, 10) で述べた。

筆者らが研究したものを含めて、現在実用になっているX線位置検出器は一次元でも二次元でも、ガスを使っている。良好な位置分解能を得るには高 S/N 比が必要であるが、ガス検出器は高 S、低 N のきわめて優秀な低雑音増幅器になっている。X線吸収の点では固体検出器が望ましいが、電子増倍機構を持たないものでガス検出器と同様な S/N 比を実現するのは難しい。

2. 高感度X線テレビ

X線テレビは撮像管を用いた積分型の二次元検出器である。X線を蛍光板で可視光に変換し、増倍して直視することあるいはテレビ撮像することは医用診断や非破壊検査では古くから行われている。しかし、これらの装置はそのままでは回折実験には使えない。一般に医用診断や非破壊検査では 100keV 程度の高エネルギーX線が用いられるので、撮像系の入射窓はガラスで作られており、またX線が非常に強い（結晶の回折線の $\sim 10^3$ 倍）ので感度が低くてもよいからである。回折実験用のX線テレビは1960年代から今日まで二つの目的——単結晶の回折顕微鏡（トポグラフ）の実時間観察と巨大分子結晶の反射強度データの迅速収集——のために開発されて来たと言うことができる。撮像系に要求される性能は目的によって異なる。前者では個々の格子欠陥像を表示する高空間分解能が重視されるが、後者では広い角度範囲に生じる多数の微弱な回折線を測定する大きな検出面積、高感度、定量性、再現性が望まれる。

一般にX線テレビには、X線に感度をもつ撮像管を使う直接方式と、蛍光板でX線を可視光に変え、高感度テレビカメラで撮像する間接方式がある^{2,5,11)}。直接方式の撮像管はベリリウム入射窓をもち、その裏に酸化鉛 (PbO) やセレンの光導電膜が付けられている。光導電膜は走査電子ビームのターゲットにもなっている。カラー放送に使われるプランビコン (Philips 社の商品名、plumb は鉛) は PbO をターゲットとする撮像管である。ターゲットの原子番号が高いので、薄い膜で高 X 線吸収率が期待でき、X線撮像に適している。千川ら^{11,12)}はプランビコンを改良し、高分解能 PbO X線撮像管を開発した。ターゲットの厚さは $15\mu\text{m}$ で、 $\text{CuK}\alpha$ 線と $\text{AgK}\alpha$ 線の吸収率はそれぞれ 80%, 35% である。撮像管が電子増倍機構をもたないので感度は高くないが、位置分解能は $20\sim 30\mu\text{m}$ である。彼らはこの装置によって転位の鮮明なX線トポグラフ像をテレビ観察することに世界で初めて成功した。感度不足は、当時としては最強な回転陽極型X線発生器（出力 30kW）の利用で補った。応力下でバルク結晶内を運動する転位が観察された¹³⁾のは画期的であり、live topography が実現した。彼らはまた、アナログ型の蓄積管で画像を蓄積積分し、走査型トポグラフィのトラバース像を直視し、同時に画質を良くする方法を開発した¹⁴⁾。

間接方式のX線テレビには蛍光板上の可視光像を自由に拡大縮小できる長所があり、また光像増倍装置の併用により個々のX線光子を検出する感度が得られる。われわれは、第1図に示す種々の間接方式の内、蛍光板をファイバースプレートのイメージオルシコンに密着する方式を用いた。イメージオルシコンは電子増倍機構を内蔵した高感度撮像管で、プランビコン以前に放送に多用された。ファイバースプレートの像倍率がほぼ1であるが、レンズより集光率ははるかに高く、像歪や分解能低下の問題も無い。面密度 $18.5\text{mg}/\text{cm}^2$ の ZnCdS

第1図 種々のX線テレビ。(a)直接方式, (b)~(f) 間接方式

子を $10\mu\text{m}$ の分解能でテレビ観察している²⁰⁾。

ラウエ斑点の観察にヒントを得て、単色入射線を用いて反射強度の測定を行った¹⁵⁾。強度測定では撮像管の動作範囲と直線性、場所による感度均一性、安定性と再現性が問題になる。われわれのイメージオルシコンでは、通常の動作条件でニーポイント以下の動作範囲は1:30 (これは、現在の光導電型撮像管と低雑音ビデオアンプで得られる約1:200 よりかなり狭い)、この領域で映像信号振幅は走査電子ビーム量に依存せず、直線性も良好であった。間歇走査により電荷をターゲット上で積分すると、バックグラウンドの顕著な増加を伴わずに検出可能な最低X線強度が $\sim 10^8$ 光子($\text{CuK}\alpha$ 線) $\text{s}^{-1}\text{mm}^{-2}$ まで低下する。このテレビで diformylhydrazine 結晶の低次ブラッグ反射強度を測定した。今なら映像をフレームメモリに記録して計算機で処理ができるが、当時はそのようなものは無かったので、結晶を微小角度

(Ag) 蛍光膜を用いた場合、S/N 比 10 の映像信号を与える $\text{CuK}\alpha$ 線強度は 4×10^4 光子 $\text{s}^{-1}\text{mm}^{-2}$ (これは PbO X線撮像管の場合の約 1/100)、限界空間分解能は $80\mu\text{m}$ であった¹⁵⁾。有感面積はイメージオルシコンの口径で決り、直径 42mm 。このX線テレビはふつうの封入管球で単結晶のラウエパターンが直視できた¹⁶⁾。カメラの前で試料を回転すると回折斑点が次々に現われ、逆格子点がエバルト球を切っていく様子を目の当たりに見る思いがした。われわれは当時 (1970 年頃) 考え、着くX線像を何でも映してみたものである。第2図はその一例で、二結晶法で得た楔形シリコン完全結晶の平面波トポグラフである。回折条件からのずれ W に応じて、等厚干渉縞の間隔が $(1+W^2)^{-1/2}$ に比例して変化することが確かめられる¹⁷⁾。カメラを 90° 回転しテレビ走査線が縞が横切るようにした配置で、映像信号の振幅から動力学的吸收係数 4μ を測定することができた。

分解能が $80\mu\text{m}$ ではトポグラフィには物足りない。そこで、非対称反射結晶¹⁸⁾あるいは発散ラウエ法¹⁹⁾で一次元あるいは二次元に拡大されたX線トポグラフを得、これを蛍光板で受けて分解能を実効的に高める方法を試みた。第3図は、第二の方法で得た転位のテレビ像である。第一の方法は後に Kuriyama らによって利用された。彼らはシンクロトロン放射で得たニッケル単結晶のトポグラフを垂直に配置した2個の非対称反射結晶で 20×20 倍に拡大し、磁区が外場によって動く様

第2図 間接方式X線テレビで見たシリコン完全結晶の平面波等厚干渉縞. 111 反射, $\text{CuK}\alpha$ 線, 入射線発散角 0.6 arc sec . 写真間の角度間隔 2.1 arc sec . 4 番目と 5 番目の縞は σ 偏光と π 偏光のずれによって見えにくくなっている.

第3図 間接方式X線テレビで表示されたシリコン結晶 (厚さ 0.1 mm) 内の転位像, 焦点寸法 $2.5 \mu\text{m}$ の微焦点X線源で得られた 220 ラウエ斑点を 20 倍に拡大して受像, 文献 19) より転載.

第4図 円筒形 X 線位置敏感ストリーマ検出器，ベリリウム窓（0.5 mm 厚，10mm 高）の円筒半径 24.5cm，有効角度範囲 120° ．上部左端と右端にガス入口，出口．

づつ回転して反射点が載る走査線のビデオ信号をシンクロスコープで写真に取り、場所と角度に対する積分を手で行った。結果は控え目なもの（強度の R 因子0.1）で、実用機を作るに至らなかった¹⁵⁾が、このときの経験は後年二次元比例検出器による迅速回折計の開発で役立った。英国の U. W. Arndt はわれわれより早く強度データ収集用X線テレビを研究していたが、最近システムが製品化された（Enraf-Nonius 社 FAST システム）。この装置は大口径像縮小型増倍装置と SIT 撮像管を用いている。着想から完成まで15年以上かかった息の長い仕事である。

強力なシンクロtron放射が利用可能になった時期（わが国では1982年）以降、感度を犠牲にして分解能を重視したX線撮像装置が開発された。千川らはブランビコンに代る放送用撮像管として開発されたサチコンを改良し、分解能 $6\mu\text{m}$ のX線撮像装置を作った²¹⁾。この撮像管は無粒子非晶質 Se-As 感光膜と、細い電子ビームの得られる特殊な電子銃を使っている。有感面積は約 $6\times 4\text{mm}$ で、感度も PbO X線撮像管の約 $1/2$ であるが、フォトンファクトリーの高速X線トポグラフィ装置に用いられ、強誘電体の相変化、化合物半導体の融解、再結晶など動的過程の研究で成果を挙げている。シンクロtron放射ではX線強度は十分あるので、間接方式でも蛍光板を薄くし、また像をレンズで拡大して高分解能化を計ることができる。Suzuki ら²²⁾は厚さ $10\sim 20\mu\text{m}$ の $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}(\text{Tb})$ 蛍光膜上の像をズームレンズで数10倍に拡大して直視する装置を作っている。

3. 広角高分解能X線位置検出器とパターン・フィッティング

機能性セラミックスは無機物微粒子粉末を高温で焼結して作られるが、その特性は高温での結晶変態、粒子間の固相反応、原子拡散、組織形成などによって左右される。一方、最近わが国でもX線リートベルト・プログラムが整備され、粉末の結晶構造がかなり精密に分かるようになった。データ収集には通常 θ - 2θ 回折計が使われるが、この方法は一時に一本の回折線しか測定しないので能率的でない。もし、必要な角度領域をカバーする円筒形検出器があれば、試料も検出器も全く動かさずに粉末図形が一度に測定でき、高温での構造研究が容易になるばかりでなく、変態や反応を追うことも可能になろう。

セラミックスの原料となる粉末結晶の構造研究には、有効範囲 150° 、角度分解能 0.05° 程度の検出器が必要である。円筒半径を 25cm とすると、有効長は 65cm になる。このような検出器を比例計数管で作るのは、湾曲させたアノード線の支持の問題ばかりでなく、S/N比の点で難しい。そこで、縁を研磨した金属薄板を円筒形に曲げてアノードとし、SQS（自己消滅ストリーマ）モードで動作させる検出器を製作した²³⁾（第4図）。位置決定には遅延

第5図 ストリーマの形成。e⁻：電子， $h\nu$ ：光子，E：電場。文献24)の図を変形。

第6図 粉末回折計のX線光学. (a) $\theta-2\theta$ 走査法, (b) 試料静止法.
 S: 線源, C: 粉末試料, F: 焦点, UV: 検出面上の線幅,
 R_d : 検出面半径, ϕ : 入射線発散角, θ_0 : 平面試料へのX線
 入射角.

線を使う。ストリーマ検出器は消滅作用の非常に強いガスを用い、比例領域を越える高バイアス電圧をかける。ここでは、アルゴン70%+エタン30%の混合ガスを0°Cの液体メチラール($\text{CH}_2(\text{CH}_3\text{O})_2$)にバブリングさせた。ストリーマの形成機構については以下の説明²⁴⁾がある。X線により気体分子から放出された電子はアノード板の先端付近で局所的ななだれを生じる(第5図a, b)。この際励起イオンから紫外線が放出される(同c)。GM計数管ではこの光子が遠くまで伝わり、アノード全長にわたって放電が起こるが、ストリーマ計数管では光子は近距離で吸収される。ガス分子から再放出された電子はアノードへドリフトする過程で正イオン塊の電場により増殖される(同d)。以上の過程が繰り返され、幅の狭い空間電荷の柱(ストリーマ)がアノード表面と垂直に成長する(同e)。ストリーマの横幅は0.2mm、電荷量は比例計数管の10倍と言われている^{24, 25)}。このため、大型の検出器でもS/Nが低下せず、高位置分解能が得られる²⁶⁾。第4図の検出器は、120°の有効範囲にわたって角度分解能0.05°~0.06°, 位置の積分非直線性±0.2%, 微分非直線性±4%を実現することが分かった²⁷⁾。

試料を静止させた粉末回折計ではBragg-Brentanoの収束条件が満足されない(第6図)。光学収差による検出面上の線幅UVは

$$UV = |\sin(2\theta - \theta_0)/\sin \theta_0 - 1| \phi R_d$$

で与えられ、 2θ と試料面へのX線入射角 θ_0 に依存し、入射線発散角 ϕ に比例する。 θ_0 が大きい方が収差が小さいが、 $2\theta < \theta_0$ の回折線は試料の陰に入るので測定できない。通常の $\theta-2\theta$ 回折計では $\phi=1^\circ$ 程度のX線が使われるが、試料静止配置では $\phi=0.02^\circ\sim 0.1^\circ$ にすれば収差による線幅の増大は無視できる²⁷⁾。その分だけ強度を損するが、円筒検出器で大きな 2θ 範囲を一度に測れば、パターン全体の測定時間は非常に短くなる。もし、円筒形固体検出器が開発されれば、それをローランド円上に置くことにより、発散X線を用いても収差が生じないのでさらに迅速測定が期待できる。

第7図は円筒形位置敏感ストリーマ検出器で記録した酸化ビスマス Bi_2O_3 の室温相 α の粉末回折図形である^{28, 27)}。結晶が低対称(空間群 $P2_1/c$)なので反射線が密集し、ピークが

第7図 円筒形ストリーマ検出器で測定された $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の粉末回折図形。下部にパターン・フィッティングしたときの残差を示す。

第8図 円筒形X線位置検出器を用いた粉末回折図形迅速測定の配置。NaI 検出器を使用する場合を併描。() 内の数字は線源からの距離 (単位 mm)。高温実験では試料位置に小型電気炉を置く。

重なり合っているが、角度分解能としては $0.1^\circ \sim 0.2^\circ$ が得られている。グラファイトで単色化した Cu 管球の X 線を 0.02° のスリットで切り、 $\theta_0 = 10^\circ$ で平面試料に当てた (第8図)。測定時間は 30min, 最強反射のピーク計数値は 13155 である。通常の $\theta - 2\theta$ 回折計で同等の図形を得るには数 ~ 10 時間かかる。第7図の下部に、この図形をリートベルト・プログラムでパターンフィッティングした際の観測強度と計算強度の差 $Y_0 - Y_c$ が示してある。残差がやや大きい (荷重付きプロフィール R 因子 $R_{WP} = 0.285$) のは、検出器の非直線性を補正していないためである。最小二乗法で精密化された構造パラメータを他の解析結果とともに第1表に示す。O の若干の原子座標を除けば、構造パラメータはかなり正しく求まっている。検出器非直線性の補正、プロフィール関数の工夫によりフィッティング精度が改善され、さらに信頼性の高い結果が得られることが期待される。

Bi_2O_3 の高温相は高イオン伝導体である。高温安定相 δ は 730°C 以上で存在し、乱れた螢石構造をもつ。高イオン伝導性は O 副格子に存在する空孔に起因するが、その配列に関して長い間議論があった。すなわち、単位胞当たり二個の空孔が規則配列しているという説 (空間群は $Pn3m$)⁸¹⁾ と、空孔配列は不規則で各酸素席の平均占有率が $3/4$ であるという説

第1表 α - Bi_2O_3 (空間群 $P2_1/c$) の格子常数と原子座標

格子常数		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
	a	5.8486	8.166	7.5097	113.00
	b	5.8478	8.1673	7.5102	112.979
	c	5.8496	8.1648	7.5101	112.977
	d	5.84437	8.16184	7.50697	113.0
原子座標		X	Y	Z	
Bi (1)	a	0.5240(1)	0.1813(2)	0.3613(1)	
	b	0.5254(7)	0.1825(5)	0.3608(5)	
	c	0.5242(2)	0.1843(4)	0.3615(4)	
	d	0.526 (2)	0.179 (1)	0.360 (1)	
Bi (2)	a	0.0409(2)	0.0425(1)	0.7762(1)	
	b	0.0431(6)	0.0416(5)	0.7777(1)	
	c	0.0404(5)	0.0425(4)	0.7767(4)	
	d	0.040 (1)	0.044 (1)	0.777 (1)	
O (1)	a	0.780 (4)	0.300 (3)	0.710 (3)	
	b	0.767 (7)	0.304 (5)	0.711 (6)	
	c	0.7783(8)	0.3037(5)	0.7080(7)	
	d	0.702 (19)	0.282 (10)	0.655 (11)	
O (2)	a	0.242 (5)	0.044 (4)	0.134 (4)	
	b	0.262 (8)	0.062 (5)	0.144 (6)	
	c	0.2337(8)	0.0467(5)	0.1266(6)	
	d	0.252 (18)	0.020 (13)	0.102 (12)	
O (3)	a	0.271 (4)	0.024 (3)	0.513 (3)	
	b	0.305 (8)	0.026 (6)	0.510 (7)	
	c	0.2658(7)	0.0294(6)	0.5115(6)	
	d	0.193 (17)	0.042 (11)	0.500 (10)	

a 単結晶X線構造解析 (文献 28)

b X線リートベルト解析 (文献 29)

c 中性子線リートベルト解析 (文献 30)

d 本研究 (文献 28) の異方性温度因子を採用

(空間群は $Fm3m$)³²⁾ である。近年の中性子線リートベルト解析によると後者のモデルが正しいが、Oイオンは四つに分裂し、それぞれが空席の単位胞体心へ向って変位ししている³⁰⁾。この変位は、非調和熱振動で説明する³³⁾にはかなり大きい。

第9図はわれわれの装置で測定した δ - Bi_2O_3 の粉末図形である。試料温度は 784°C 、計数時間は 30min である。この図形を $Pn3m$ モデルと $Fm3m$ モデルでパターン・フィッティングしてみたところ、図形の一致度に有意な差はなかった^{23,27)}。X線回折図形は圧倒的に大きい散乱因子をもつ Bi の配列で支配されるので、O配列の差による変化は非常に小さい(中性子線回折が行われる所以である)。 $Pn3m$ モデルでは混合指数反射が非消滅になるが、最強の 110 反射の積分強度は 111 反射の 0.74% である。第9図には 110 反射は認められない。これから $Fm3m$ モデルがより正しいように見える。しかし、小さいピークが検出器の不均一性に埋没した可能性、高温での粒子再配列によって配向が起きた可能性があり、結論を下すにはさらに研究が必要である。

第9図 δ - Bi_2O_3 の粉末回折図形。試料温度 784°C。円筒形ストリーマ検出器を使用。計数時間 30min (Cu 管球, 45kV, 22.5mA)。111 反射 ($2\theta=27.36^\circ$) のピーク値 5318。下部は $Pn3m$ モデルを仮定してパターン・フィッティングしたときの実験強度と計算強度の差。計算図形に存在する 110 反射に対応して $2\theta=22.27^\circ$ に小さな負ピークがある。 $R_{\text{WP}}=0.2235\%$ 。

以上より、円筒形ストリーマ検出器を用いた粉末回折はプロファイル解析やパターン解析に耐える高品質のデータを非常に短時間で与え、セラミックスの高温構造の研究に有用である。エネルギー分解能の欠如は単色X線の回折ではとくに問題にならない。この検出器は比例計数管では困難な大型で高角度分解能の位置検出器を実現できる。キセノンガスなどで検出効率を高めれば、トモグラフにも使えるかもしれない。

最後に本稿で紹介した仕事に関連して謝辞を述べたい。高感度X線テレビ、一次元比例計数管、時分割回折法、二次元比例検出器、面積検出器回折計の開発と応用は、高良和武教授（当時）、飯高洋一教授、木下幸次郎氏、泉隆俊氏の指導により小崎茂教授、雨宮慶幸、間瀬精士、その他の人々の協力を得て行ったものである。円筒形X線位置敏感ストリーマ検出器による粉末回折では獅子口清一、湊一郎氏の協力を得た。リートベルト・プログラムは虎谷秀穂氏から提供された。深謝する次第である。

文 献

- 1) 橋爪弘雄：応用物理 **50**, 188 (1985)。
- 2) 橋爪弘雄, 千川純一, 鈴木茂雄, 飯高洋一：実験物理学講座 20 卷（高良編，共立出版，62 年秋出版予定），第 7 章。
- 3) 橋爪弘雄, 田中秀洋：実験生物学講座 10 卷（杉，平本編，丸善，昭和 59 年），pp. 156-183。
- 4) 橋爪弘雄：日本金属学会会報 **24**, 881 (1985)。
- 5) 橋爪弘雄, 長谷川賢一：センサハンドブック第 2 編（片岡他編，培風館，昭和 61 年），pp. 217-233。
- 6) 橋爪弘雄：日本結晶学会誌 **21**, 84 (1979)。
- 7) Y. Amemiya, H. Hashizume and H. Sugi : *Cross-Bridge Mechanism in Muscle Contraction*, ed. H. Sugi & G. Pollack, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, pp. 425-443 (1979)。
- 8) H. Hashizume, T. Ogawa and Y. Iitaka : *X-ray Instrumentation for the Photon Factory*, ed. S. Hosoya, Y. Iitaka & H. Hashizume, KTK Sci. Pub. Tokyo, pp. 169-193 (1986)。

- 9) 雨宮慶幸：日本結晶学会誌 **27**, 119 (1985).
- 10) 間瀬精士, 橋爪弘雄, 飯高洋一：日本結晶学会誌 **24**, 316 (1983).
- 11) 千川純一, 藤本 勲：日本結晶学会誌 **11**, 108 (1969).
- 12) J. Chikawa and Fujimoto : Appl. Phys. Lett, **13**, 387 (1968).
- 13) J. Chikawa, I. Fujimoto and T. Abe : Appl. Phys. Lett. **21**, 295 (1972).
- 14) 千川純一：応用物理 **43**, 230 (1974).
- 15) H. Hashizume, K. Kohra and Y. Oguro : J. Appl. Cryst. **8**, 249 (1975).
- 16) H. Hashizume, K. Kohra, T. Yamaguchi and K. Kinoshita : *Proc. of the 6th Intern. Conf. on X-ray Optics and Micro Analysis*, ed. S. Shinoda, Kohra and T. Ichinokawa, Univ. of Tokyo Press, pp. 695-701 (1972).
- 17) H. Hashizume, H. Ishida and K. Kohra : Jpn. J. Appl. Phys. **10**, 514 (1971).
- 18) 橋爪弘雄, 高良和武：日本結晶学会誌 **13**, 273 (1971).
- 19) S. Kozaki, H. Hashizume and K. Kohra : Jpn. J. Appl. Phys. **11**, 1514 (1972).
- 20) W. J. Boettinger, R. C. Dobbyn, H. E. Burdette and M. Kuriyama : Nucl. Instrum. Methods **195**, 355 (1982).
- 21) J. Chikawa, F. Sato, T. Kawamura et al. : *X-ray Instrumentation for the Photon Factory*, ed. S. Hosoya, Y. Iitaka & H. Hashizume, KTK Sci. Pub., Tokyo, pp. 145-157 (1986).
- 22) S. Suzuki and H. Kawata : *X-ray Instrumentation for the Photon Factory*, ed. S. Hosoya, Y. Iitaka & H. Hashizume, KTK Sci. Pub., Tokyo, pp. 159-167 (1986).
- 23) S. Shishiguchi, I. Minato and H. Hashizume : J. Appl. Cryst. **19**, 420 (1986).
- 24) M. Attac, A. V. Tollestrup and D. Potter : Nucl. Instrum. Methods **200**, 345 (1982).
- 25) G. D. Alekseev, N. A. Kalinina, V. V. Karpukhin et al. : Nucl. Instrum. Methods **177**, 385 (1980).
- 26) J. Ballon, V. Comparat and J. Pouxé : Nucl. Instrum. Methods **217**, 213 (1983).
- 27) 獅子口清一：修士論文, 東京工業大学総合理工学研究科, 昭和61年.
- 28) C. Malmros : Acta Chem. Scand. **24**, 384 (1970).
- 29) G. Malmros and J. O. Thomas : J. Appl. Cryst. **10**, 7 (1977).
- 30) H. A. Harwig : Z. Anorg. Allg. Chem. **444**, 151 (1978).
- 31) L. G. Sillen : Ark. Kemi. Mineral. Geol. **12A**, 1 (1937).
- 32) G. Gattow and H. Schroeder : Z. Anorg. Allg. Chem. **318**, 176 (1962).
- 33) K. D. Rouse, B. T. Willis and A. W. Pryor : Acta Cryst. B **24**, 117 (1968).