

高エネルギー蛍光 X 線(35 ~ 60 keV)を
高分解能分光するための機器開発

桜井健次 , 水沢まり , 寺田靖子

Instrumentation for High-Resolution
X-Ray Fluorescence Spectroscopy in 35-60 keV Region

Kenji SAKURAI, Mari MIZUSAWA and Yasuko TERADA

X線分析の進歩 第38集(2007) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

高エネルギー蛍光 X 線(35 ~ 60 keV)を 高分解能分光するための機器開発

桜井健次[#] , 水沢まり , 寺田靖子^{*}

Instrumentation for High-Resolution X-Ray Fluorescence Spectroscopy in 35-60 keV Region

Kenji SAKURAI[#] , Mari MIZUSAWA and Yasuko TERADA^{*}

National Institute for Materials Science
Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

^{*} Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8
Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

[#] Corresponding author: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

(Received 2 January 2007, Accepted 23 January 2007)

Generally, it is not difficult to obtain X-ray fluorescence spectra with energy resolution of $E/\Delta E=1000$ or even better, by employing suitable analyzing crystals. This, however, depends on the energy of X-rays to be measured - it is not valid for high energy region like 35-60 keV. The present paper summarizes the technical difficulties of high-energy X-ray fluorescence spectroscopy, and describes the instrumentation to solve the problems.

[Key words] Undulator radiation, High-energy X-rays, Spectrometer, Energy-resolution, Lanthanides, Heavy elements, K-shell excitation

$E/\Delta E = 1000$ 程度またはそれ以上の分解能の蛍光 X 線スペクトルは、適切な分光結晶を用いれば、難なく取得することができる。この常識は、測定しようとする蛍光 X 線のエネルギーに依存し、35~60 keV の高エネルギー領域では残念ながらあてはまらない。本論文では、高エネルギー蛍光 X 線の分光を試みる際に遭遇する技術課題を挙げ、それらを解決するために著者らがどのような機器開発を行ってきたかを報告する。

独立行政法人 物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現 1-2-1 〒305-0047

^{*} 財団法人 高輝度光科学研究センター 兵庫県佐用郡三佐用町光都 1-1-1 〒679-5198

[#] 連絡著者 : sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

[キーワード] アンジュレータ放射, 高エネルギー X 線, 分光器, エネルギー分解能, ランタニド, 重元素, K 殻励起

1. はじめに

一般的に行なわれている蛍光 X 線分析では, K 線分析は原子番号で 50 番 (Sn) 程度までにとどまり, それよりも重い元素は L 線や M 線を用いることが多い¹⁾. 従って, 高々 25 keV 程度までの X 線スペクトルを対象とする分析が一般的と見てよいのではないかと考えられる. 「高エネルギー蛍光 X 線分析」は, “一般的な蛍光 X 線分析よりも高いエネルギーの蛍光 X 線分析” というくらいの漠然とした広い意味で用いられており, 重元素を K 線で分析することに対応する. ランタニド, すなわち, 原子番号 57 のランタン (La) から原子番号 71 のルテチウム (Lu) に至る元素群の K 蛍光 X 線のエネルギーは 35 ~ 60 keV の領域になる. L 線, M 線ではなく高エネルギーの K 線を用いると, 分析深さが大きくなるため, 表面に過度に敏感ではない固体バルクの平均情報を確実に取得できるほか, 他元素の蛍光 X 線ピークとの重なりを避けられるなど, 多くの利点がある^{2,3)}. 当然のことながら, 高エネルギー蛍光 X 線分析には, 対象とする重元素の K 殻を励起するのに必要な高エネルギーの X 線源が必要である. また高付加価値の分析を行なうためには, 単に高エネルギーであることに加え, 単色で平行性の高い微小ビームである等の特徴もぜひともほしいところである. 高エネルギーの電子蓄積リングを備えた第 3 世代放射光施設 (代表的なものは, 欧州の ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), アメリカの APS (Advanced Photon Source), 日本の SPring-8 の 3 施設) は, 通常の X 線エネルギーの高輝度光源として良く知られているが, 同時に優れた高エネルギー X 線源でもある. わが国の SPring-8 は, 欧州, アメリカよりも遅れて運転を開始したが, 蓄積電子のエネルギーが 8 GeV と高いため, 高エネルギー X 線の利用の観点では有利であり, 本格的な利用が期待されている. 特に 2003 年後期からは, 分光分析ビームライン BL37XU に高エネルギー用の B ブランチが公開され, 75.5 keV の単色 X 線を用いることができるようになった⁴⁾.

これまで報告のなされている高エネルギー蛍光 X 線分析では, 半導体検出器, 特に高純度 Ge 検出器を用いるエネルギー分散型が圧倒的に多い⁵⁾. 半導体検出器は, 数 keV から 100 keV もしくはそれ以上の広範囲のスペクトルを一度に取得できる便利さがある. 5.9 keV の X 線に対しておよそ 150 eV のエネルギー分解能 ($E/\Delta E = 40$) であるが, 40 ~ 50 keV 領域では相対的に向上し $E/\Delta E = 120$ 程度まで改善されるので, 高エネルギー領域での使用に適していると考えられる. 更に, 超伝導を利用したマイ

クロカロリメータの検出器では、高々数 100 カウント / 秒の低い計数率でしか使用できないなどの制約はあるものの、半導体検出器よりも約 1 桁上の分解能が得られ⁶⁾、今後の展開が期待されている。本研究の初期段階ではエネルギー分散型でスペクトルを取得していたが^{7,8)}、後に化学効果を考察する観点からランタニドの K β スペクトルを詳しく分解するため、 $E/\Delta E = 1000$ 程度の分解能を目標として波長分散型での測定を試み始めた。コンプトン散乱の分野では、高エネルギー X 線を結晶により分光する技術が確立されているので、本研究でも KEK PF-AR のコンプトンスペクトロメータ(散乱角 160 度, Si(422) 透過配置, 試料 ~ 検出器間 3000 mm, $E/\Delta E = 800$ at GdK β_1 , 測定時間 8 ~ 10 時間)⁹⁾ を利用して検討を行った^{8,10,11)}。入射 X 線のエネルギーを標準の 60 keV よりも 10 keV 高い 70 keV に設定することにより、同じ分光器をコンプトン散乱ではなく蛍光 X 線を測定するのに用いることが出来る。その後、もっと蛍光 X 線分析に適した高エネルギー X 線分光器をめざし、上述の SPring-8 BL37XU-B の公開開始にあわせ、機器開発に取り組むようになり¹²⁾、今日に至っている。通常の X 線エネルギー、例えば 10 keV 程度であれば、 $E/\Delta E = 1000$ 程度の分解能のスペクトルは、そもそも高分解能と呼ぶほどのレベルでは決してなく、難なく得られるのであるが^{13,14)}、後述するように高エネルギー X 線になると決して容易ではない。

2. 高エネルギー領域での結晶分光器のエネルギー分解能

蛍光 X 線分光器のエネルギー分解能 $E/\Delta E$ は、ブラッグの式を用い、分光結晶の格子面間隔 d [], 入射角 θ 、および分光結晶が見込む発散角 $\Delta\theta$ により

$$E [\text{keV}] = 12.398 / (2d \sin\theta) \quad (1)$$

$$E/\Delta E = \tan\theta / \Delta\theta \quad (2)$$

のように書くことができる。35 ~ 60 keV 領域の E に対し、 $E/\Delta E = 1000$ 程度とするために、どのようなことを考慮しなくてはいけないかを検討しよう。50 keV の X 線は、通常の X 線エネルギー、例えば 10 keV の 5 倍であるから、(1) 式より、同じ d 値の分光結晶を使った場合には、 $\sin\theta$ は 5 分の 1 になり、 θ は非常に小さくなる。もしくは、同じ θ で反射させようとするれば、 d 値が 5 分の 1、そして $\sqrt{5^2/3} = 2.89$ であるから目安としては同じ材質の結晶の 3 倍の次数の反射面を採用することになる。このいずれの場合も、深刻な強度損失を伴う。

後者の場合は、高次数の反射面を用いることになり、分光結晶での反射率が低くなることを覚悟しなくてはいけない。前者の場合、すなわち、 θ が小さくなる場合は、

(2)式より, そのぶん $\Delta\theta$ を小さくしないと同じ分解能は得られない. $\Delta\theta$ は, 簡単には, 試料中の蛍光X線を発生している部分の実効サイズと分光器のX線パス長の比であるから, $\Delta\theta$ を小さくするには, 試料に照射するビームサイズを小さくするか(または試料と結晶の間に発散スリットを設けて制限する), 大きな分光器を作るかのいずれかを選ばなくてはならない. このいずれも, 最終的に検出器に到達する蛍光X線強度が弱くなることにつながる.

更に, 高エネルギー蛍光X線分析では, 試料に対する吸収がきわめて小さく, 侵入深さや脱出深さが大きいことも考慮する必要がある. 吸収係数は波長の約3乗, 侵入深さ・脱出深さはその逆数で与えられるので, 50 keV では, 10 keV の場合の125倍もの値を取ることに留意する必要がある. 試料上の照射面積が小さくなくても, 入射X線は深さ方向には深く侵入し, また深いところから蛍光X線が脱出するので, 上述の議論における $\Delta\theta$ は, 容易には小さく出来ないことがわかる.

以上のことから, 高次数の反射面を選び, かつ分光器のX線パス長もそれなりに大きくすることが必要と予想される. Fig.1 は, ランタニドの各元素の $K\beta_1$ 線における分解能が $E/\Delta E = 1000$ になるような分光器のX線パス長を, いろいろな次数の分光結晶について計算したものである. 通常のX線エネルギーで頻度多く使用される Ge(220) や Ge(331) では, 3~6 m もの巨大分光器が必要になり, その3次反射である Ge(660) や Ge(993) を使ったとしても1~2 m に及ぶ. ここでは, 結晶が見込む試料

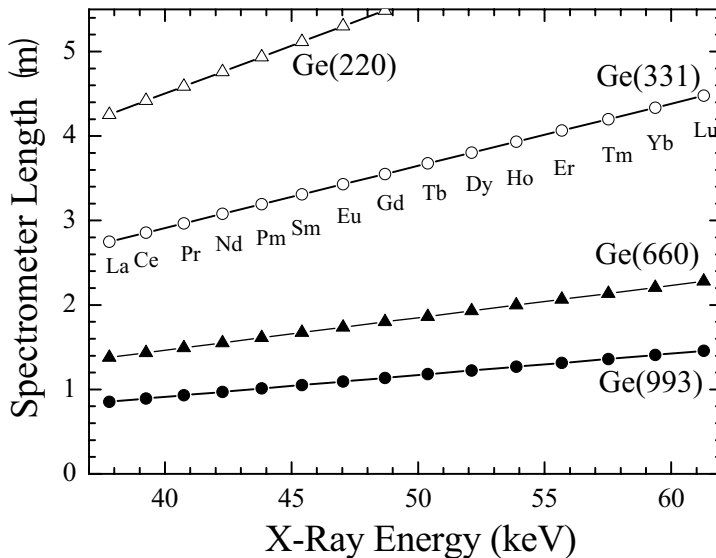


Fig.1 Design consideration of high-energy X-ray fluorescence spectrometer. The required spectrometer length is calculated for several different analyzing crystals. The condition is to obtain the energy resolution is $E/\Delta E = 1000$. The effective size of illuminated part of the sample is assumed as 0.35 mm.

の蛍光 X 線発生部の実効サイズを実際の現実的な実験上の値を想定し 0.35 mm としている . この値は重要である . これが 2 倍になれば , 分光器を 2 倍に大きくしないと , 同じ分解能は得られないからである . マイクロビームの実験ではないので , 元のビームサイズも 0.5 mm ~ 1 mm 程度はあることや , 試料内部への深い侵入があることから , 現実には , 蛍光 X 線発生部が大きくなることはよくあるように思われる . 分光器全長を 1 ~ 2 m 程度におさえた状態で良好な分解能を得るためには , その実効サイズを小さくすることが必要であり , スリット , ピンホール等で制限する等の工夫が必要になる .

3. 高エネルギー蛍光 X 線分光器の開発

本研究では , 2004 年 3 月に SPring-8 の BL37XU-B において , 35 ~ 60 keV 用の蛍光 X 線分光器の開発を開始した . 1 年に数回 , 各回に 24 ~ 72 時間程度のビームタイムを得 , 2006 年 7 月には 6 回目のバージョンアップを行なった . Fig.2 は , その実験レイアウトを示している . Ge 平板結晶 (50×25×5(t) mm , 993 反射) を用い , 試料 ~ 検出器の全長は 1680 mm とした . 通常のエネルギーの X 線での結晶分光器は , ほとんどブラッグ型 (反射型) であるが , 35 ~ 60 keV 領域ではラウエ型 (透過型) も有望である . 初期の研究で採用した KEK PF-AR のコンプトンスペクトロメータではシリ

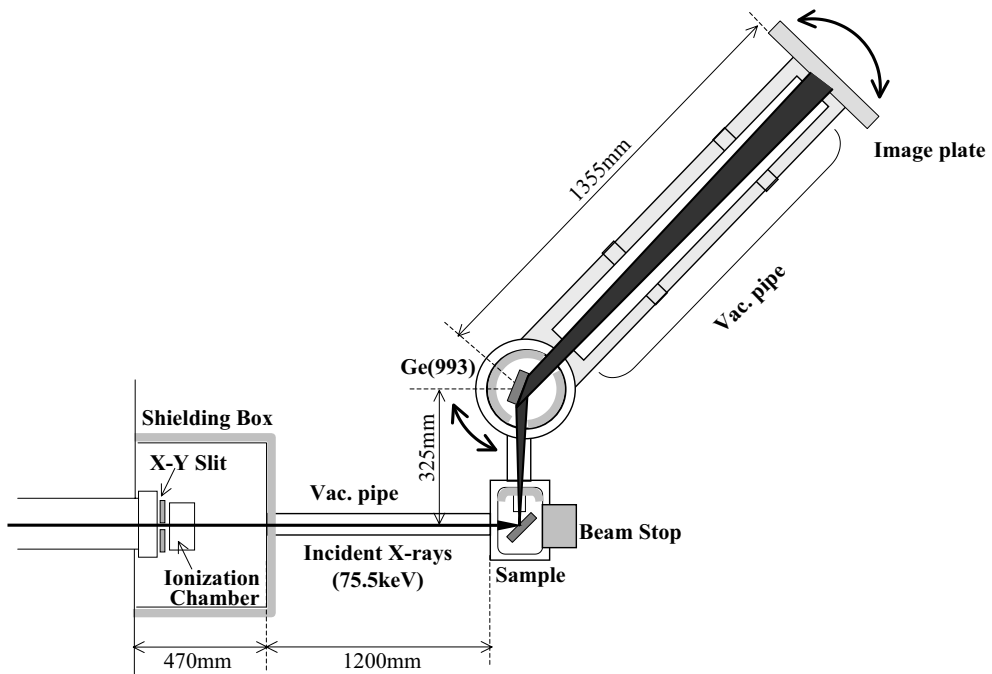


Fig.2 Schematic drawings of the high-energy X-ray fluorescence spectrometer.

コン422反射をラウエ型配置で用いている⁹⁾。本研究では、分光結晶を透過するX線に由来するバックグラウンドを嫌い、最終的にブラッグ型(反射型)を選択した。

このビームラインの高エネルギーブランチでは、入射X線のエネルギーは75.5 keVに固定されている。アンジュレータ高次光(本研究では10次光利用、IDギャップ値12.19 mm)を1枚振り・垂直回転軸の平板Si(111)モノクロメータにより単色化して用いる。この時、試料位置で 6×10^{11} photons/sec/mm²のX線強度が得られる。IDギャップを変えて更に高次の光(例えば15次光)を使うことでフォトン数は2倍程度強くすることは出来るが、バックグラウンドレベルも上がるようなので、経験的に10次光程度がよいと判断している。本研究では、ビームサイズは、0.3 mm ~ 0.5 mm(幅) × 1 mm(高さ)とした。Fig.2に示すように、実験ハッチのビーム取り出しポートのすぐ近くにXYスリットとイオンチェンバーが置かれている。ビームラインでは、このスリットにビームが通すところまでを施設の担当者が行き、その後、引渡しを受けて、分光器の設置、調整を始めるのであるが、実は、その前に注意すべきことがある。

高エネルギーX線を扱う際の困難は、前節で述べた結晶分光に際しての高分解能化の難しさだけではない。一見、簡単であり、本質的でなさそうに思われることであるが、散乱X線の遮蔽が非常に重要である。試料自身も含め、入射X線のダイレクトビームを遮るものすべてが、大きなバックグラウンド源になり、放置すればスペクトル測定は全く不可能である。そこで、まずXYスリットとイオンチェンバーをすっぽりと覆う遮蔽ボックスを設置する。ボックス自身はステンレス製であるが、外側から鉛を何重にも貼りあわせて使用する。また、ボックスには真空パイプを取り付け、ボックスから外のダイレクトビームのパスは真空排気する。本装置では、この真空パイプ内と試料室と結晶室までを共通真空槽にし、できるだけ窓の枚数を減らすようにした。また、試料室の下流側にはビームストップを設ける。ビームストップは、鉛製のコアの周囲を銅、アルミ、鉛、銅、アルミ...の繰り返し輪状構造で覆ったものであり、試料室内の真空側に取り付けられる。その他、試料室や結晶室の天板、側板および試料室と結晶室を連結するパイプ部分等についても当然、厳重な遮蔽が要求される。試料からの蛍光X線自身もバックグラウンドの大きな原因になることにも留意するべきである。蛍光X線は試料から全方向に発せられるが、信号として検出されるのは、分光結晶に決まった角度で入射する成分だけであり、そうでない他のものはすべてバックグラウンドの原因になるため、効果的に除去する必要がある。

入射X線は試料に対して45度で入射し、45度の取り出し方向から結晶で分光する。結晶は50 mmの横幅があり、中央付近と端付近では、蛍光X線の発光点(試料)とのなす角度が違っている。すなわち、このレイアウトでは、試料も分光器も静止させ

た状態で、単に下流側に1次元または2次元検出器を置くだけでスペクトルが得られる。本研究ではイメージングプレート(富士フィルム BAS-IP MS 2025)を用いている。開口は70 mm(幅) × 20 mm(高さ)である。本当は CCD カメラなど、測定中に読み出しのできる検出器を使用したいのであるが、現時点ではまだ十分な強度が得られておらず、5 ~ 6時間程度の露光時間を必要とするくらいであるからやむを得ない。もちろん、ダイナミックレンジが広いことや電気的なノイズがないこと等は有利な点である。また、将来、開口の高さを大きくとることで強度を稼ぐ道も残されている。検出素子の有効面積があまり大きく取れない CCD カメラ等を有効に使おうとするときは、分光器全体をもっと小型化することも考えなくてはいけない。結晶室とイメージングプレートの間には、やはり真空パスを設けている。これは X 線強度の減衰を防ぐためではなく(高エネルギー領域では大気吸収による減衰はほとんどない)、大気散乱やそれに派生して生じるバックグラウンドを減らすために用いられる。

4. 性能評価, 測定例

本研究で高エネルギー領域では決して容易ではない波長分散型の分光を試みるのは、半導体検出器では到達できない $E/\Delta E = 1000$ 程度のエネルギー分解能を得たいためである。以前の研究において、ランタニドの $K\beta$ スペクトルは半導体検出器による低分解能の測定結果でも $K\beta_1$ 線と $K\beta_2$ 線の強度比に着目して化学効果が議論されているが⁷⁾、物質による吸収係数の違いの補正、検出器の信号処理に伴う問題等もあり、更に詳しい検討が求められていた。 $E/\Delta E = 1000$ 程度とは、つまり、 $K\beta_3$ 線 ($3p_{1/2}-1s$) と $K\beta_1$ 線 ($3p_{3/2}-1s$) および $K\beta_2$ 線 ($4p-1s$) と KO_{III} 線 ($5p-1s$) を分離して測定できるだけのエネルギー分解能である。特に $K\beta_2$ 線近傍の強度変化、プロファイル変化、新ピーク出現等をきちんと検出することが重要である。他方、現実には、分光器は常に開発途上のものであり、かつ1枚撮像するのに相当の時間がかかる状態で、限られた放射光のビームタイムを念頭において、どの程度の分解能であるかを評価し、装置条件を最適化する必要があった。そこで、本研究では、エネルギー分解能等、装置の主たる性能検証を短時間に効率よく行なうため、約1/3のエネルギーの X 線に対して3倍の格子面間隔のブラッグ反射(基本反射)を用いることとした。具体的にはジルコニウム箔(20 μm 厚)からの $K\alpha_1$ 線(15.78 keV)で $E/\Delta E = 1000$ 程度のエネルギー分解能が得られるまで、装置改造と幾何学的条件の最適化を継続的に行なった。Fig.3 は漸く1000を超える結果を得たものである。

前述の通り、高エネルギーになると、試料内部への深い侵入による蛍光 X 線発生部の実効サイズが大きくなるため、実際には、ほとんどのケースで、Fig.3 よりも多少

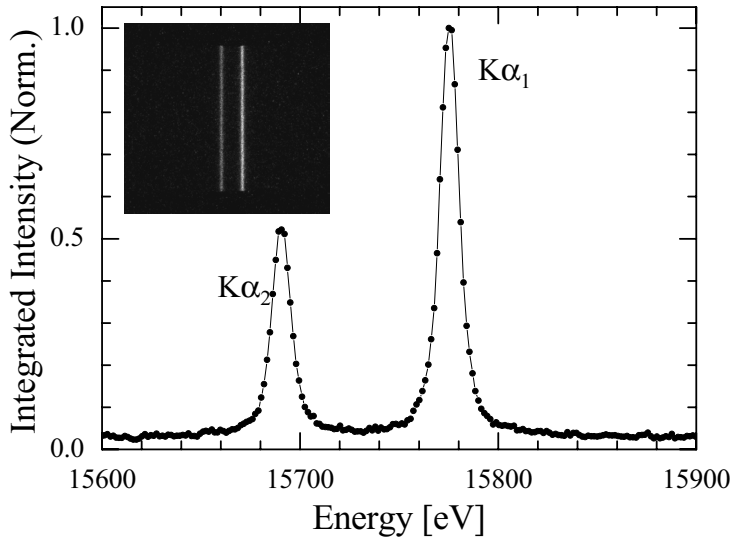


Fig.3 Zr $K\alpha$ spectra from metallic zirconium foil (20 micron thick). The spectra are obtained by 311 reflection of Ge flat single crystal (50×25×5(t) mm). Incident beam size was 0.3 mm (H) × 1 mm (V). The energy resolution is better than $E/\Delta E = 1000$. The inset shows raw X-ray image appeared on the image plate.

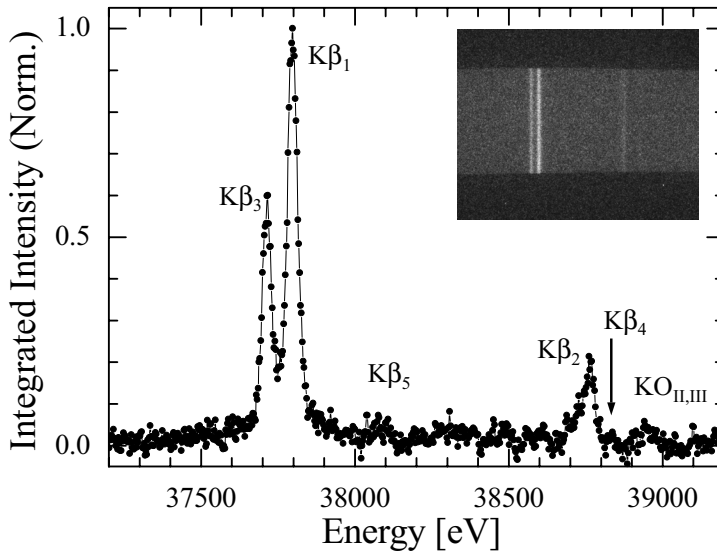


Fig.4 La $K\beta$ spectra from $LaAlO_3$ single crystal. The spectra are obtained by 933 reflection of the same analyzing crystal used for the data shown in Fig.3. Incident beam size 0.5 mm (H) × 1 mm (V). Measuring time 5h. The inset is the image plate data.

分解能が悪くなる。Fig.4 は、 $LaAlO_3$ 単結晶からの $LaK\beta$ スペクトルを取得した例 ($LaK\beta_1$ 37.80 keV) である。 $K\beta_1$ 線における半値幅は、39 eV であり、 $E/\Delta E$ は 1000 よりも少し悪いが、半導体検出器であれば、 $K\beta_1$ 、 $K\beta_2$ の 2 本にしか見えないスペクトル

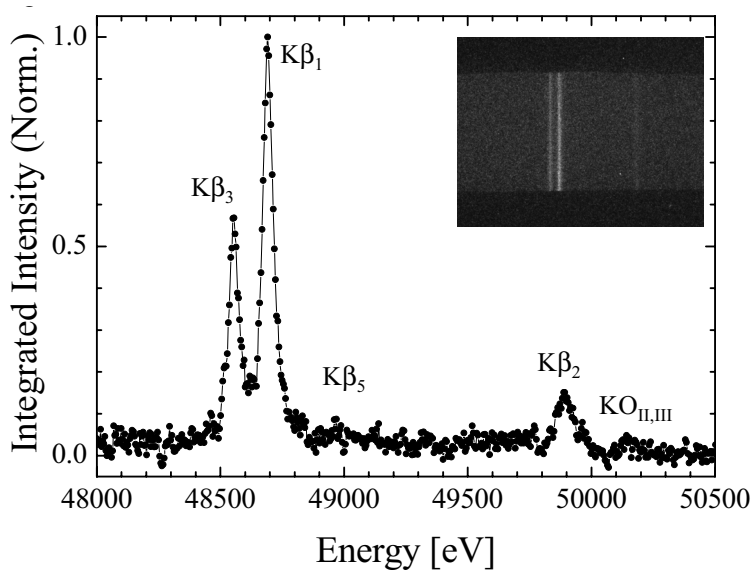


Fig.5 Gd K β spectra from pure metallic Gd pellet. The spectra are obtained by 933 reflection of the same analyzing crystal used for the data shown in Fig.3. Incident beam size 0.5 mm (H) \times 1 mm (V). Measuring time 5h. The inset is the image plate data.

が、 $K\beta_1$ 、 $K\beta_3$ 、 $K\beta_5$ および $K\beta_2$ 、 $KO_{II,III}$ の 5 本のラインに分かれて観測されており、 $K\beta_3$ 線と $K\beta_1$ 線、 $K\beta_2$ 線と $KO_{II,III}$ 線の分離も良好である。同条件で取得した金属 La のスペクトルの $K\beta_1$ 線における半値幅は 32 eV と更に改善された。Fig.5 は金属 Gd の $K\beta$ スペクトル ($GdK\beta_1$ 48.70 keV) である。 $K\beta_1$ 線における半値幅は 52 eV であった。やはり、 $K\beta_3$ 線と $K\beta_1$ 線、 $K\beta_2$ 線と $KO_{II,III}$ 線の分離・検出は十分と言ってよいが、5 時間もの長時間露光にもかかわらず、積算がまだ不足気味であり、 $K\beta_2$ 線近傍の詳細なプロファイル等を議論する段階にはない。エネルギー分解能はほぼ目標を達成したと考えられるので、今後は信号強度を稼ぎ、測定時間を短縮する、また信号対バックグラウンド比を更に改良する工夫が必要である。また、Gd のスペクトルについては、これまでも化学効果の検討を行っており^{7,8)}、今後スペクトル収集を系統的に行い、化学効果と物性との関連を検討する必要がある。

5. まとめと今後の展望

ランタニドは、わずかな量の添加により物質の光学的、電気的、磁気的性質等を著しく変化させることができ、またランタニドを主成分とする化合物に興味深い物性を示すものが多くあることから、新しい機能材料の宝庫として注目を集めている¹⁵⁾。ランタニドは、外殻の 6s、5p、5s 等の軌道電子数が同じであるのに対し、その内側の 4f 軌道の電子数が原子番号に対応して変化しており、3d 軌道の電子数が変化する原子番

号21~30の遷移金属と一見類似しているが、価数、酸化数の変化には乏しく、ほとんどの系が3価をとる。この時は、6s軌道の2個の電子と4fまたは5dの1個の電子を取り去った配置、すなわち、原子番号54のキセノンに4f軌道電子を重ね合わせたような配置になると考えられている。他方、それほど多くはないにせよ、2価、4価をとるランタニド化合物もある。こうした価数による化学的性質の差異、あるいは価数に依存しないが特異的な物性の発現をもたらす真の原因は何であるか、不明な点が多い。また特異な電子物性は、分子軌道のエネルギー準位や状態密度、あるいは隣接原子からランタニドへの電荷流入の影響の観点からも考察される必要がある。こうした問題に取り組むのに、高エネルギー蛍光X線分析は、電子分光法や軟X線分光よりも本質的に優れていると考えられるが、これまでは技術的な困難が少なからずあった。SPring-8の高エネルギー放射光が利用可能になり、このたび35~60 keV領域に適した波長分散型蛍光X線分光器も完成したことで、その困難も一部取り除かれたと考えられる。2年以上の年月を要したが、K β スペクトルの完全分解もできる水準のエネルギー分解能が得られるようになった。本研究の次のステップでは、高分解能スペクトルの収集と検討に力を注ぎたい。

謝 辞

本研究は、SPring-8 BL37X-B において行われた(課題番号2004A0012-NXb, 2004B0244-NXb, 2005A0253-NXb, 2006A1022-NXb)。本研究の一部は、国立機関等原子力試験研究費「高エネルギー放射光励起X線スペクトロスコーピによるランタニド金属のケミカルスペシエーションに関する研究」の支援を受けた。有益なディスカッションをしてくださった原田雅章博士(福岡教育大)、河田洋博士、塩谷巨弘博士(高エネルギー加速器研究機構)に感謝いたします。

参考文献

- 1) R.Jenkins: "An Introduction to X-Ray Spectrometry", (1974), (Heyden).
- 2) M.Harada, K.Sakurai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 2740 (1998).
- 3) M.Harada, K.Sakurai: *Spectrochimica Acta*, **B54**, 29 (1999).
- 4) Y.Terada, S.Goto, N.Takimoto, K.Takeshita, H.Yamazaki, Y.Shimizu, S.Takahashi, H.Ohashi, Y.Furukawa, T.Matsushita, T.Ohata, Y.Ishizawa, T.Uruga, H.Kitamura, T.Ishikawa, S.Hayahawa: AIP Conference Proceedings, **705** (Synchrotron Radiation Instrumentation 2003, San Francisco, USA) 376 (2004).
- 5) I.Nakai: "X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances", Edited by K.Tsuji, J.Injuk, R.Van Grieken, p.355 (2004), (John. Wiley Sons, New York).

- 6) S.Ali, S.F.Terracol, O.B.Drury, S.Friedrich: *Nucl. Instrum. & Methods*, **A559**, 542 (2006).
- 7) 原田雅章, 桜井健次: X線分析の進歩, **34**, 195 (2003).
- 8) 原田雅章, 庄司雅彦, 河田 洋, 桜井健次: 分析化学, **55**, 433 (2006).
- 9) Y.Sakurai, M.Ito, T.Urai, Y.Tanaka, N.Sakai, T.Iwazumi, H.Kawata, M.Ando: *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 1190 (1992).
- 10) M.Harada, H.Eba, M.Shoji, K.Sakurai, I.Matsumoto, H. Kawata: Photon Factory Activity Report, **#20**, 287 (2002).
- 11) M.Shoji, M.Harada, K.Sakurai: Photon Factory Activity Report, **#20**, 288 (2002).
- 12) K.Sakurai, M.Mizusawa, Y.Terada: 5th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science, Chicago, USA, July 30 - August 2, 2006, pp.SRMS5-338.
- 13) K.Sakurai, H.Eba, KInoue, N.Yagi: *Nucl. Instrum. & Methods*, **A467-468**, 1549 (2001).
- 14) 桜井健次: X線分析の進歩, **35**, 201 (2004).
- 15) 「希土類の科学」足立吟也 編著 (1999), (化学同人).