

X線光音響分光法の開発

升島 努*, 河田 洋**, 安藤 正海**

*広島大学

**高エネルギー物理学研究所

X-ray Photoacoustic Spectroscopy

Tsutomu MASUJIMA*, Hiroshi KAWATA**, Masami ANDO**

*Institute of Pharmaceutical Sciences, Hiroshima University School of Medicine, Hiroshima 734

**Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba, Ibaraki 305

Transient heat generation in the X-ray irradiated materials was found to be detected by photoacoustic method using synchrotron radiation at the Photon Factory. The photoacoustic signal intensity with white X-ray and monochromatic X-ray linearly depends on ring current of the storage ring and on the current of an ionization chamber. Maximum signal was observed for metal foils whose thickness were similar to X-ray absorption depth. The spectroscopic studies by this method revealed not only the inner shell edge absorption but also the near edge fine structure which is quite corresponding to the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). The Fourier transform analysis of the spectra gave atomic distances. X-ray beam was also chopped by a rotating blade with narrow slits to get semi-pulse X-ray irradiation. Analysis of the responding photoacoustic signal revealed structure under the surface. Using a focused X-ray beam or a linear slit beam, scanning or computer tomographic imaging was also successfully performed. These developed methods were applied to various layered model samples and actual samples in order to get atomic distribution and structure. With these results, future potentials of this method are discussed.

1. はじめに

物質へのX線照射に伴い、様々な現象が見られ

れる。図1の様に、X線散乱、蛍光散乱、光電子、オージェ電子の発生など、これらは今まで広

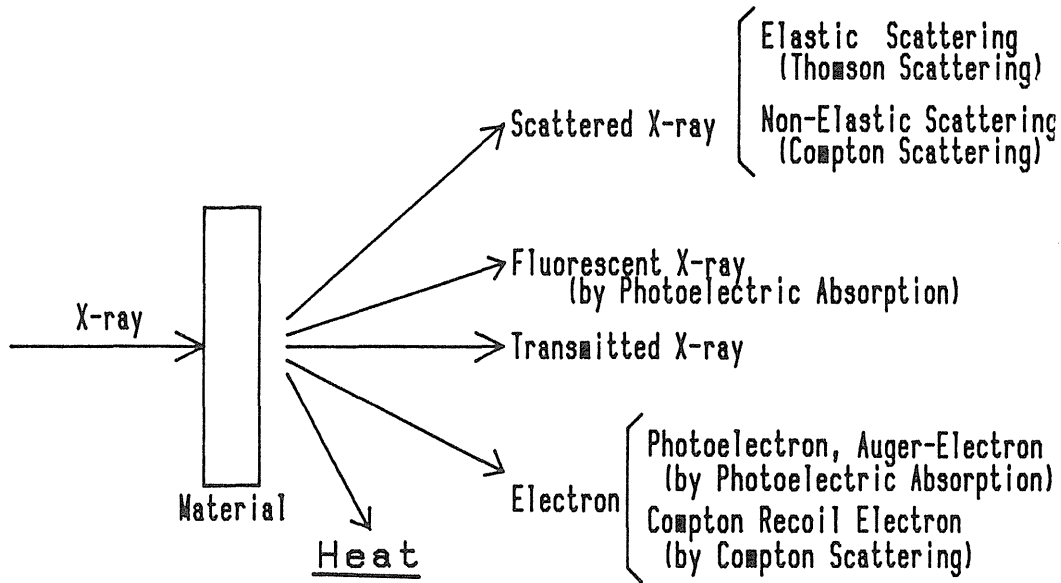


Fig.1 X-ray absorption and successive phenomena.

く研究されまた利用されている。しかしここに今一つの効果“発熱”もある。ところがこの現象は今までは分光結晶の劣化の原因に挙げられるなどむしろ歓迎されない効果であった。この余り科学的興味を持たれなかったX線吸収に伴う発熱は検出できるのだろうか。またこの様なはなはだ primitive な現象に何か意味のある情報が含まれているのであろうか。たまたま光音響法という光吸収に伴う発熱を研究していた者とX線分光法を専門にする筆者達のこの共同研究は、そんな不安の中での出発であったが、非常に微弱なX線による熱発生を、シンクロトン放射光を光源として検出することに成功し、その後のいくつかの発見により、X線による1つの新しい研究分野を開くことが出来た。

2. 光音響法の原理

光音響法の原理は、今から100年前の電信王A. G. Bellの研究に遡る¹⁾。彼はメガホンの様なものの先端に鏡を付け、この鏡で反射させた太陽光を声による鏡の振動で変調し(光に強弱をつけ)、離れた所にいる実験助手の方へ送った。光通信の先駆けである。この光を反射鏡で集め、直接音に変換するのに、黒いスポンジの様なもの

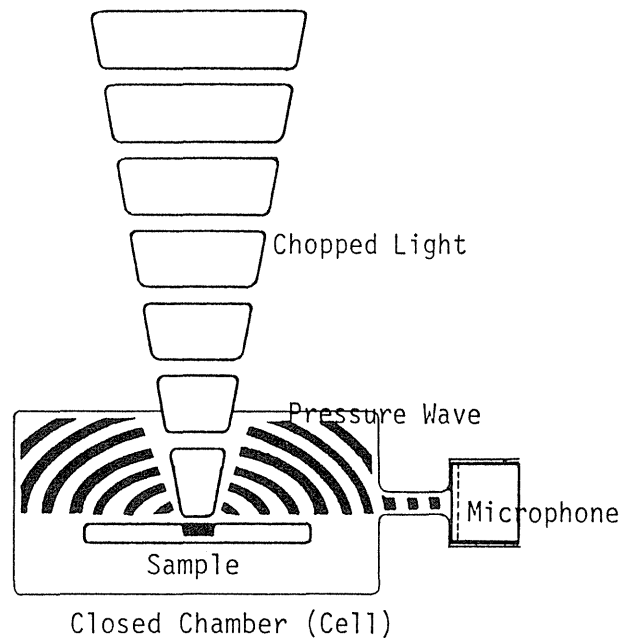


Fig.2 Principle of photoacoustic method.

を発生するのに良い事を見出し、この現象をoptoacoustic効果と呼んだ。その後長い間忘れられていたこの手法が、やはりベル研究所での高感度マイクロホンの開発と、近年の高強度光源としてのレーザーの発達を背景に再び注目されてきた²⁾。

実際の測定原理は、図2のようで、光を回転円盤のようなチョッパーで断続し、試料にあてる。この時ちょうど幼い頃太陽光を虫めがねで集め黒

い紙を燃やした様に、試料の表面では光吸収に伴う発熱が断続的に生じ、それが周囲のガスを断続的に膨張、収縮させる。これは圧力波(即ち音)であり、細いチャンネルの奥にあるマイクロホンで検出できる。これで光吸収は、発熱を経て、最終的に音になる。本質的には比較的高感度な熱検出法とも言えよう。実際には大変微弱な圧力波であるので、雑音対策が肝心である。その一つとしてロックインアンプにより、光チョッピングと同期した信号のみを増幅し、S/Nを稼ぐ。その他色々な対策を施す。そこが光音響法を使う者の腕と経験の見せ所である。

3. 光音響法の特徴

この様な原理により、光音響法は通常の吸収分光法とは少し異なった特徴を有する²⁾。

(1) 空気(あるいはガス)を介した間接的な検出法であるので、どの様な形態でもそのまま、表面を中心としたスペクトル測定ができる。

(2) 熱の発生(光吸収)が深い所で起こる場合、図3(a)の様に熱が表面に到達するまでに時間がかかる。この遅れは図3(b)の様な周期的な光照射に対しては信号の位相の遅れと強度の減少としてまた図3(c)の様なパルスの光照射に対しては立ち上がり時間の遅れとピーク高さの減少として光音響信号には現れ、これらを利用して深い所のスペクトルが非破壊的に得られる。

(3) 物質が獲得した照射エネルギーの内、有効に使用されず熱エネルギーになった部分を検出するので、逆に光化学反応などの量子収率の評価に利用できる。

(4) 原理的には、マイクロホン或はその他の熱検出器一つであらゆる波長域の検出ができる、などである。

4. 装置とX線光音響効果

図4に基本的な本装置の構成を示す。ストレージリングより出たシンクロトロン放射光は、2結

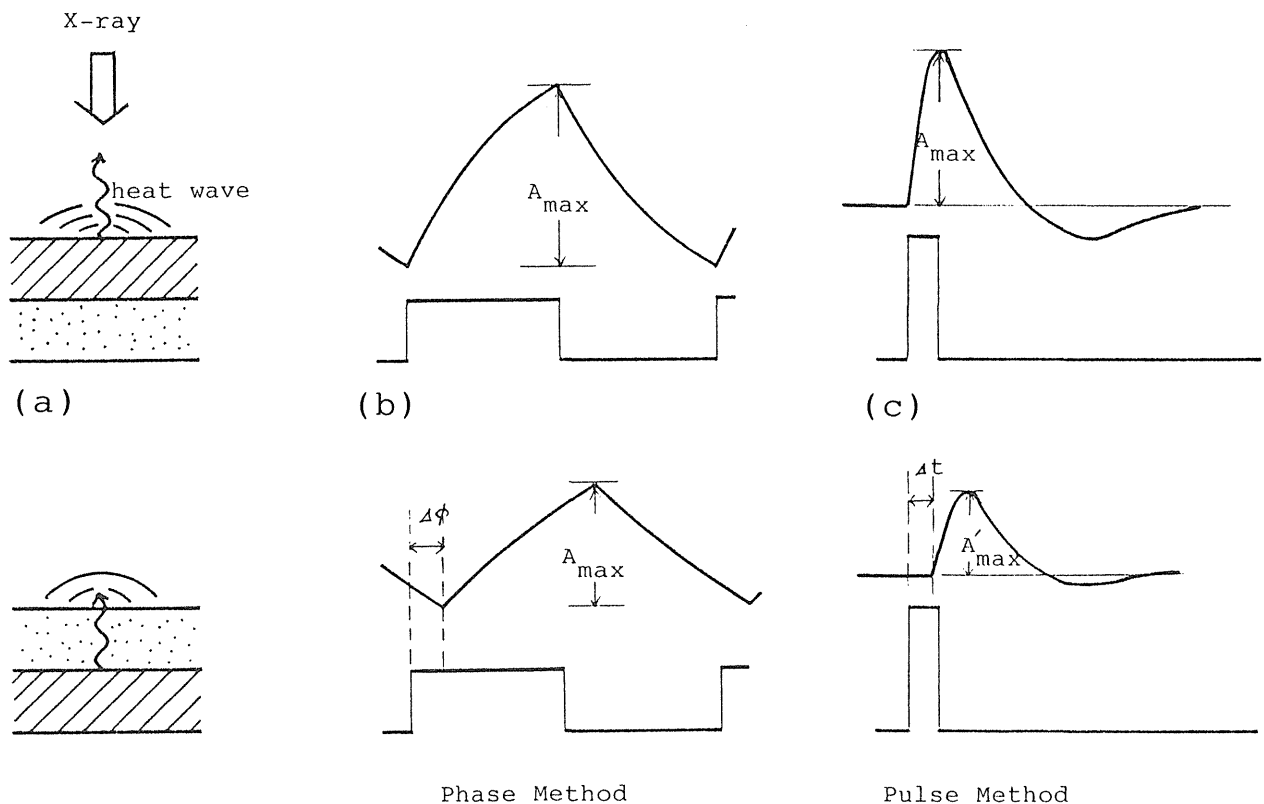


Fig.3 Photoacoustic signal responses for alternative and pulse-wise steps of X-ray irradiation to the absorbing layers at surface (upper) and under layer (lower).

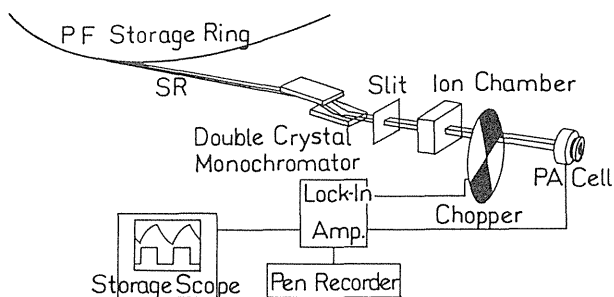


Fig.4 Experimental setup for X-ray photoacoustic spectroscopy.

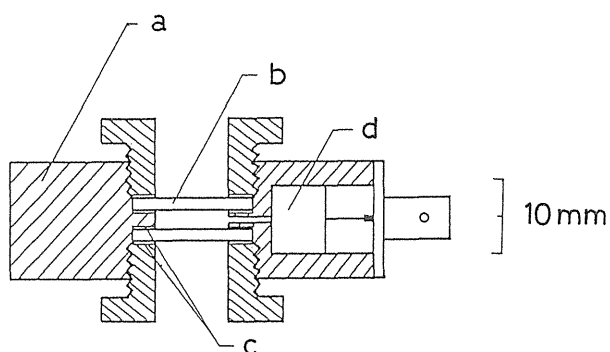


Fig.5 Cross section view of a X-ray photoacoustic cell for solid samples. a) cell body, b) beryllium window, c) Teflon gasket, and d) microphone.

晶分光器で分光されモニター用イオンチェンバーを通して光音響セル中の試料に照射する。通常のX線分光法と異なるのは、X線継続用のチョッパー（1mm厚鉛貼付アルミ円盤（90°開角））とその下流の、振動インシュレーター（多層スポンジ等）の上に置かれた光音響セルの存在である。光音響信号はプリアンプを通しロックインアンプで増幅されその信号強度、位相あるいは信号波形が記録される。この手法の鍵を握るのは、光音響セルである。図5は、固体試料測定用セルで、2枚のベリリウム窓に囲まれた10mmφ×2mmの小さな空間が試料室である³⁾。このスペースは大きく出来るが、感度およびヘルムホルツ共鳴振動数などを考慮して決定する。マイクロホンは、コンパクトで性能の比較的優れているエレクトレットコンデンサー型を使用し、マイクロホンと試料室の間は細い穴でつながっている。図6はガス測

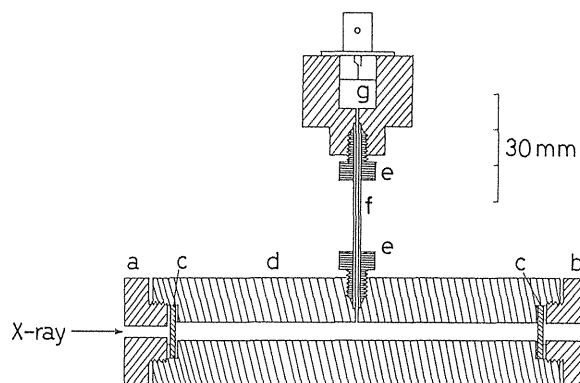


Fig.6 Cross section view of a X-ray photoacoustic cell for gas phase. a,b) window rings, c) beryllium window, d) cell body, e) connectors, f) stainless tube, and g) microphone.

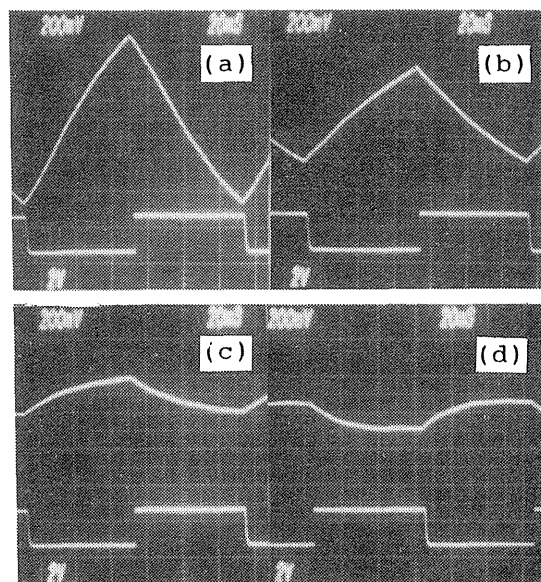


Fig.7 Photoacoustic signals of solid samples with white X-ray. a) Cu(50 μm thick), b) Pb(400 μm), c) paper (100 μm), d) no sample. The pulse at the bottom of each figure shows X-ray irradiation (180 degree reversed in this case).

定用セルで基本的には固体用と変わらない。ただ光路長を稼ぎ信号強度を高くしようとしたことと低温での実験を可能にするため、検出部を本体から離れた⁴⁾。1985年11月15日、高エネルギー物理学研究所放射光施設(PF)BL15A2(当時),A1で最初の実験を行った。図7, 8にその時初めて検出に成功したX線光音響信号を示す。図7は白色

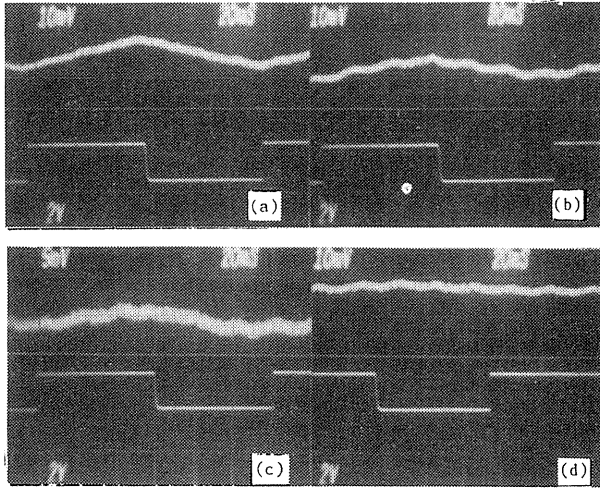


Fig.8 Photoacoustic signals of solid samples with monochromatic (1.56 Å) X-ray. The same samples as in Fig.7.

X線の場合で、少し上に凸な三角波状の非常に強い光音響信号を捉えることが出来た³⁾。この上に凸な形は図7(d)に見られるように比熱の低い空気のX線吸収に伴う早い立ち上がりの重なりによる。しかし単色X線で成功しなくては、どんな分光法も行う事が出来ない。図8は単色で最も強いBL15A1(現在の15A)で行った同じ試料の信号である。紙の様な有機物では特に弱い、何れも典型的な三角波であり、試料表面での直線的な温度上昇が起きていることを、この様な時間分解能でもかく捉える事が出来たのである³⁾。(後で解った事だが、白色X線での最初の試みは、X線管球を用いて、すでにブラジルのVargasらによってなされていた⁵⁾。白色X線での検出のみは、残念だが世界で2番目ということになる。)

検出すべき発熱レベルを荒く試算してみる。例えばPFでの光子数を9 keVで 10^{10} cpsとし、10 msecの時間分解能で捉えたとすると全光子が熱エネルギーに変換されるとして、 1.4×10^{-7} Jが検出出来なくてはならない。これを熱容量 2.7×10^{-3} J/K(例: Cu 10 μm厚, 10 mm φ)の吸収体で捉えたと 5×10^{-5} degの温度上昇が見込まれる。非常に微弱である。現在の検出限界は約 10^9 cps (1.56 Å)で、熱への変換指数、装置系の問題

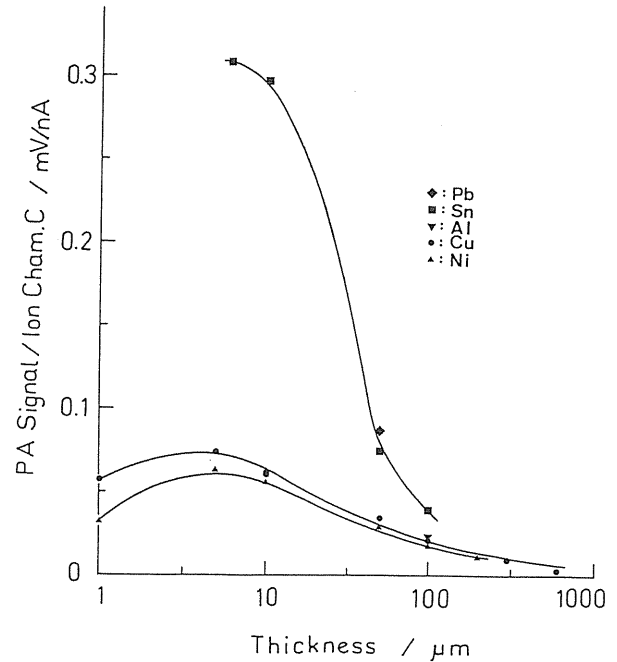


Fig.9 Dependence of X-ray photoacoustic signal intensity on thickness of metal foils. X-ray 1.56 Å, chopping frequency 8 Hz.

でここに留まっていると考える。

光音響信号強度は白色X線ではリングカレント、単色X線ではイオンチェンバーカレントに直線的に存在し、マイクロホンの広い応答特性とこの手法の定量性の良さを裏付けた³⁾。図9には、各種金属箔での信号強度の厚さ依存性を示す。どの場合もX線の平均透過深さに応じた厚みで最大となり、それ以上では試料の熱容量の増加のため減少する。薄い所の減少は、X線が透過する分だけ吸収量が低下する為である。

光音響信号強度については、一般的な理論がある⁶⁾。1次元モデルでの光音響信号強度、 Q 、を表す特殊解として

(1) 厚い金属の様な、X線にとって光学的に不透明で、しかも熱伝導性の良いものに対しては

$$Q = \frac{\gamma P_0 I_0}{2 \sqrt{2} \lg T_0} \cdot \frac{(1-j)}{2 a_g} \cdot \frac{\mu_b}{K_b}$$

(2) 有機物の様な、X線にとっては光学的に透明

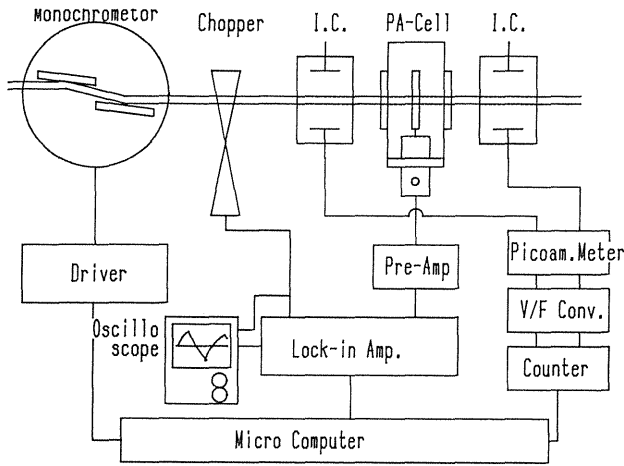


Fig.10 Diagram of current experimental setup for the photoacoustic EXAFS study.

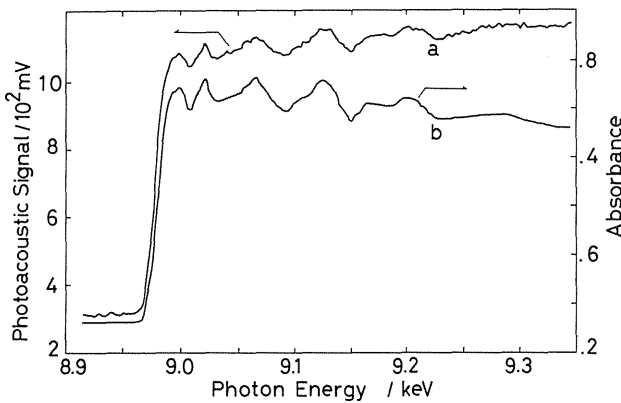


Fig.11 Photoacoustic EXAFS of Cu foil (5 μm thick) and its absorption spectrum detected simultaneously.

で、熱伝導性の悪いものに対しては

$$Q = \frac{\gamma P_0 I_0}{2 \sqrt{2} \lg T_0} \cdot \frac{(-j) \beta \mu_s}{2 a_g} \cdot \frac{\mu_s}{K_s}$$

と表される。ここに $\gamma = C_p/C_v$, P_0 :セル内ガス圧, I_0 :入射光強度, \lg :セル内ガス層厚み, T_0 :セル内温度, β :吸光係数, a :熱拡散係数, μ :熱拡散長, K :熱伝導度であり, g, s, b はそれぞれ, ガス, 試料, 支持材を示す。しかし, 我々の場合この様な単純化が出来る場合が限られており, 物質の全体の熱容量, またパル的なX線照射なども考慮に入れた数値解析を試みている。

5. 光音響 EXAFS 法

この後いよいよスペクトル測定に入った。図10に装置の配置を示す⁷⁾。光吸収法と比較できる様, 光音響セルはイオンチャンバーで挟むように設置した。データ収集は第一イオンチャンバーの電流値に preset したカウンティング法により行い, 測定は全て自動化した。初めて捉えたX線光音響スペクトルを図11に示す。驚いた事に, この様に発熱スペクトルにも EXAFS の様な構造情報が反映されているのである⁸⁾。これをフーリエ変換すると, 図12の如くやはり吸収法と同様な銅の面心立方格子を反映した動径分布関数が得られた。全体にブロードなのは, ノイズを避け, 解析波数範囲を狭く取った為である。吸収スペクトルとの唯一の違いは, 光音響スペクトルが単調増加することで, 高エネルギーの光子はそれだけ放出エネルギーも(熱成分も)高い為と考えている。

ではなぜこの様な EXAFS が熱発生にも見られるのであろうか。熱発生メカニズムは色々考えられ, 光音響現象に寄与するものを現在特定出来ない。最近 Garsia らが我々のデータを基に理論的なフィッティングを試みた⁹⁾。彼らは励起オージェ電子と光電子による発熱と考え, EXAFS を説明した。しかし増加傾向を示す光音響 EXAFS を説明するのに, L殻オージェ電子とK殻光電子のエネルギーの熱への変換分率 α_1 とK殻オージェ電子とL殻光電子の変換分率 α_2 の比を異常に高くしなくてはならなかった。

我々は, いま少しこの現象の特徴を実験的に多方面から詳しく捉え, 正確なメカニズム解析へと進みたいと思っている。

光音響 EXAFS 法は様々な適用が考えられる。層状物質への適用例として Ni メッキ Cu の測定例が図13である¹⁰⁾。X線光音響スペクトルも吸収スペクトルも, Ni メッキ層 (0.65 μm厚) の量に応じたニッケル吸収端での僅かな信号強度増加が見られ, 次に Cu の吸収端で大きな信号増加が見られる。この Cu による光音響スペクトルはメッ

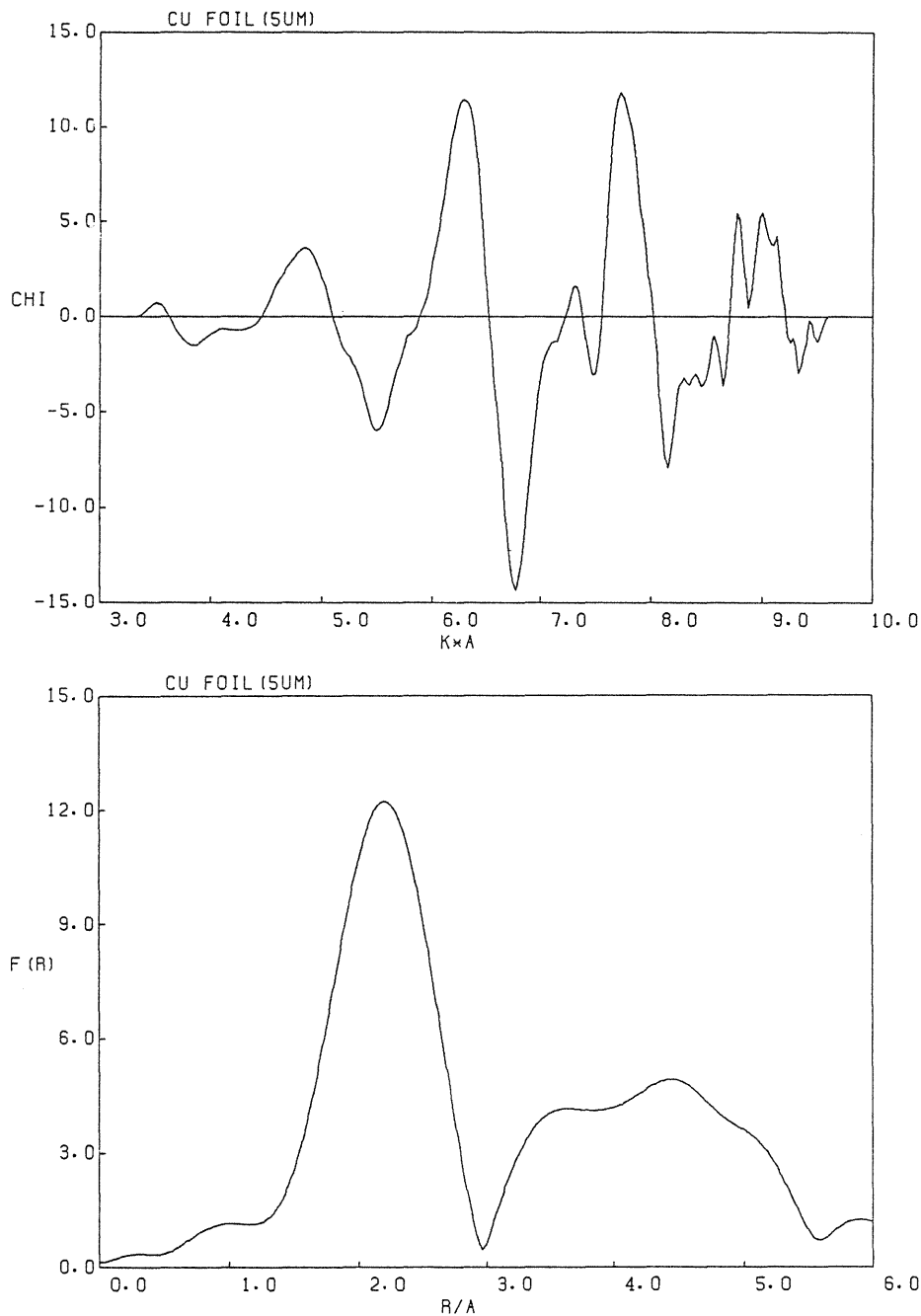


Fig.12 The χ spectrum of the photoacoustic EXAFS in Fig.11, and its Fourier transform.

キ層の下からのものでありながら、明確に EXAFS スペクトルを示している。位相スペクトルも面白い事に、Ni 吸収端から Cu 吸収端までがほぼ一定で、表面の Ni からの信号である事を、その両側の、Cu が主な X線吸収源となる領域では、異なったレベルの位相を与え、熱発生点が表面下にあることを教える¹⁰⁾。この位相差から逆にメッキ層の厚さは $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ と本法では評価できた。また深いところからのこの Cu の EXAFS 部分を解

析すると図12とほぼ同じ動径分布関数を得る事が出来た¹¹⁾。深いところの層状界面の非破壊的な構造分析にこの光音響 EXAFS は利用できる。

最近では、様々な試料を本法で測定している、無機化合物、半導体、生体物質などである¹²⁾。高温超伝導体の場合、吸収法では試料が厚すぎて無理であった約 1 mm 厚の物の EXAFS スペクトルが捉えられた。このように光音響 EXAFS 法は、従来の手法に較べ、試料そのまま測定したい場

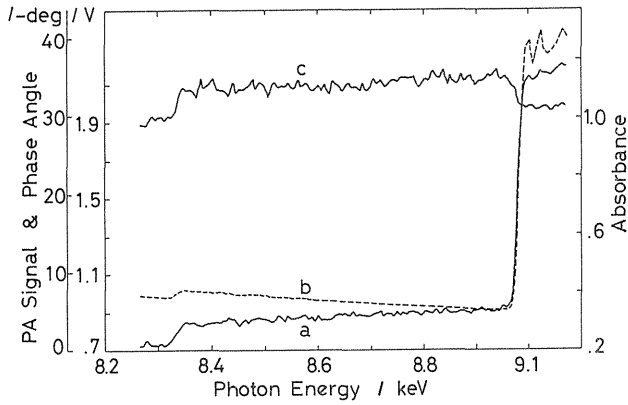


Fig.13 Amplitude (a) and phase (c) spectra of X-ray photoacoustic signal of a nickel-plated Cu foil (10 μ m thick), and its absorption spectrum (b).

合、X線が透過しない厚い試料、そして深い所(数100 μ mまで)のEXAFS解析を試料そのままで行いたい場合などに威力を発揮しそうであるが標的原子の含有量の低い多くの実試料に適用するには、検出系の感度がもう10倍は必要という感を覚えた。現在検出器の感度改善と集光ビームラインでのエネルギー走査のシステムを開発中である。

6. セミパルスX線光音響法

X線をパルス状に照射し、その応答から、試料の深さ方向の解析が可能にならないかも検討した¹³⁾。BL15A, 10Cの集光ビームを細いスリットを持つ回転チョッパーで断続して、有限の時間間隔を持ったX線パルスを作った。図14はポリエチレンテレフタレート(PET)膜(75 μ m厚)のみと、これ

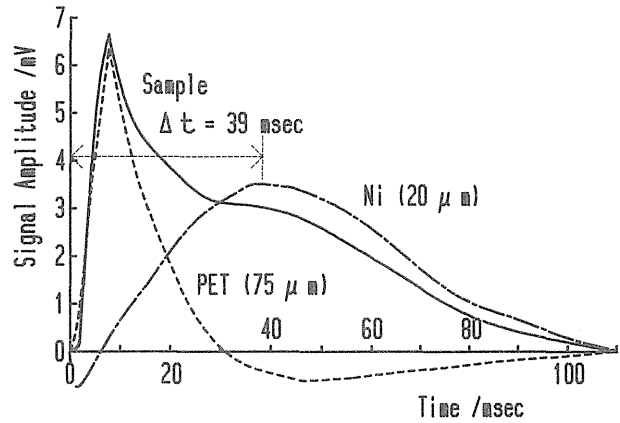


Fig.15 Two components in the photoacoustic response for the data of Fig.14(b). a) from surface PET and b) from under layer Ni foil.

を貼り付けたNi箔(20 μ m厚)の信号を示す。後者は最初のPET膜の信号に加えNi層からの遅れた信号が重なっていることがわかる。この信号波形を分離すると、図15となり、Ni層の信号のピークは約39msec遅れて立ち上がり、同時にPET中での熱拡散の過程で熱が散逸し信号が低下している。この立ち上がりの遅れを、PET中での熱拡散時間と見なすと、PET厚は87 μ mと評価できた。このように、この手法は、深さ方向解析に有用な一つの手法となりそうである。

7. X線光音響イメージング

BL15Aの集光X線を試料上で走査する事により、光音響法による2次元のイメージングが可

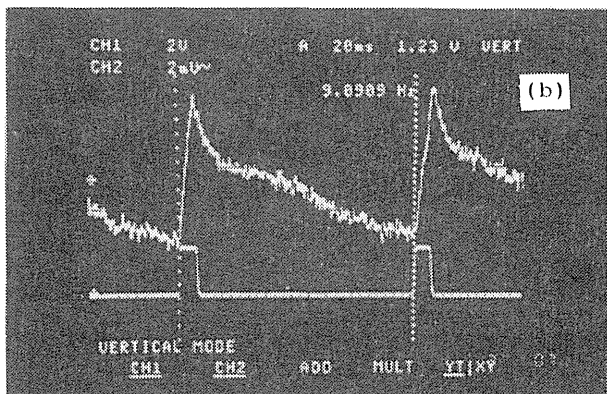
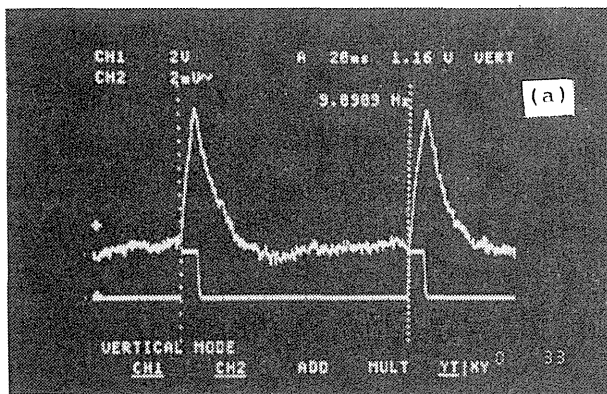


Fig.14 Photoacoustic response signals of polyethylene terephthalates(PET) film(75 μ m) (a) and the film coated Ni foil(20 μ m) (b) by semi-pulse X-ray irradiation.

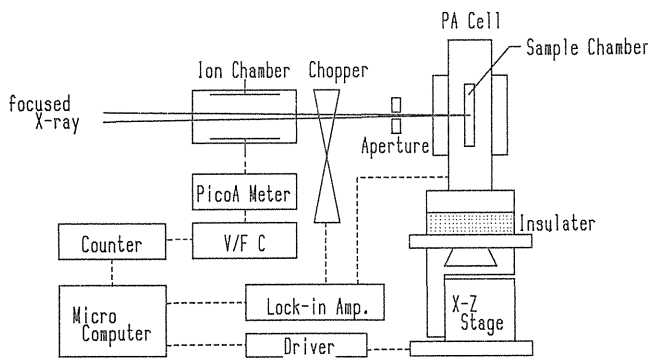


Fig.16 Diagram of current experimental setup for X-ray photoacoustic imaging by focused beam scanning.

能となる。将来は光音響法の深さ方向解析能と合わせ、3次元イメージング分析を可能としたい。図16はその装置配置例である¹⁴⁾。X-Zステージ上に乗せられた光音響セルを走査し、2次元的な像を得、深さ方向は位相像を同時に捉えてその解析の為のデータとする。図17は、このようにして捉えた(a)の様な試料の光音響強度像(b)と位相像(c)である¹⁵⁾。Ni K-edge上のX線波長での

この強度像(b)は、Ni部分、NiメッキCu部分、Cu部分の順に強い信号を示している。また右下のポリエチレンテレフタレート(PET)貼付け部はCu部分より13%信号が低下している。これは下のCu層で生じた熱が、PET表面に到達するまでに拡散した為でこの減少度も、深さ評価に利用できる。同時に捉えた位相像(c)は、強度に関係なくNi部分、Cu部分ともに同じレベルで、どちらも信号が表面から発生していることを示す。異なるのはPET貼り付け部でここで約 14° の位相の遅れがある事がわかった。これらの信号減少と位相遅れの値とモデル実験で得た検量線から、PETの厚みは $9\sim 11.5\mu\text{m}$ と評価できた。接着層の厚みを考えると良い値であった¹⁵⁾。今後はこの位相遅れと信号減少を無矛盾的に解き、どの深さにどんな原子がどんな分布でといった評価が可能となるアルゴリズムを作っていくと思っている。

最近 Computer による画像再構成法が蛍光X線解析で行われている¹⁶⁾。PF・飯田、東大・合志両

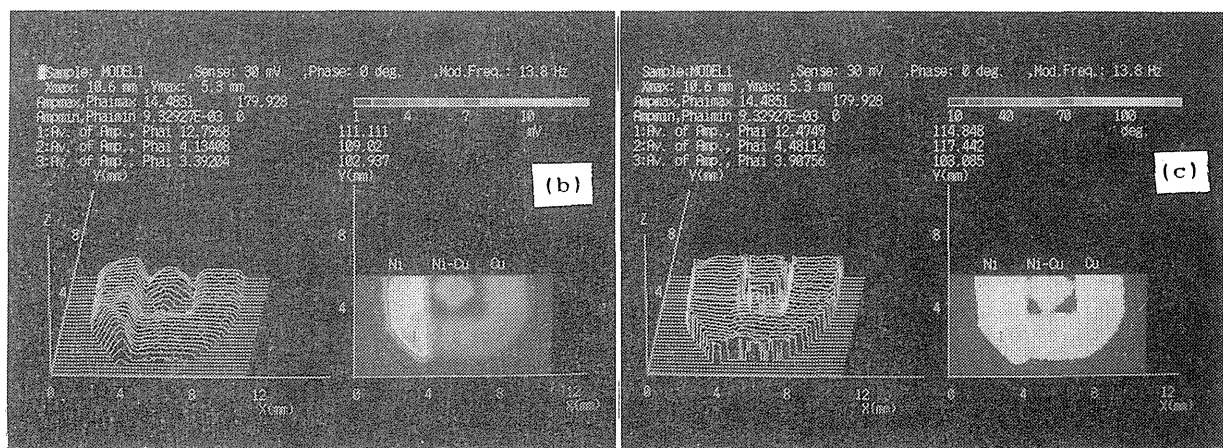
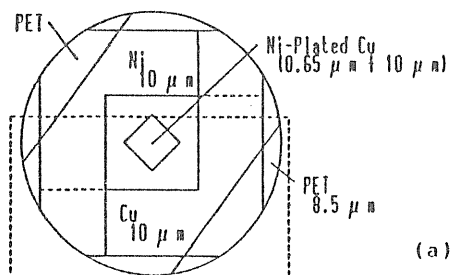


Fig.17 X-ray scanning photoacoustic image of a layered model sample. (a) scheme of a model sample, (b) its signal amplitude image and (c) phase image. X-ray 1.485 \AA , chopping frequency 13.8 Hz.

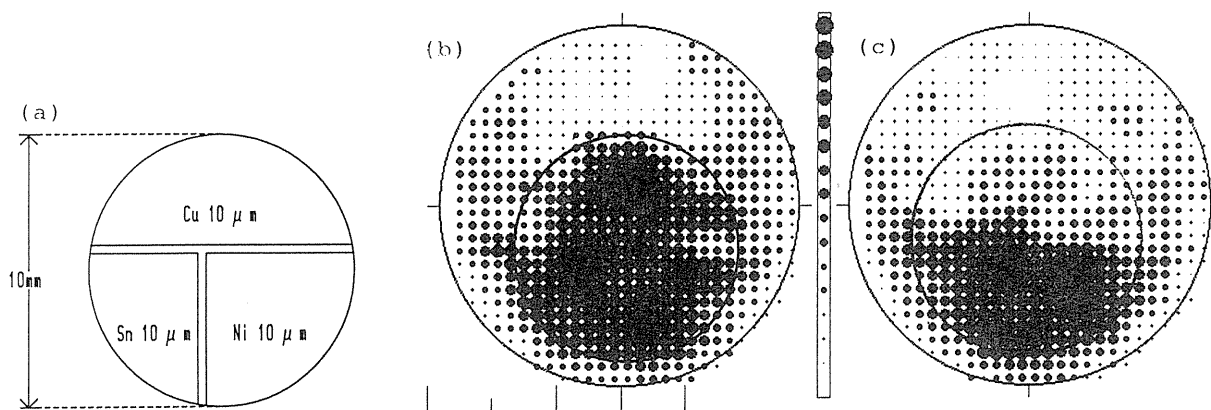


Fig.18 Two dimensional computer tomographic image of a model sample detected by X-ray photoacoustic method. (a) scheme of the model sample, (b) image with X-ray 1.385 Å (below Cu K-edge), and (c) image with X-ray 1.378 Å (above Cu K-edge).

先生のこのシステムをほとんどそのまま使用させて戴き、X線光音響法による今一つのイメージングを試みた。0.8×12mmの水平スリット状ビームをZ方向に0.5mmずつ計30ステップ走査し、且つこれを試料を6度ずつ回転させ(30ステップ)測定し、そのデータを画像再構成の解析にあてた。その結果を図18に示す¹⁷⁾。まだ分解能が不十分だが、CuのK吸収端前後の波長でのモデル試料の2つの像から、Cuの領域のみがコントラストをなしている事がわかる。

現在の分解能はX線走査法で、0.5mm、CT法で1mmと良くないが、これは全て検出感度によって規定されている。より高フラックスのX線ビームラインと集光系、高感度検出器の開発でこの分解能は改善したく思っている。

我々の研究を出発点に、星らによる線量測定への応用¹⁸⁾、杉谷らによる相関法の適用¹⁹⁾も進められている。また世界レベルでも色々な展開が図られようとしている。IBM Coufalらは、軟X線域で焦電検出器を用いた測定例を示した²⁰⁾、ユタ大 Eyring と我々は、X線光音響信号の増感現象を観察した²¹⁾。今も世界の色々な放射光施設で、新たな挑戦が始まっているに違いない。

8. 今後の展望

まだ生まれて間もない本手法だが、その可能性

が今少し見えてきたと言えよう。どこに、何が、どのくらいの量、どういう状態でと、いわゆる分析法としては、解析法の進展と感度の改善が前提となるが、その特性を発揮するように思える。とくにその解析深さが、数100μmオーダーという所に特徴がある。また熱伝導など熱物性研究にも本手法は有用であろうし、今回述べなかった、量子収率評価にも利用することができる。

我々の現在の目標は、これ以上に、エネルギー領域を広げる事にある。マイクロホンあるいはその他の検出器1つであらゆる波長が測定可能な本手法で、シンクロトロン放射光の広くなだらかなエネルギー分布の特性を生かした、“超広波長域分光法”の実現である。最近、分子研 UVSOR の遠赤外ビームラインにおいて、東北大 難波、分子研 福井、渡辺3先生との共同研究で、遠赤外光音響効果の検出に成功した。このSOR光のほぼ両極端での検出の成功は、我々の夢を、より現実的なものとした。1日も早く、Photon Factoryに“超広波長域分光”光音響専用ビームラインが建設できる日の来ることを心待ちにしている。

これらの研究は、筆者らのみの研究ではなく、PF 共同利用研究課題(86-020, 88-089)として進めてきたものである。いつもご指導と議論頂くPF 飯田厚夫、雨宮慶幸、小林克己、桂共太郎、

野村昌治, 小山 篤の各先生方, そして当研究グループ ((広島大学)吉田久信, 塩飽秀啓, 星 正治, 佐野孝之, (福山大学)今井日出夫, 桜 幸子, (東北大学)片岡幹雄, (東京工学院)豊田太郎, (東大核研)名越智恵子, (九州大学)上原周三, (三菱重工)池田哲哉, 牧原 洋, (村田製作所)小田正晴)の各先生方および諸氏の協力によるものである。最後になりましたが, 筆者らを励まし続けて戴いた放射光施設 岩崎 博教授, 大阪大学理学部 池田重良教授(現龍谷大学), 広島大学理学部 小林幸友教授(現広島工業大学)の先生方, そして装置製作を支えて下さった広島大学理学部金属工作室の皆様, 本研究に財政的援助を頂いた文部省, 薬学研究奨励財団, マツダ財団に心から感謝の意を表します。

文献

- 1) A. G. Bell, *Am. J. Sci.*, **20**, 305 (1880).
- 2) Y. -H. Pao Ed., *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, Academic Press, Inc., New York, 1977.
A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.
- 3) T. Masujima, H. Kawata, Y. Amemiya, N. Kamiya, T. Katsura, T. Iwamoto, H. Yoshida, H. Imai, M. Ando, *Photon Factory Activity Report*, **4**, 314 (1986) & *Chem. Lett.*, **1987**, 973.
- 4) T. Masujima, Y. Amemiya, H. Kawata, S. Sakura, M. Hoshi, S. Uehara, C. Nagoshi, T. Sano, H. Yoshida, H. Imai, M. Ando, *Photon Factory Activity Report*, **5**, 348 (1987) & *Appl. Spectrosc.*, submitted.
- 5) H. Vargas, C. L. Cesar, *Med. Phys.*, **11**, 73 (1984).
- 6) A. Rosencwaig, A. Gersho, *Science*, **190**, 556 (1975) & *J. Appl. Phys.*, **47**, 64 (1976).
- 7) T. Masujima, H. Kawata, M. Kataoka, H. Shiwaku, H. Yoshida, H. Imai, T. Toyoda, T. Sano, M. Nomura, A. Iida, K. Kobayashi, M. Ando, *Rev. Sci. Instrum.*, in press.
- 8) T. Masujima, H. Kawata, M. Kataoka, M. Nomura, K. Kobayashi, M. Hoshi, C. Nagoshi, S. Uehara, T. Sano, H. Yoshida, S. Sakura, H. Imai, M. Ando, *Photon Factory Activity Report*, **5**, 139 (1987) & *Anal. Chem.* submitted.
- 9) M. E. Garcia, G. M. Pastor, K. H. Benne mann, private communication & *Phys. Rev. Lett.*, in press.
- 10) T. Masujima, H. Shiwaku, H. Yoshida, H. Imai, M. Kataoka, M. Hoshi, T. Sano, T. Ikeda, H. Makihara, H. Kawata, Y. Amemiya, K. Kobayashi, M. Ando, *Photon Factory Activity Report*, **5**, 140 (1987).
- 11) T. Masujima, H. Shiwaku, H. Yoshida, H. Imai, T. Toyoda, M. Kataoka, T. Sano, A. Iida, A. Koyama, M. Nomura, H. Kawata, M. Ando, *Photon Factory Activity Report*, **6** (1988).
- 12) H. Shiwaku, T. Masujima, H. Yoshida, H. Imai, T. Toyoda, H. Yamakoshi, T. Ikeda, H. Makihara, A. Koyama, M. Nomura, A. Iida, H. Kawata, M. Ando, *Photon Factory Activity Report*, **6**, (1988).
- 13) T. Masujima, E. M. Eyring, H. Shiwaku, H. Yoshida, H. Imai, Y. Amemiya, H. Kawata, T. Katsura, K. Kobayashi, M. Ando, *Photon Factory Activity Report*, **6**, (1988).
- 14) T. Masujima, H. Imai, H. Shiwaku, H. Yoshida, T. Sano, Y. Amemiya, H. Kawata, M. Kataoka, M. Hoshi, C. Nagoshi, S. Uehara, M. Ando, *Rev. Sci. Instrum.*, in press.
- 15) T. Masujima, H. Shiwaku, H. Imai, H. Yoshida, T. Toyoda, Y. Amemiya, H. Kawata, M. Ando, *Photon Factory Activity Report*, **6**, (1988) & *Chem. Lett.* submitted.
- 16) A. Iida, M. Takahashi, K. Sakurai, Y. Gohshi, *Rev. Sci. Instrum.*, in press.
- 17) T. Masujima, H. Shiwaku, H. Yoshida, A. Iida, M. Takahashi, K. Sakurai, Y. Gohshi, C. Nagoshi, H. Kawata, M. Ando, *Photon Factory Activity Report*, **6**, (1988) & *Chem. Lett.*, submitted.
- 18) M. Hoshi, T. Masujima, C. Nagoshi, Y. Sugitani, T. Sano, S. Sawada, H. Kawata, Y. Amemiya, M. Ando, *Photon Factory Activity Report*, **4**, 313 (1986), **5**, 349 (1987).
- 19) Y. Sugitani, K. Kato, *Photon Factory Activity Report*, **5**, 350 (1987).
- 20) H. Coufal, J. Stohr, K. Baberschke, *Proc. of the 5th International Meeting on Photo-*

acoustic and Photothermal Phenomena, Springer Series in Optical Sci., vol 58, Springer-Verlag, Heiderberg, p.25 (1987).

- 21) E. M. Eyring, T. Masujima, H. Yoshida, H. Kawata, M. Ando. Manuscript in preparation.