

時分割XAFS

高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
放射光科学研究施設
野村 昌治

XAFSのおさらい
時間分解能を決めるもの
QXAFS
DXAFS
その他の時間分解XAFS
試料環境制御
XAFSと時間分解
今後への課題

6.5GeV
PF-AR

2.5 GeV PF

XAFSの特徴のおさらい

X線吸収原子の周りの構造を
選択的に得られる

試料の相を選ばない(固相、
液相、気相)

環境を選ばない(高温、高圧、
雰囲気を任意に設定可)

異種原子との混合物可

局所構造情報

非破壊測定

測定、解析が比較的容易

感度が高い(特に蛍光法)

担持触媒等の研究に多く
用いられている



化学反応を追跡したい
外場による変化を追跡したい

通常の測定域: 2.3 ~ 42keV

K端: S ~ Ce

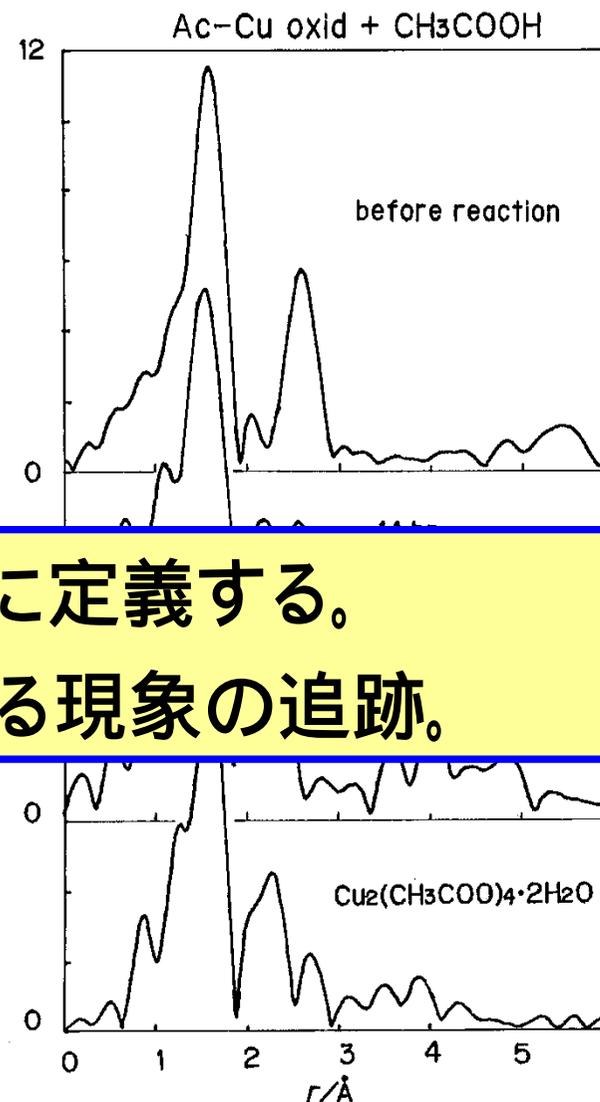
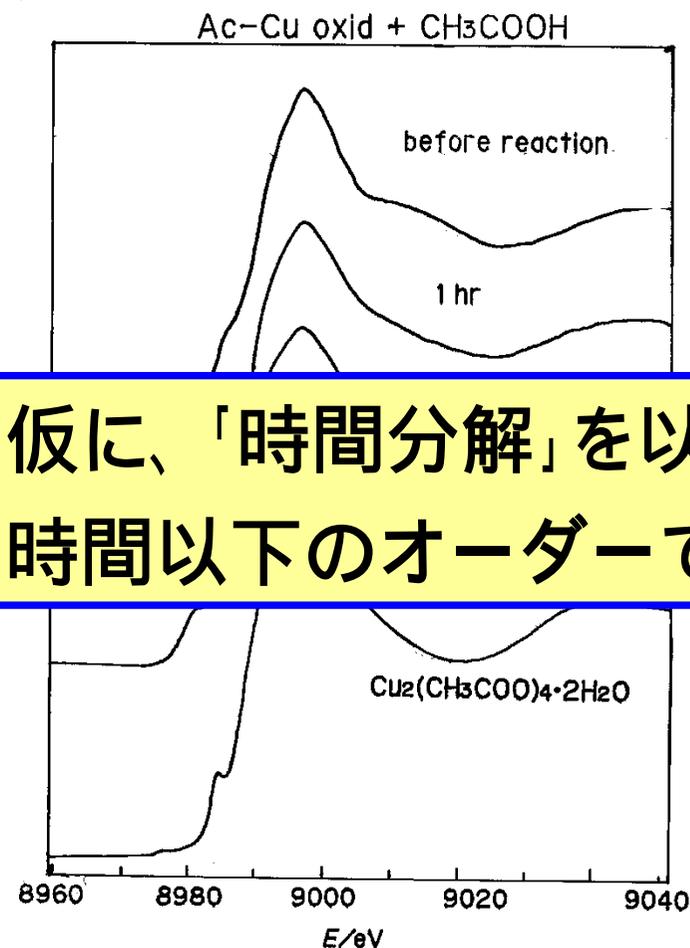
L端: Nb ~

時分割XAFSで何を測定したいか

- 短時間でXAFSを測定したい。
- 時間と共に変化する様を観測したい(定性的)。
- 反応速度、活性化エネルギーを求めたい(定量的)。
- 励起状態、準安定状態に関する情報を得たい。

時間分解XAFS ?

Cu触媒と酢酸蒸気の反応



仮に、「時間分解」を以下の様に定義する。
時間以下のオーダーで変化する現象の追跡。

時間分解能を決めるもの

- 対象とする系の変化時間(速度)
- 実験技術 - 従来法を高速化するという発想で
 - a. 光子束
 - b. 分光器の掃引時間
 - c. 検出器の時間分解能
 - d. 反応制御の時間分解能
 - e. その他の課題

a. 光子束 (従来法でどこまで短縮できるか)

$$\Delta t = fm / (I_0 n)$$

Δt : 最短スペクトル測定時間

f : 1データ点毎に必要な光子数

I_0 : 得られる単位時間当たりの光子数

m : XAFSスペクトルを構成するデータ点数

n : 繰り返し測定回数

理想条件下での透過法XAFSのS/N比

I_0 による吸収 $(\mu_X)_d=0.245$ 、試料による吸収 $\mu_T X=2.55$ で、
S/N=1を求めると

$$\Delta\mu_A/\mu_T=10^{-4} \quad f=3 \times 10^8$$

$$\Delta\mu_A/\mu_T=10^{-3} \quad f=3 \times 10^6$$

$$\frac{S}{N} = 0.556 \frac{\Delta\mu_A}{\mu_T} \sqrt{f}$$

Rev. Mod. Phys., **53** (1981) 769.

試料の最適厚さ - 理想条件から外れた時

I_0 の検出効率 $(\mu x)_0 = 0.245$

試料の吸収 $\mu X = 2.55$

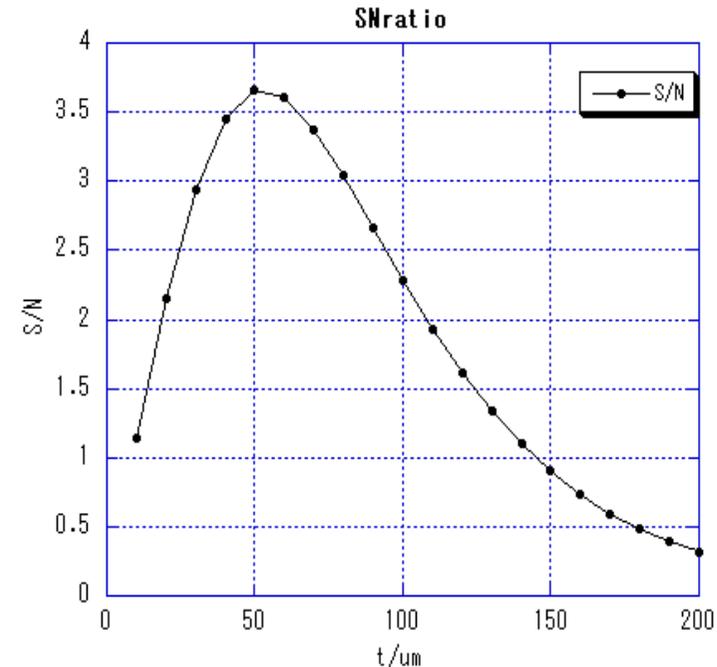
でS/Nが最大

$$S/N = 0.556 \Delta\mu_A / \mu_T (I_{IN})^{1/2}$$

$\Delta\mu_A$: XAFS振動成分

μ_T : 試料の全吸収

I_{IN} : 入射光子数



通常の放射光を用いた実験ではそれ程神経質になる必要はないが、積分光子数が少くなると要注意。

$$I_{IN} = 8 \times 10^8 \text{ph}$$

$$(\mu x)_0 = 0.12$$

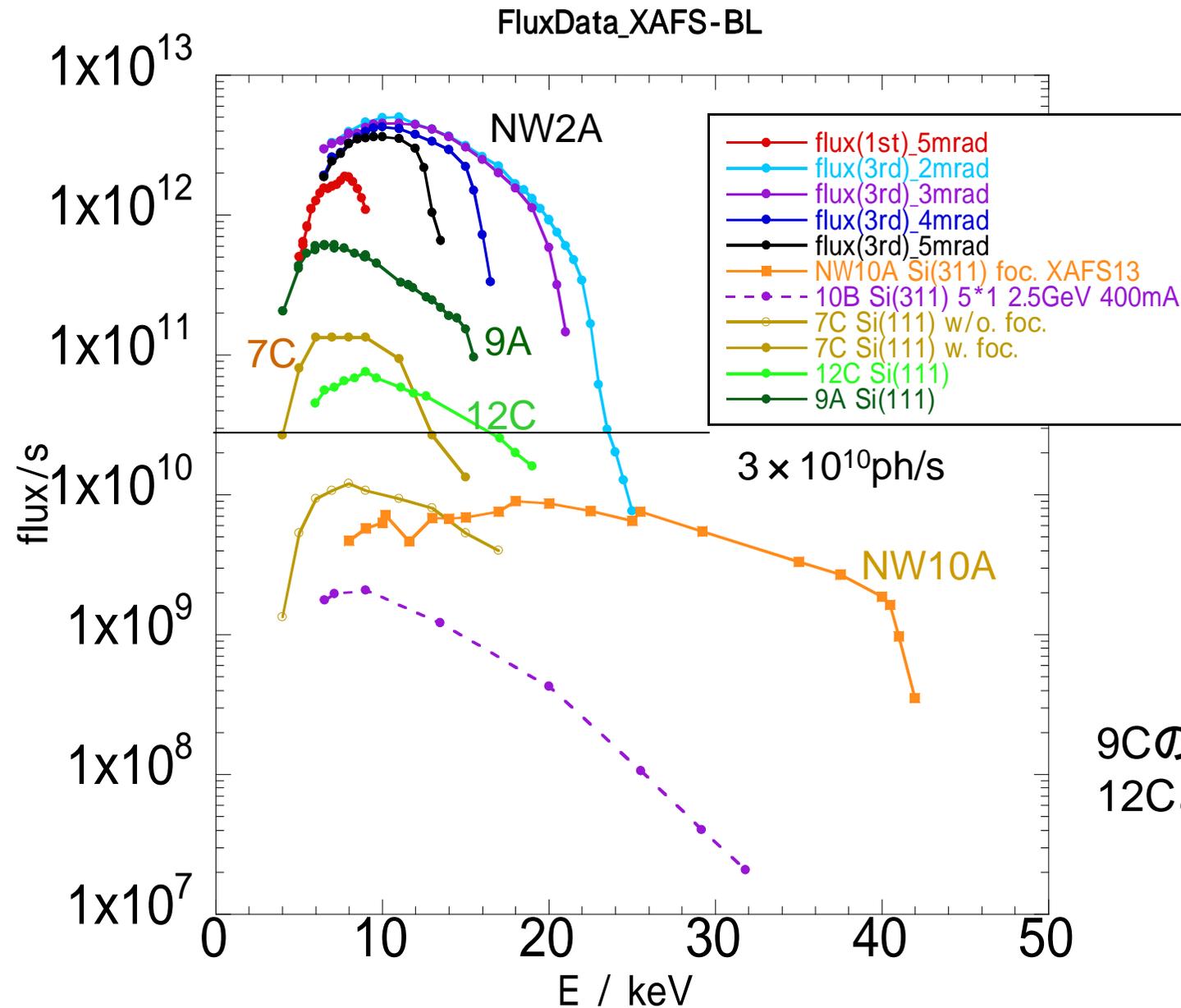
$$k^3 \chi = 1 \text{ \AA}^{-3} \text{ at } k = 16 \text{ \AA}^{-1}$$

銀箔の $k = 16 \text{ \AA}^{-1}$ 付近でのS/N比

$$16^3 = 4096 \quad \chi = 2 \times 10^{-4}$$

実際にはこの上にbackgroundがのる 7

PFのXAFS-BLで得られる光子数



最短測定時間の見積もり

$$\Delta t = fm / (I_0 n)$$

Δt : 最短測定時間

f : データ1点毎に必要な光子数

I_0 : 得られる単位時間当たりの光子数

m : XAFSスペクトルを構成するデータ点数

n : 繰り返し測定回数

理想条件下での透過法XAFSのS/N比

$(\mu x)_d = 0.556 [I_0]$, $\mu_T X = 2.55$ [試料]で、S/N=1を求めると

$$\Delta\mu_A / \mu_T = 10^{-4} \quad f = 3 \times 10^8$$

$$\Delta\mu_A / \mu_T = 10^{-3} \quad f = 3 \times 10^6$$

$$\frac{S}{N} = 0.556 \frac{\Delta\mu_A}{\mu_T} \sqrt{f}$$

Rev. Mod. Phys., **53** (1981) 769.

$$I_0 = 3 \times 10^{10} \text{ ph/s}, \quad f = 3 \times 10^8, \quad n = 1, \quad m = 1 \quad \Delta t = 10 \text{ ms}$$

$$m = 1000 \quad \Delta t = 10 \text{ s}$$

1点当たり何秒も信号を蓄積する必要ないじゃないか！

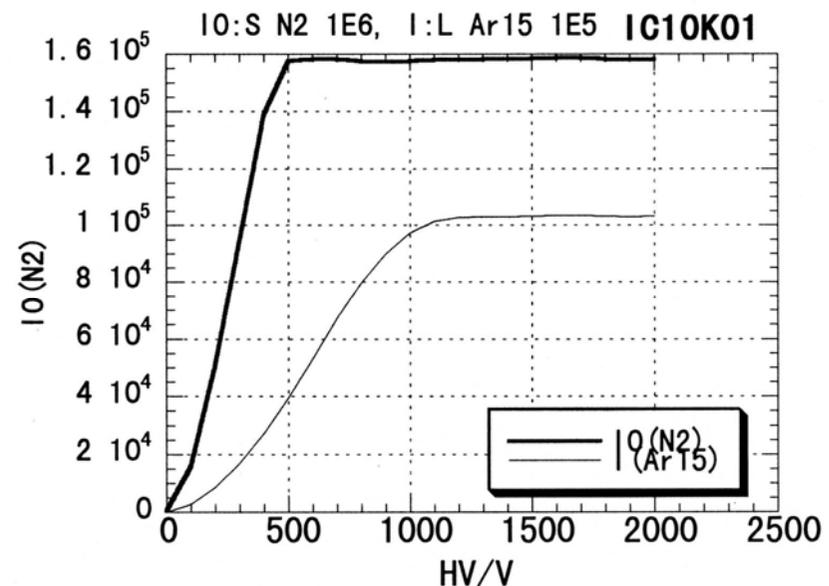
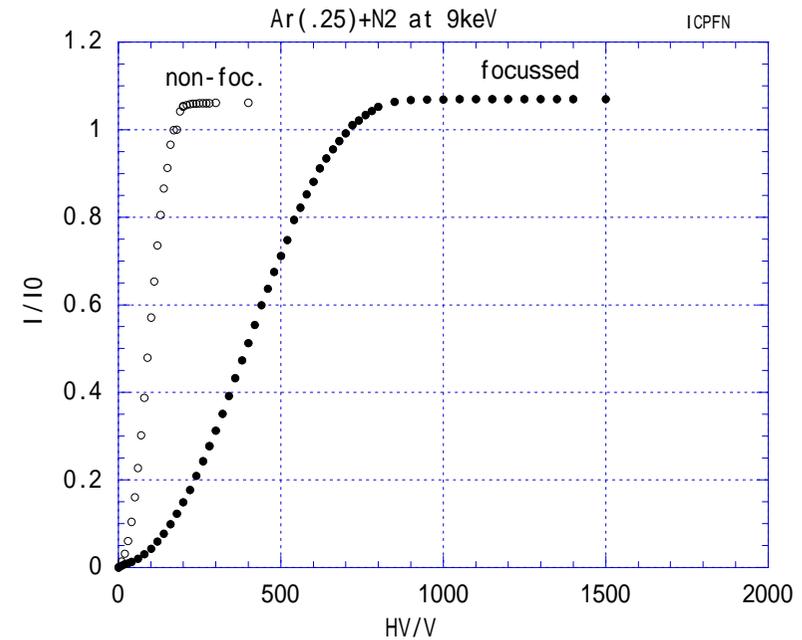
要するに、原理(光子統計)的には

- 条件が良ければ、普通の放射光施設では、スペクトル当たり十秒程度で十分なS/Nを得るだけのX線光子束がある。
- 繰り返し測定が許されれば、更に短時間($1/n$)で測定可能。
- X線強度が高ければ、その分短時間で測定可能。
- 試料濃度、厚さ等条件が悪ければ、その分積算時間を増す必要がある。

X線強度は強ければ良いか？

- 検出器の応答の直線性
例： 9Aでは他のBLよりICに高い電圧を印加するか軽いガスを使う必要がある。
- 試料の損傷
例： BL-9Aで MnO_4^- の還元は無視できない。

試料とX線の相互作用が問題とならない範囲で高強度が望ましい。



b.分光器の掃引時間

分光器の角度送り: 36000 pulse/deg

モーターの最高速度: 8000 pulse/s

4.5s/deg

Si(111)分光結晶使用
時の掃引角度

20 ~ 21keV 0.25 °

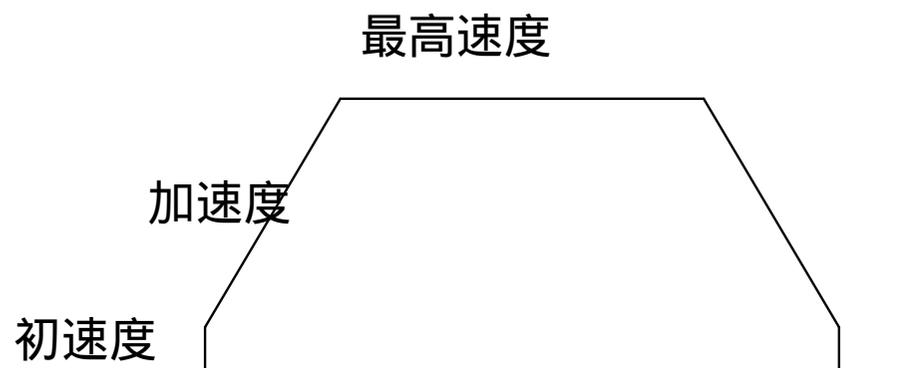
15 ~ 16keV 0.48 °

10 ~ 11keV 1.05 °

5 ~ 6keV 4.05 °

3 ~ 4keV 11.60 °

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{hc}{2dE}\right)$$



Bragg角が低角側では掃引角度が狭いので、容易に実現可能。

C. 検出器の時間分解能

- 電離箱： ms
- 電流アンプ： 通常は100msのrise timeに設定
時間分解実験では短縮する必要がある。
一方で、ノイズは大きくなる。

電流アンプ(Keithley 427)のゲイン	ノイズ電流 (rise time)
10 ⁸ V/Aレンジ	1 × 10 ⁻¹¹ A (60μs), 2 × 10 ⁻¹² A (1ms)
10 ¹⁰ V/Aレンジ	2 × 10 ⁻¹² A(400μs), 2 × 10 ⁻¹⁴ A (100ms)
10 ¹¹ V/Aレンジ	4 × 10 ⁻¹³ A(1.5ms), 3 × 10 ⁻¹⁵ A (330ms)

- SSD： 最大計数率は 1 ~ 4 × 10⁵ph/s
10素子だと × 10

測定時間を制約する条件のまとめ

	EXAFS ($m=1000$ 点)	XANES ($m=100$ 点)
光子束	10s	1s
分光器	1s(高E) ~ 50s(低E)	0.1s ~ 5s
検出器	1s	0.1s

PFの偏向電磁石光源を使って、単発現象を追跡しようとするとき、この程度が最短測定時間。

それなら分光器を速く駆動して、短時間で測定しよう

Quick XAFS

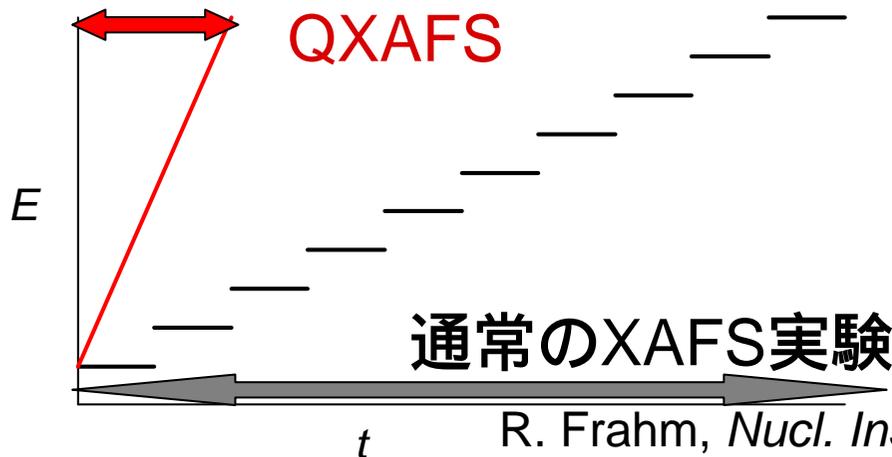
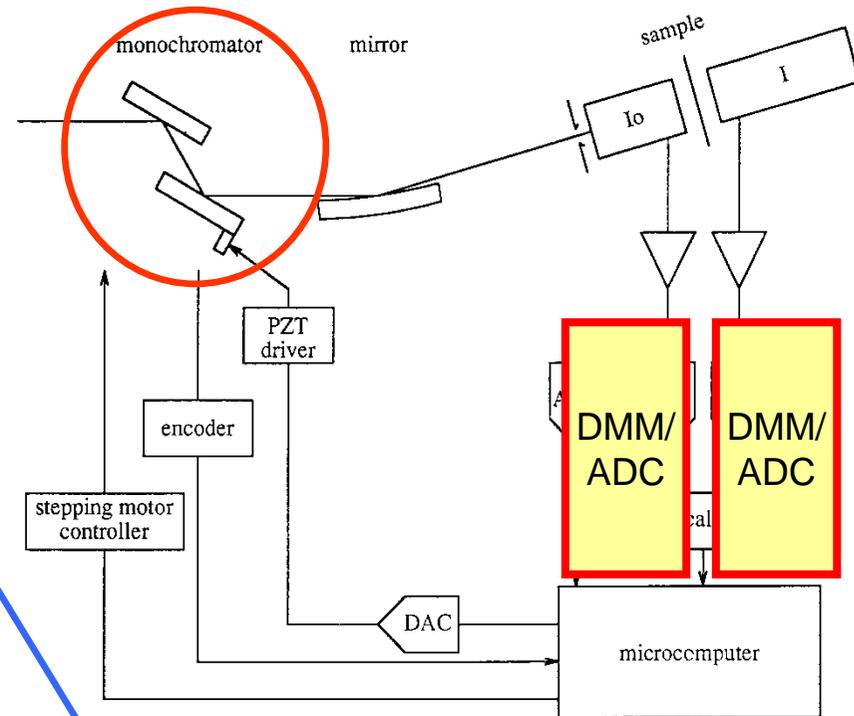
Quick XAFS (QXAFS)

[原理] 高速に分光器を掃引

on the fly

通常のXAFS実験と基本的に
同じ構成
汎用性が大きい

通常の測定: 各駅停車型
QXAFS: 特急列車型



レコーダのチャート紙にデータを
記録するイメージ

R. Frahm, *Nucl. Instrum. Methods*, **A270** (1988) 578.

QXAFS - ハード的には

- 検出器(電離箱)は通常測定と同じ。
- 電流アンプのrise timeを短く設定。
- VFC + スケールアンプ を DMM(PF)やADC(SP8)に置き換える 制御ソフトの選択
- 短時間にBragg角を読み取るために、読み取り回路を変更(QXAFSのできるBLでは通常測定も)。

VFC: Voltage to Frequency Converter

DMM: Digital Multi-Meter

ADC: Analog to Digital Converter

QXAFSの特徴

通常のXAFS実験と基本的に同じ構成

既存のビームラインに組み込め、共存できる
種々の検出法(透過法、蛍光法、転換電子収量法等)を利用可能

機械的な再現性が求められる

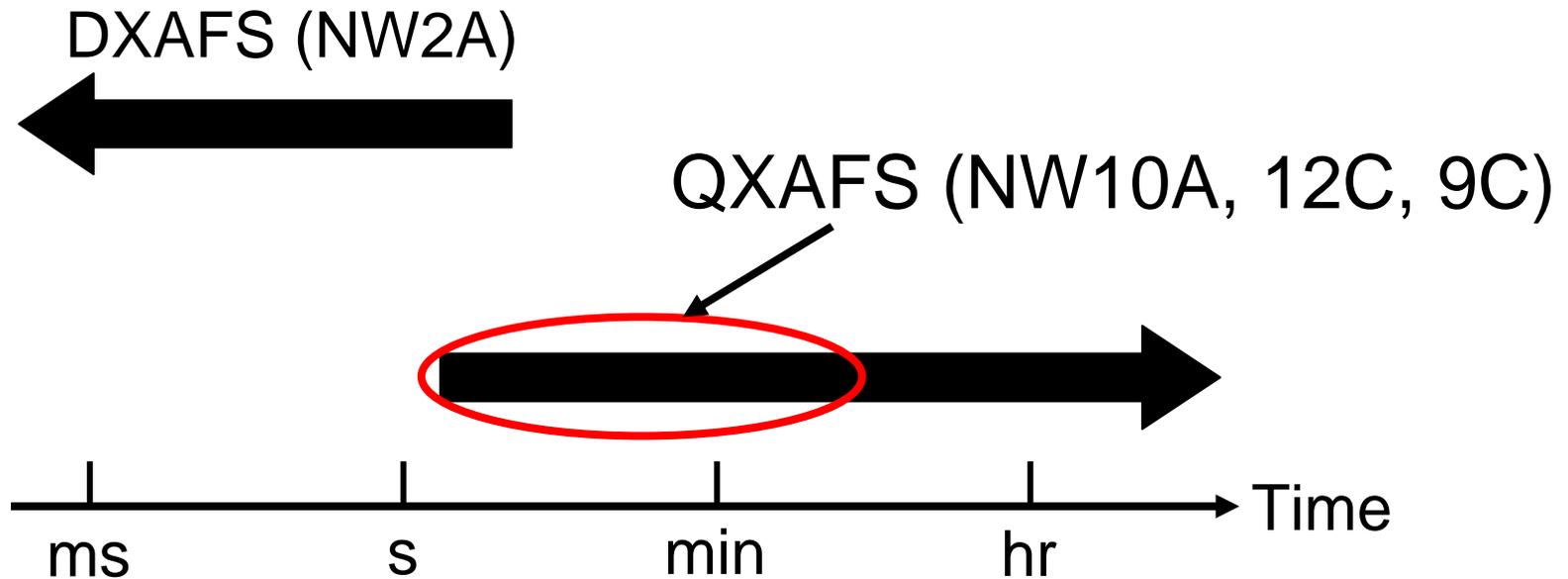
XANESの微小な変化を議論する時は要注意

スペクトルの各点で観測している時刻が異なる

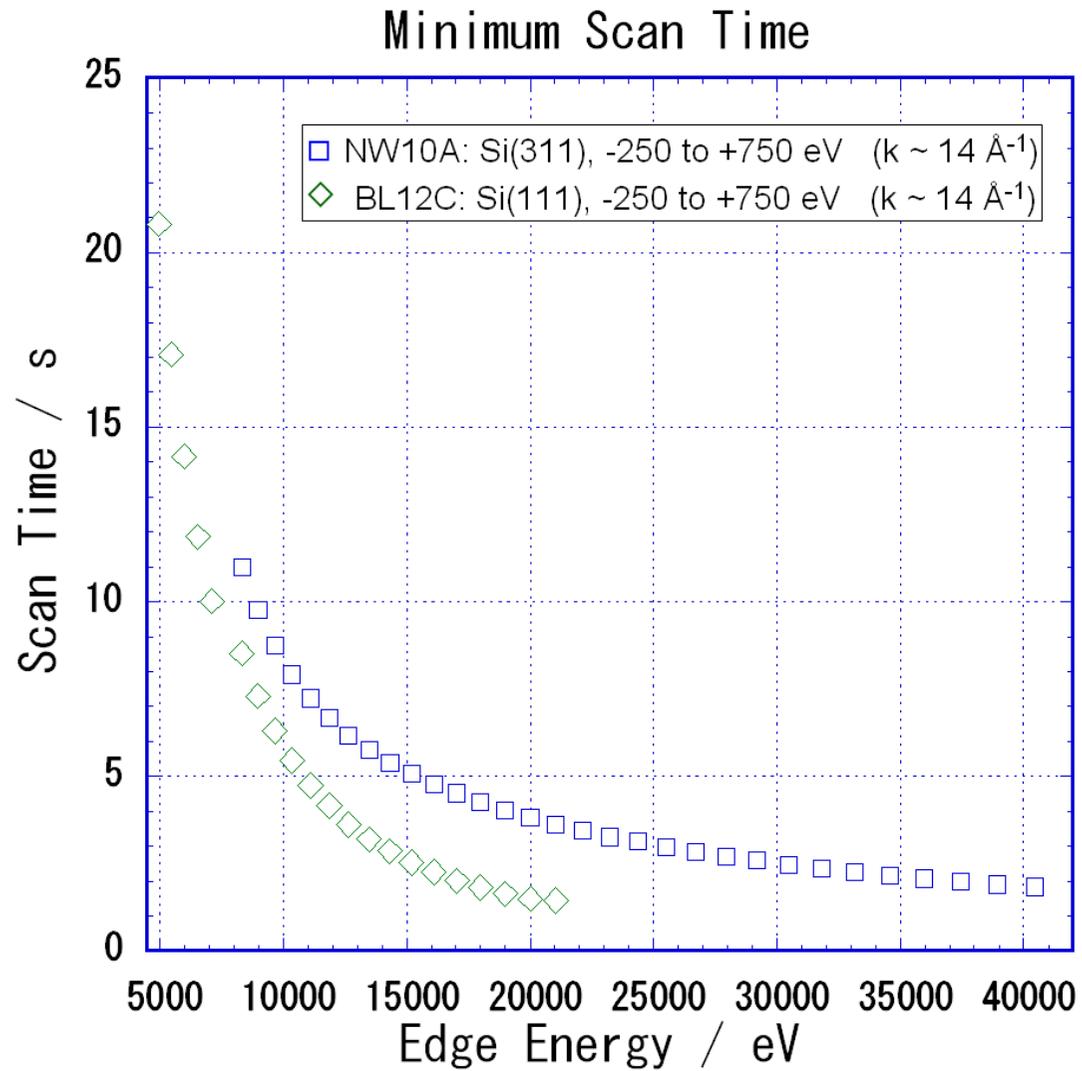
スペクトル測定時間より十分に遅い変化測定用

- 一般的には十秒～分オーダーの時間分解。

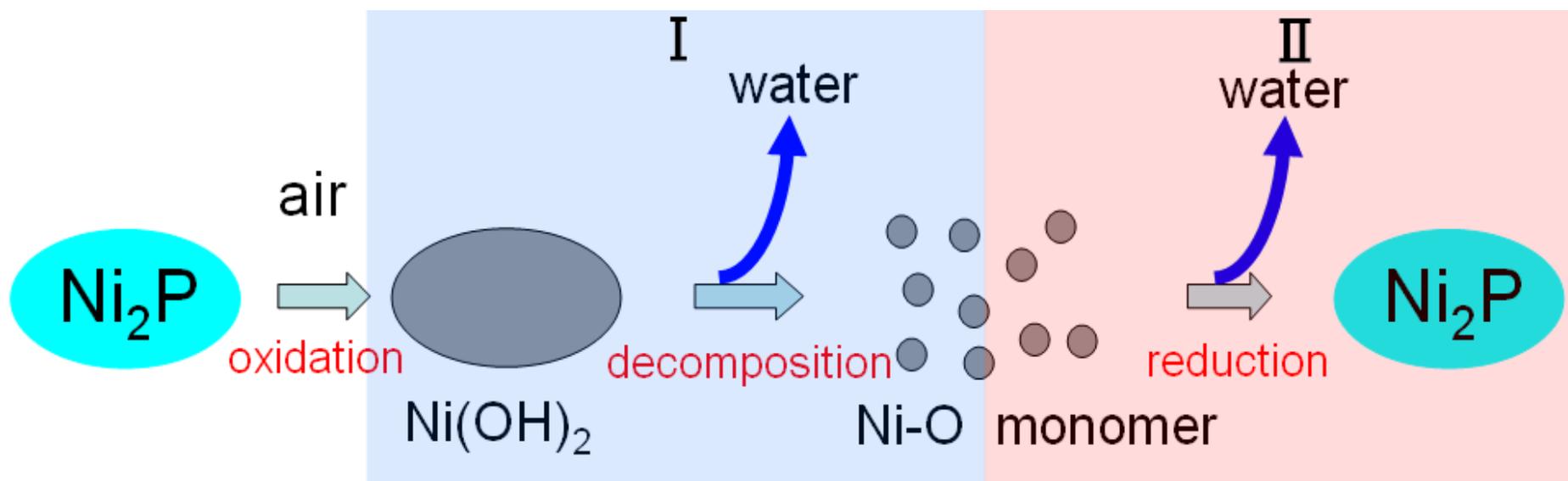
時間分解XAFS @ PF



分光器の最短掃引時間

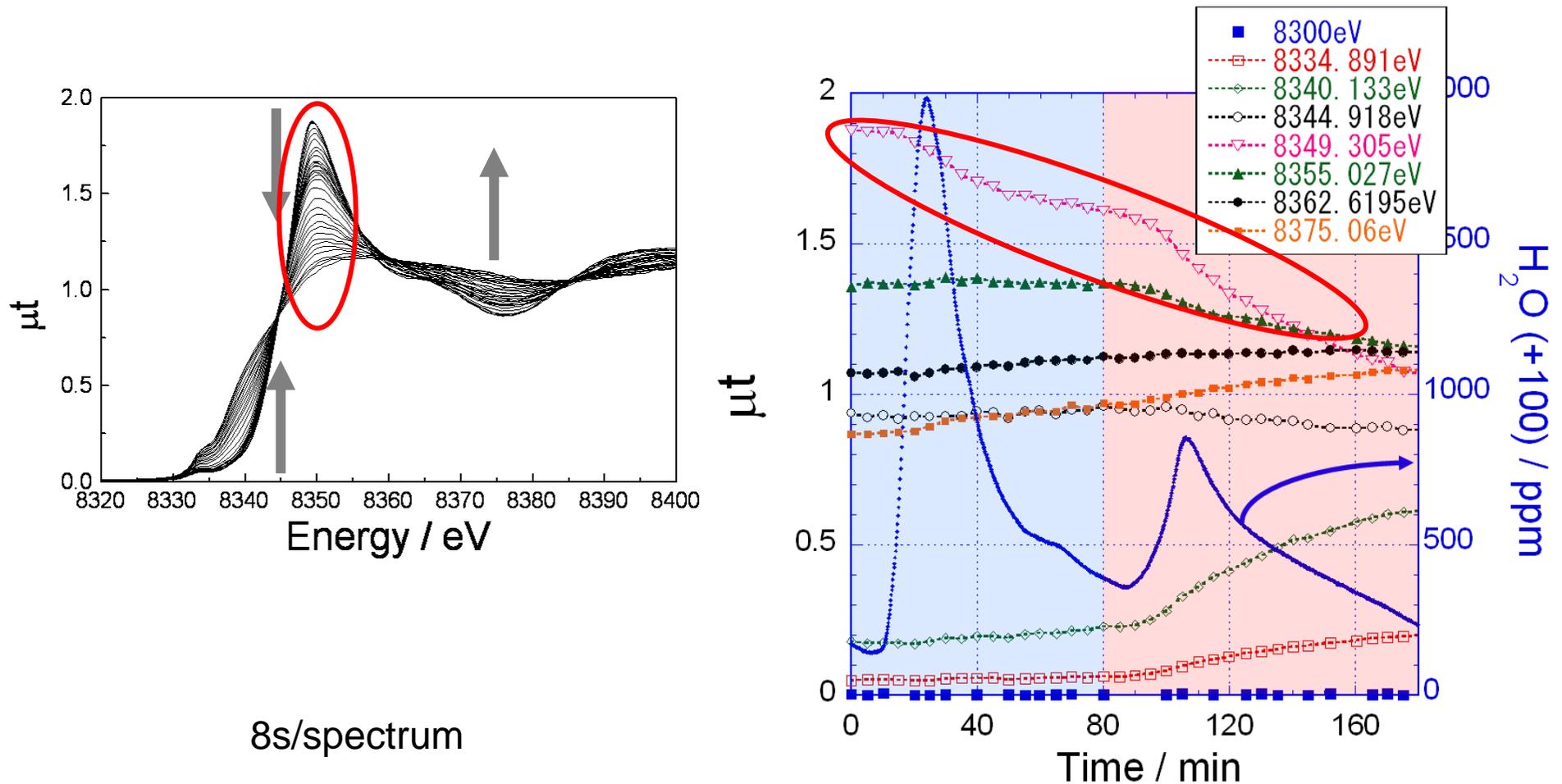


触媒の活性化過程の追跡



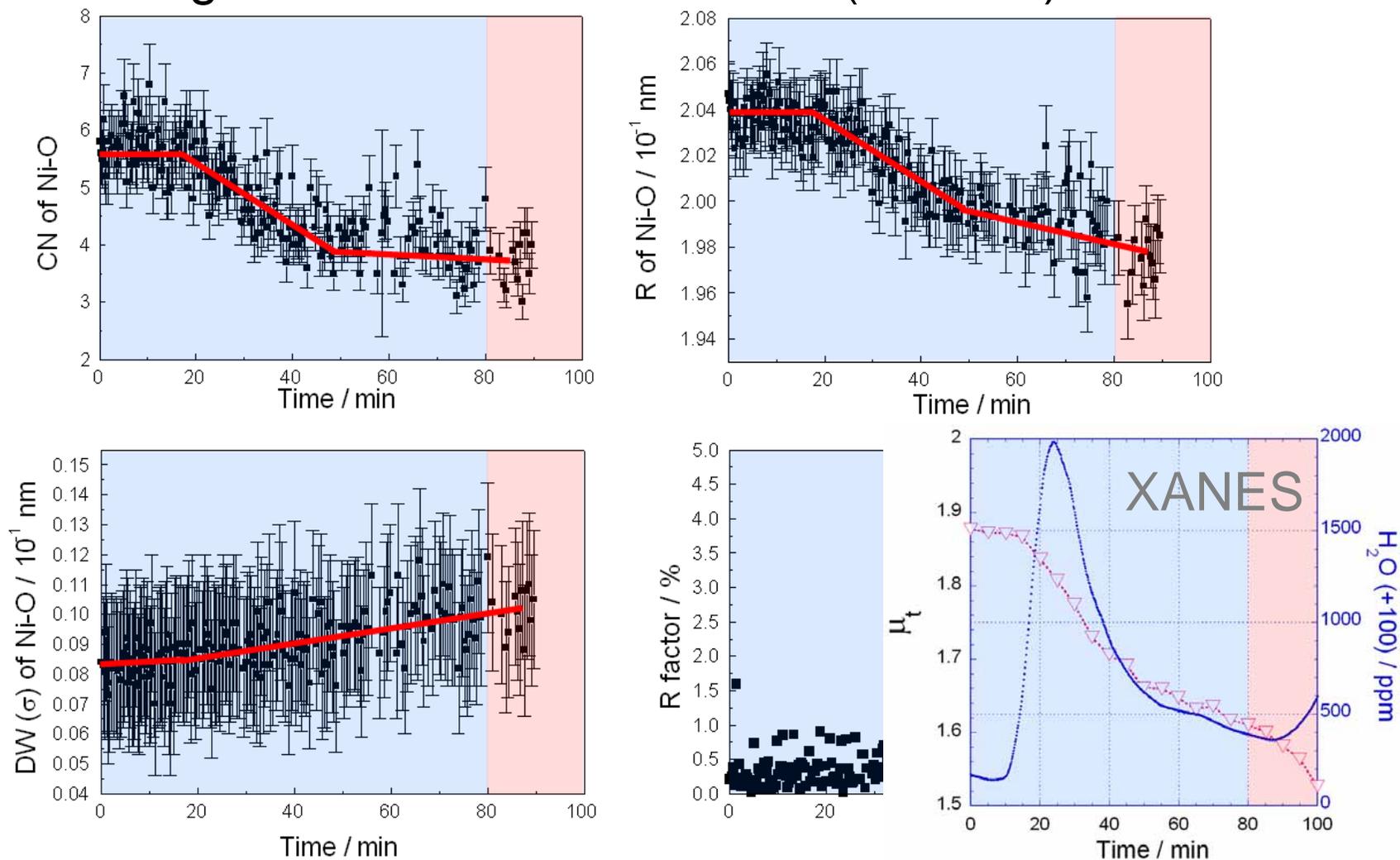
XANES

Niの状態は水の脱離・生成に対応して変化している



Fitting Results (Ni – O)

stage でNi-Oの結合距離が短くなっている
stage でNi-Oの配位数が変化 (5.8 → 4)



QXAFSの高速化

- **光子束の向上** 挿入光源の利用
試料の損傷とのtrade off
- **分光器駆動速度の向上**
channel-cut等 の小型・軽量・安定化
ビーム位置の変化、試料の均一性
- **検出器応答速度の向上**
信号を大きくすることで、アンプの時定数を短くする。
より高速な検出器を選択する

二結晶分光器とchannel-cut分光器

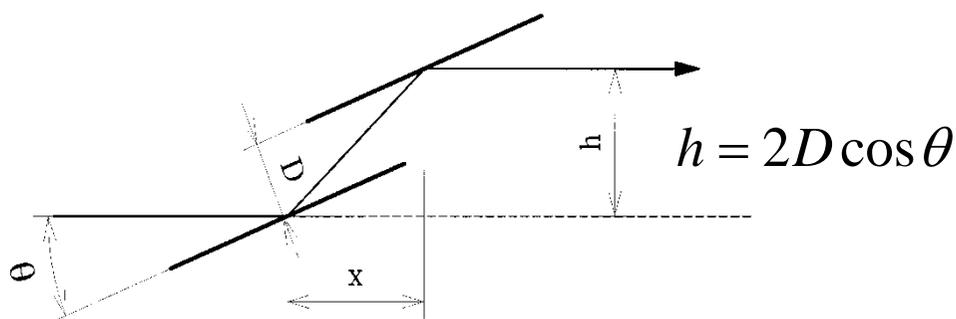
Braggの式 $2d \sin \theta = n\lambda$

$n=1$ 基本波

$n>1$ 高次光、高調波

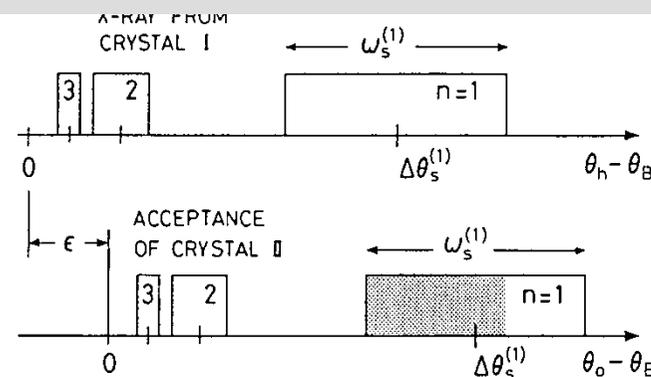
エネルギーと波長の換算

$$E \lambda = hc = 12398.52 \text{ [eV \AA]}$$



D const. channel-cut mono.

h const. 狭義の二結晶分光器



高次光の抑制 detune

1keV掃引時のビーム高変化 (Si(111)、 $D=10\text{mm}$)

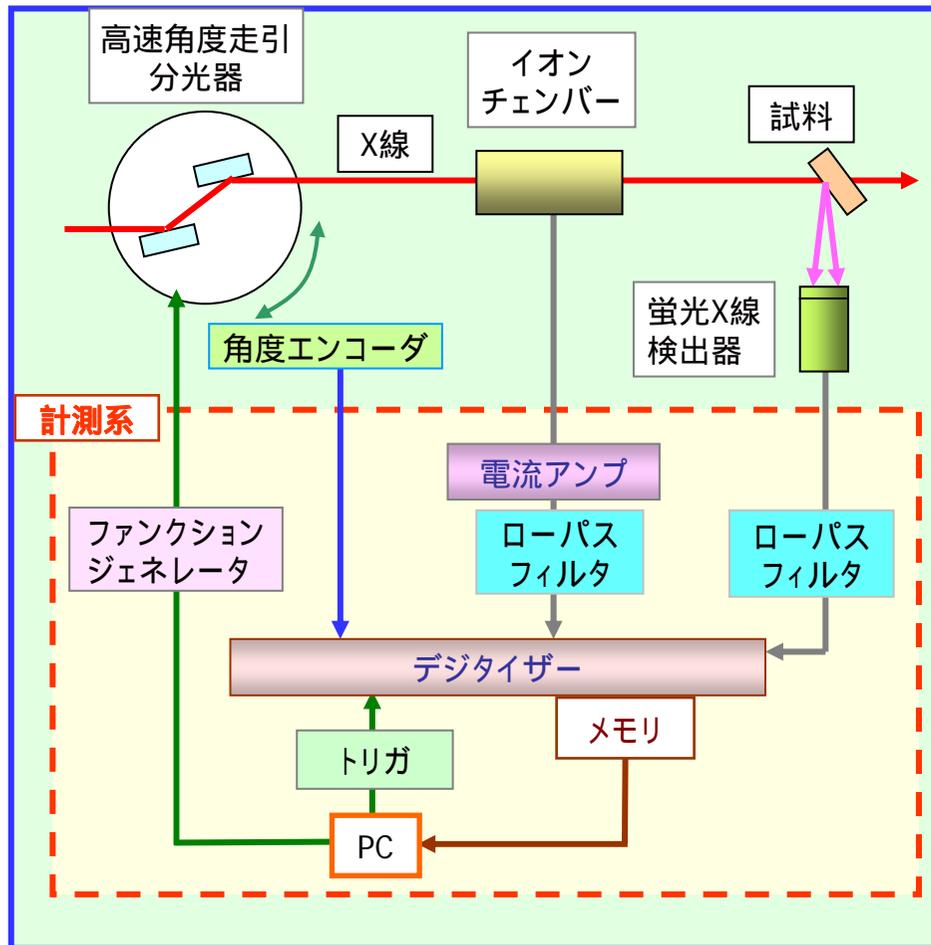
20 ~ 21keV	0.009 mm
15 ~ 16keV	0.021 mm
10 ~ 11keV	0.069 mm
5 ~ 6keV	0.513 mm
3 ~ 4keV	2.344 mm

channel-cut分光器ではエネルギー掃引時に試料上の異なる場所を見ることに注意

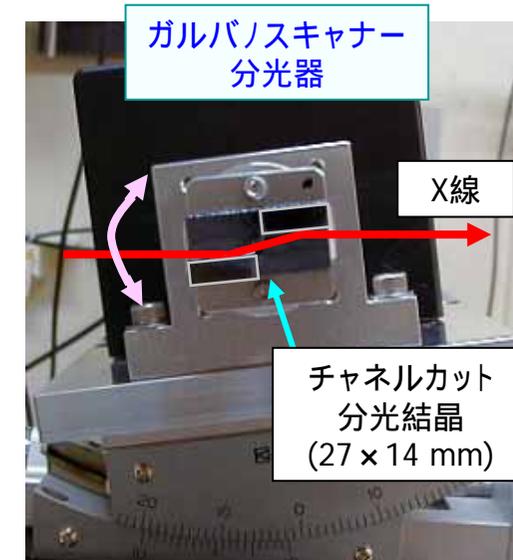
高速クイックXAFS計測法 SPring-8 BL40XU

■ 高速クイックXAFS

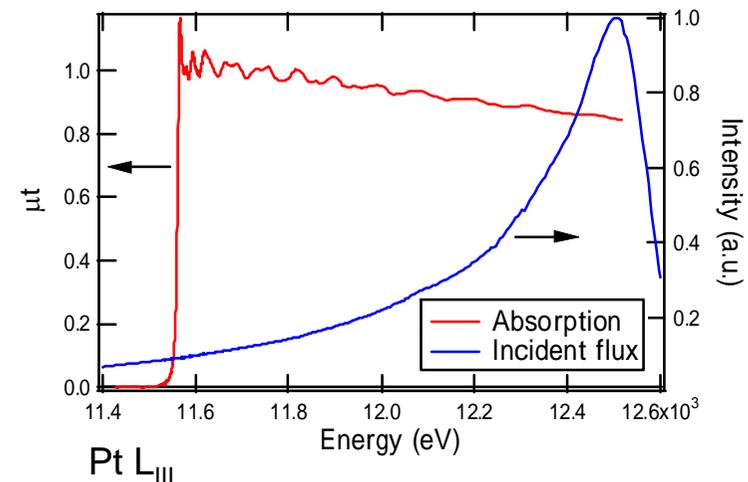
- 分光器を高速に角度スキャンしながら、分光器角度と検出器出力を連続計測・保存



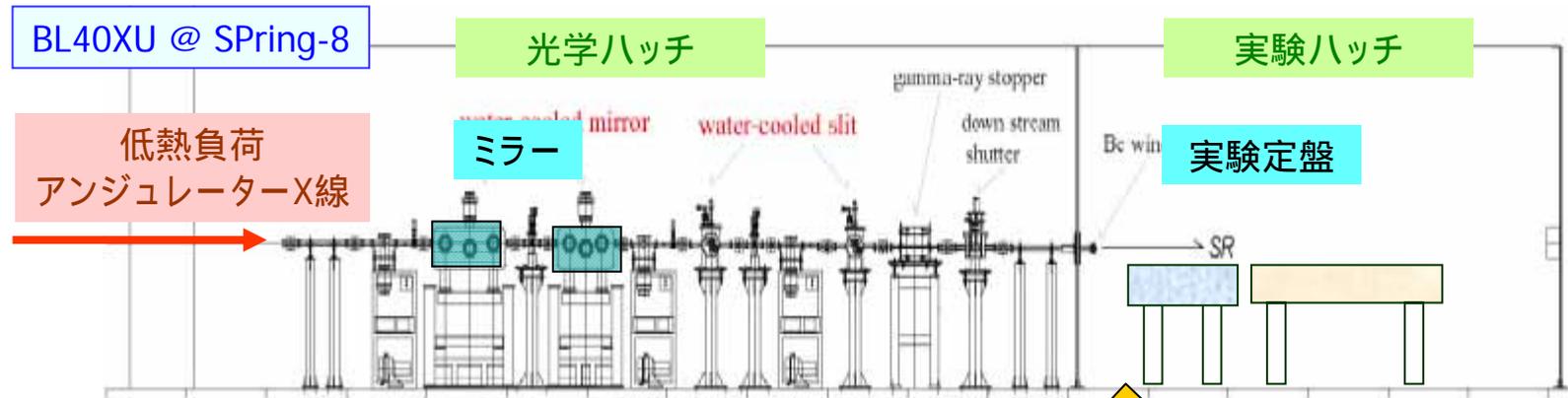
T. Uruga et al., *AIP Conf. Proc.*, **882**, 914 (2007)



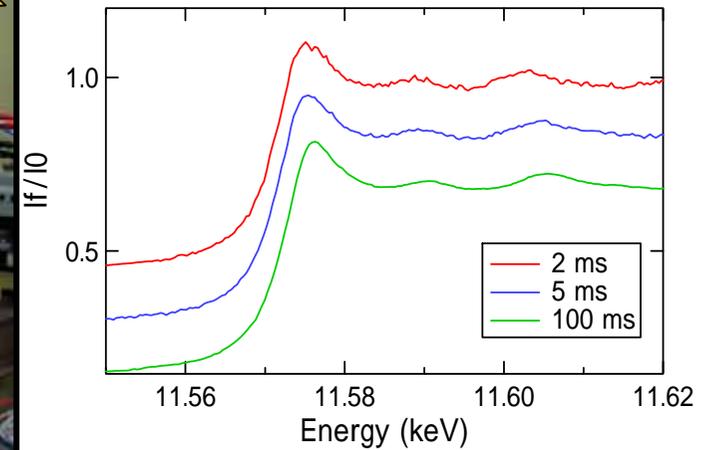
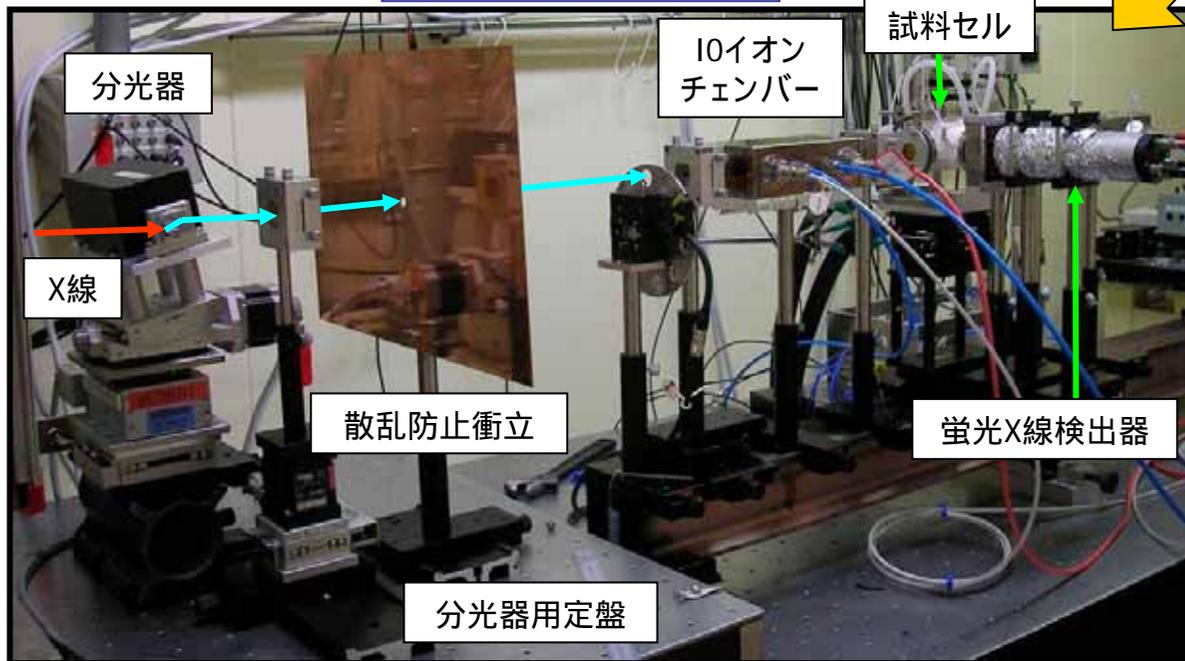
- アンジュレーターギャップ固定で計測
最大計測エネルギーにギャップを設定



高速クイックXAFS計測法



XAFS計測装置類



■ Pt L₃端 蛍光XANES
試料: Pt箔

QEXAFS法の応用

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Cr_2O_3 の水素還元

20ms毎

H. Bornebusch *et al.* *J. Synchrotron Rad.*, **6**, 209 (1999)

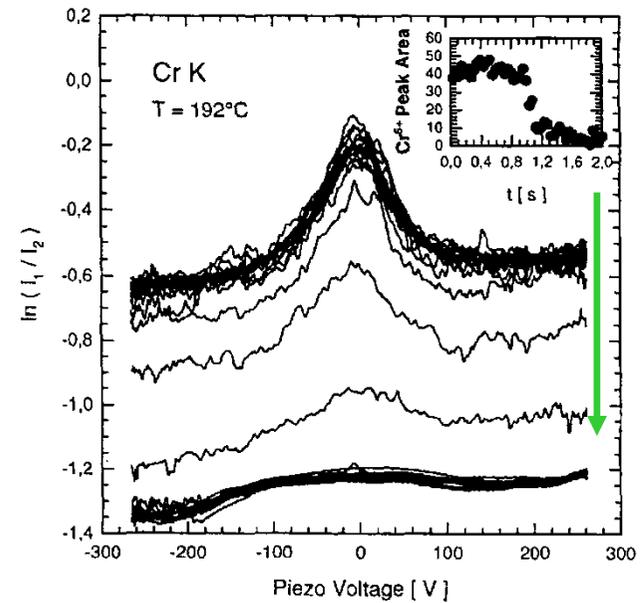
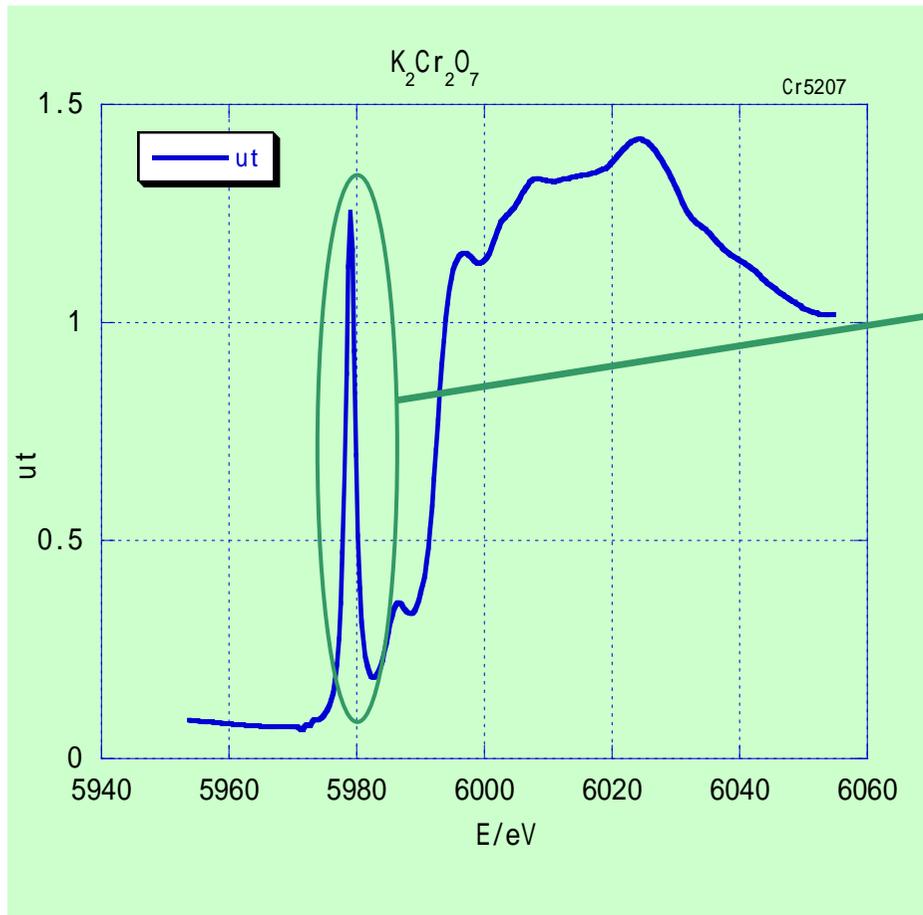


Figure 3

In situ reduction of $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in a gas flow of H_2 at $T \approx 192^\circ\text{C}$ measured in the vicinity of the Cr K-edge (20 ms/spectrum, 30 spectra are shown, 25 Hz modulation of the monochromator crystals, 200 kHz ADC sampling rate); the displayed voltage range corresponds to an energy range of about 20 eV. The rapid thermal decomposition of the Cr-compound can clearly be monitored as can be seen in the insert, where the integrated intensity of the Cr^{VI} pre-edge peak at about 5993 eV (0 V piezo voltage) is displayed as a function of time.

Dispersive XAFS (DXAFS)

[原理]入射X線の波長分散を角度分散に変え、位置敏感検出器で全領域を一度に測定
マルチチャンネル測定

機械的に動く部分が無いので
高速化が可能

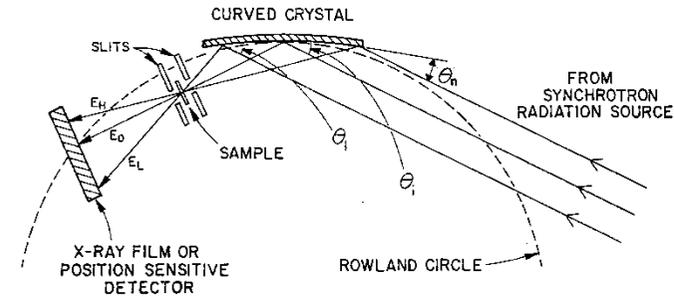
全領域同時測定なので単発
現象を追える

多様な検出法を適用困難

特殊な光学系が必要

試料の均質性に敏感

・ミリ秒オーダーの時間分解
サブnsも



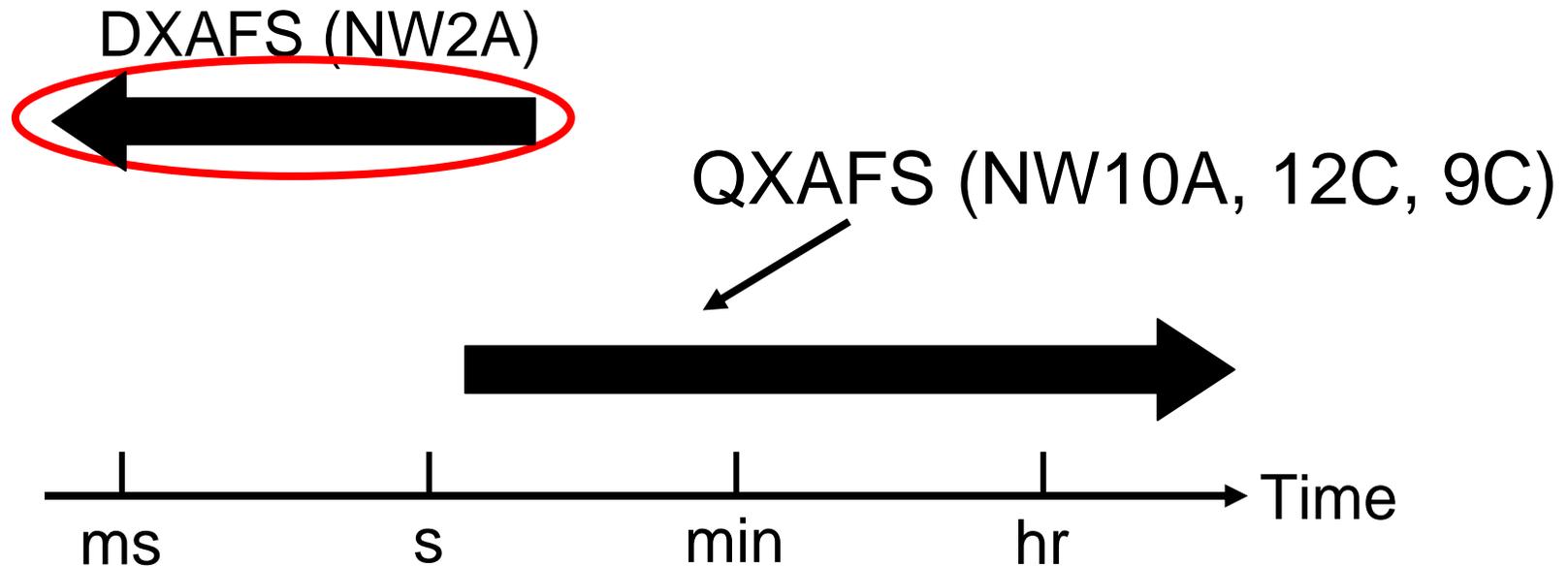
Geometrical arrangement of the dispersive X-ray absorption spectrometer. Refer to text for details. The glancing angle, θ_i , of the primary X-ray beam, varies continuously across the crystal surface (θ_i to θ_n) and results in different X-ray energies being reflected from different points on the crystal surface.

T. Matsushita and P. Phizackerley, *JJAP* **20**, 2223 (1981).

A.M. Flank, A. Fontaine, A. Jucha, M. Lemonnier and C. Williams, *J. Phys. (Paris)*, **43**, L315 (1982).

日本発の技術

時間分解XAFS @ PF



DXAFS

光学条件:

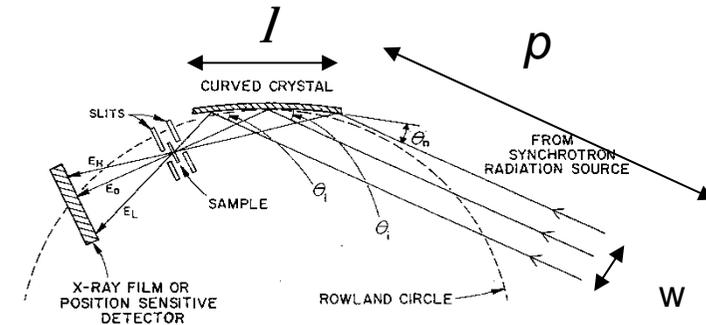
p : 光源 ~ 結晶

q : 結晶 ~ 集光点

R : 弯曲半径

θ : Bragg角

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{2}{R \sin \theta}$$



Geometrical arrangement of the dispersive X-ray absorption spectrometer. Refer to text for details. The glancing angle, θ_i , of the primary X-ray beam, varies continuously across the crystal surface (θ_1 to θ_n) and results in different X-ray energies being reflected from different points on the crystal surface.

カバーできるエネルギー範囲

l : 結晶の長さ

$$\Delta E = E \cot \theta \Delta \theta$$

$$= l E \cot \theta \left[\frac{1}{R} - \frac{\sin \theta}{p} \right]$$

$$p=30\text{m}, l=0.1\text{m}, \text{Si}(111)$$

$$\text{Cu K} \quad q=0.33\text{m}, \Delta E=1.3\text{keV}, w=2.2\text{cm}$$

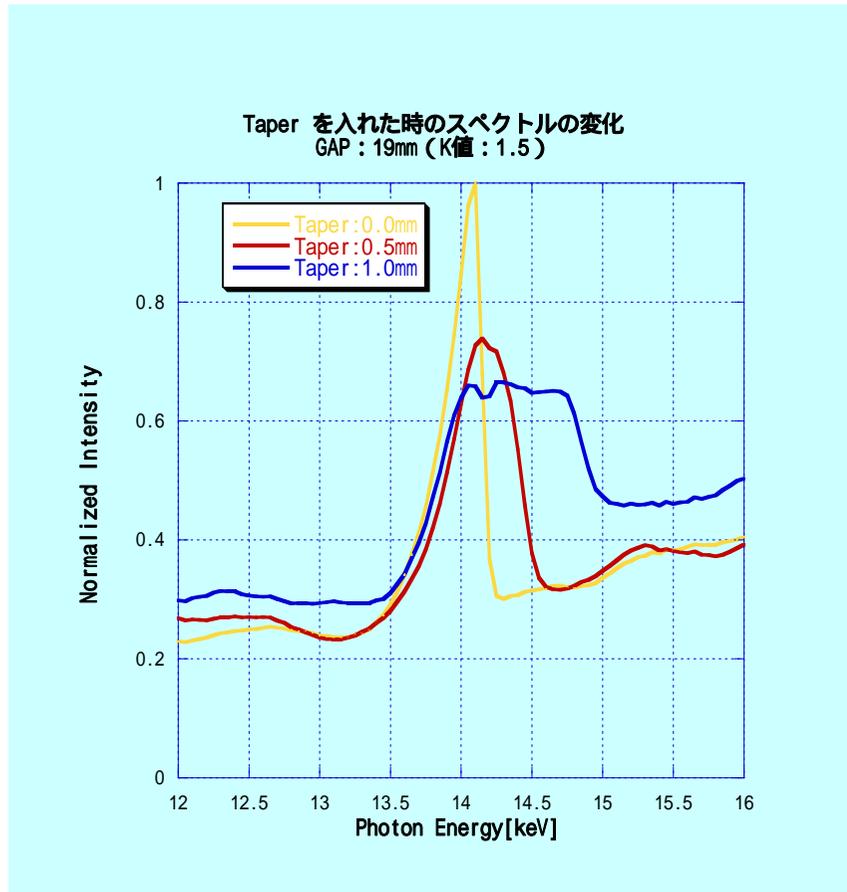
$$\text{Br K} \quad q=0.22\text{m}, \Delta E=2.9\text{keV}, w=1.5\text{cm}$$

エネルギー幅、サイズの広いビームが必要
偏光電磁石、Multi-Pole Wiggler

入射ビーム幅 $w = l \sin \theta$

NW2Aで得られるビーム幅は約1cm

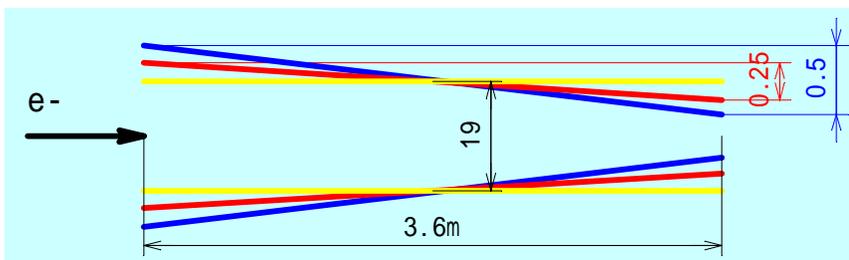
NW2Aの光源: Tapered undulator



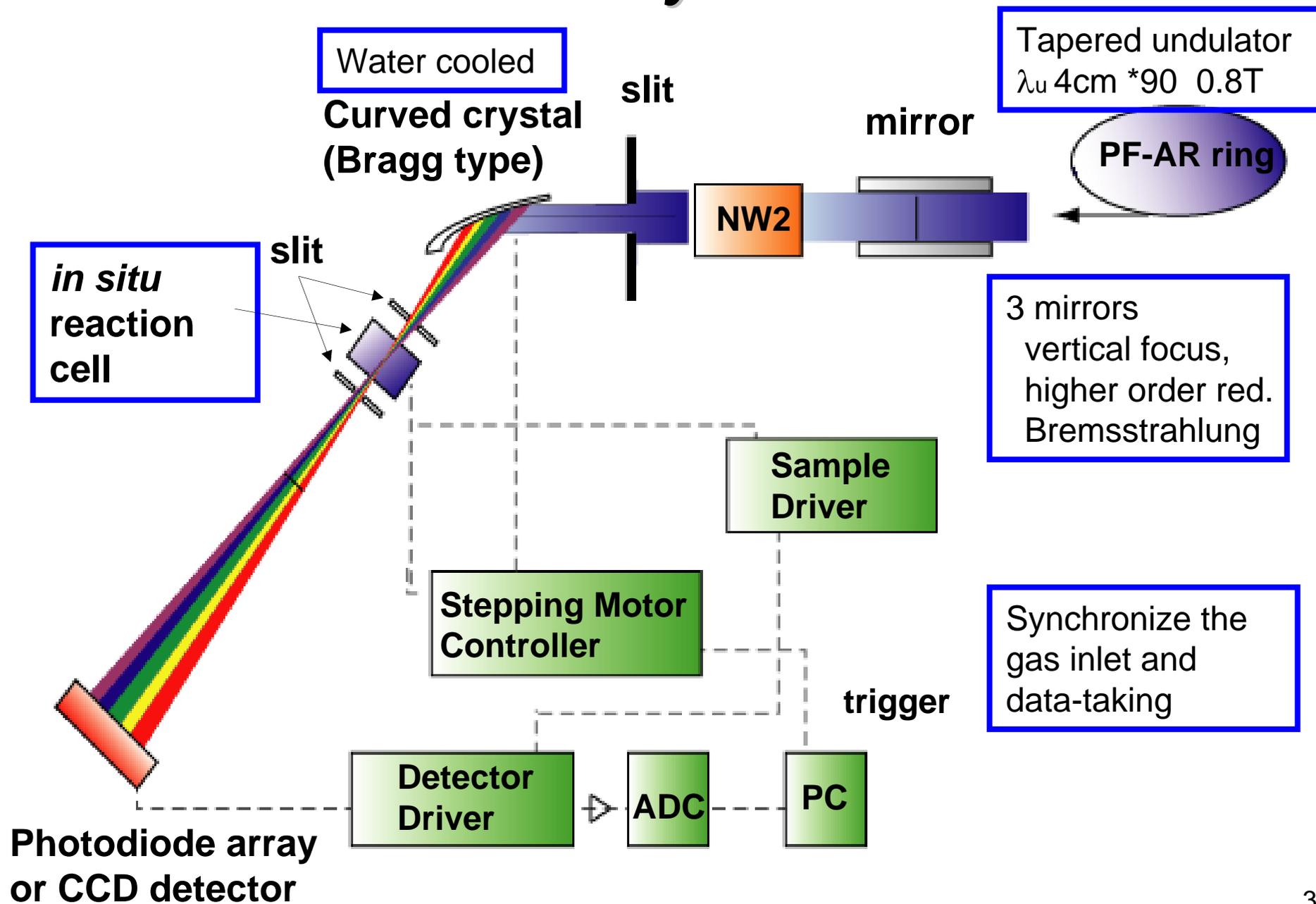
エネルギー幅を広げるため、テーパを付けられるアンジュレーター

$$u = 4\text{cm}, N = 90 \text{ periods}$$

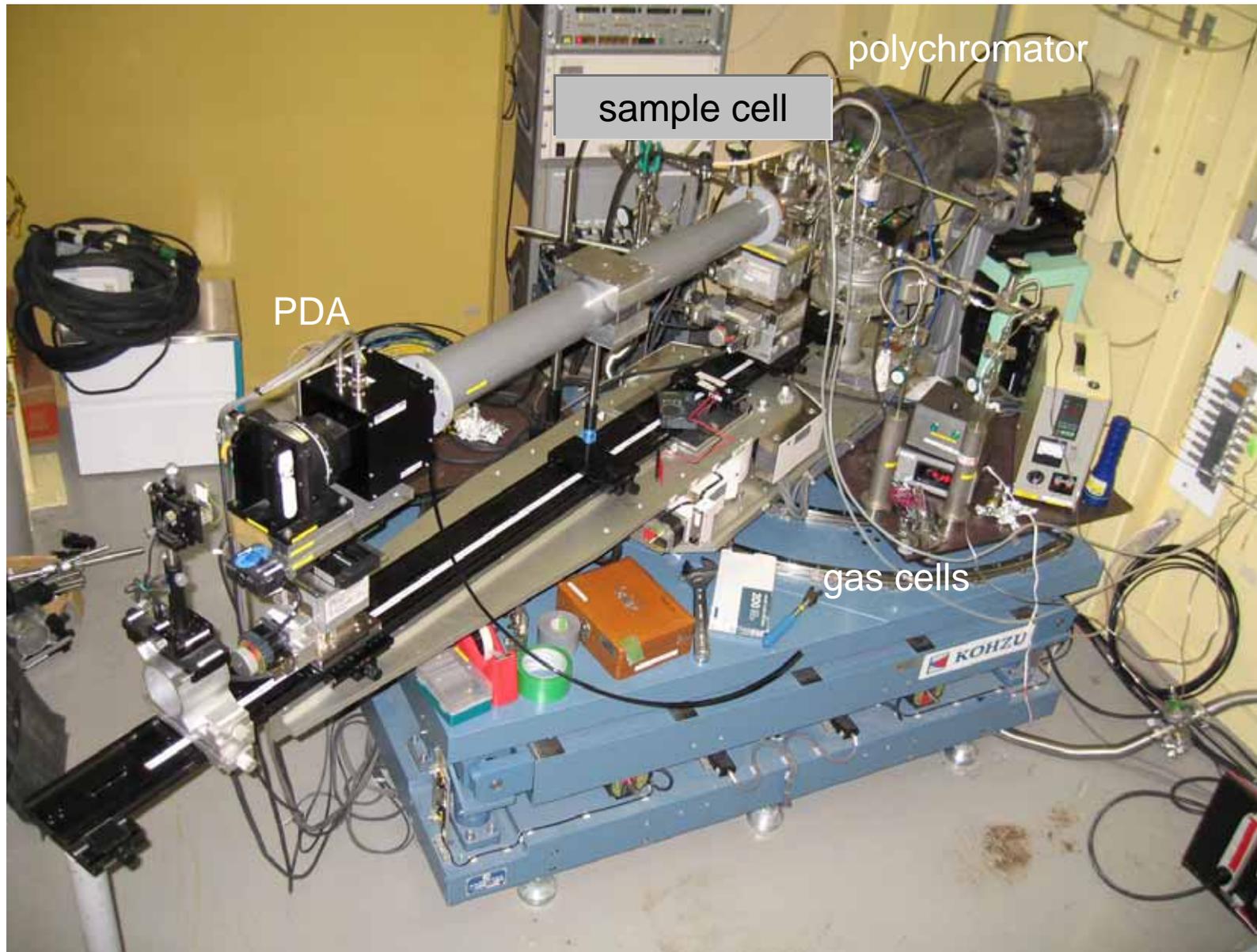
high emittance光源の御利益



beamline and DXAFS system: NW2A



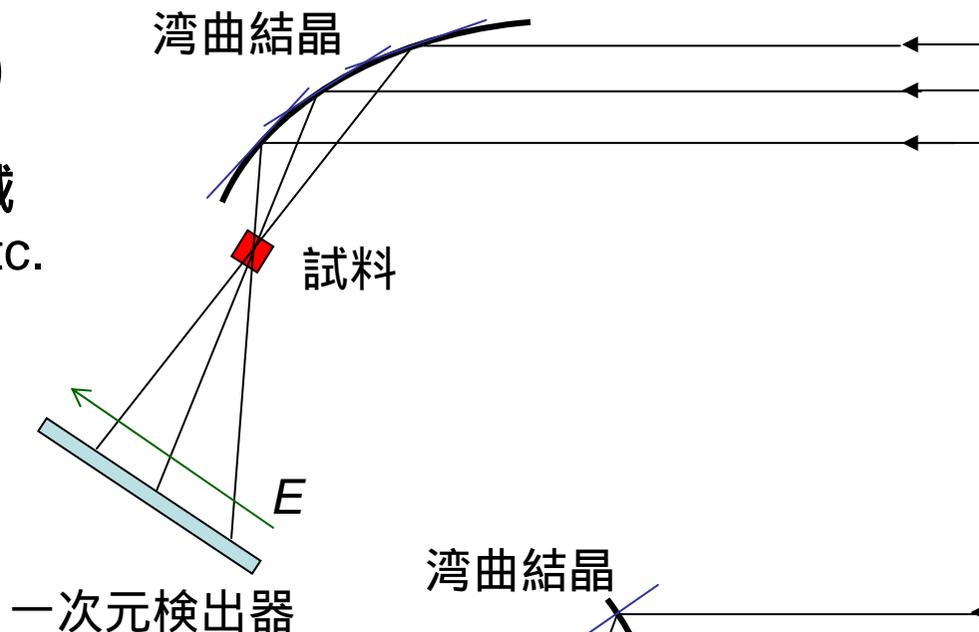
DXAFS equipment: NW2A



DXAFS system

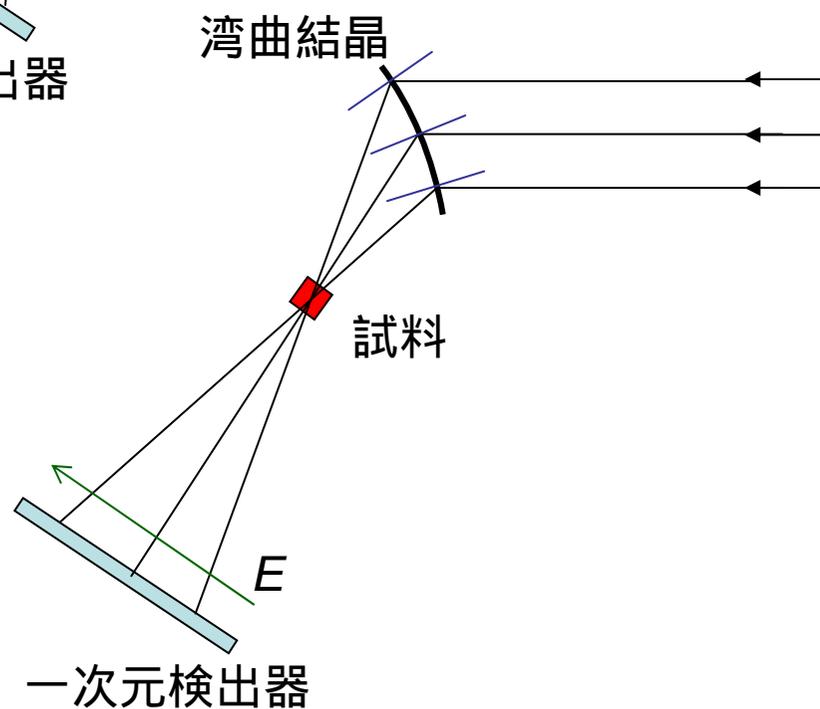
Bragg配置 (反射分光)

低エネルギー領域
Si(111), Si(311) etc.



Laue配置 (透過分光)

高エネルギー領域
Si(311), Si(511) etc.

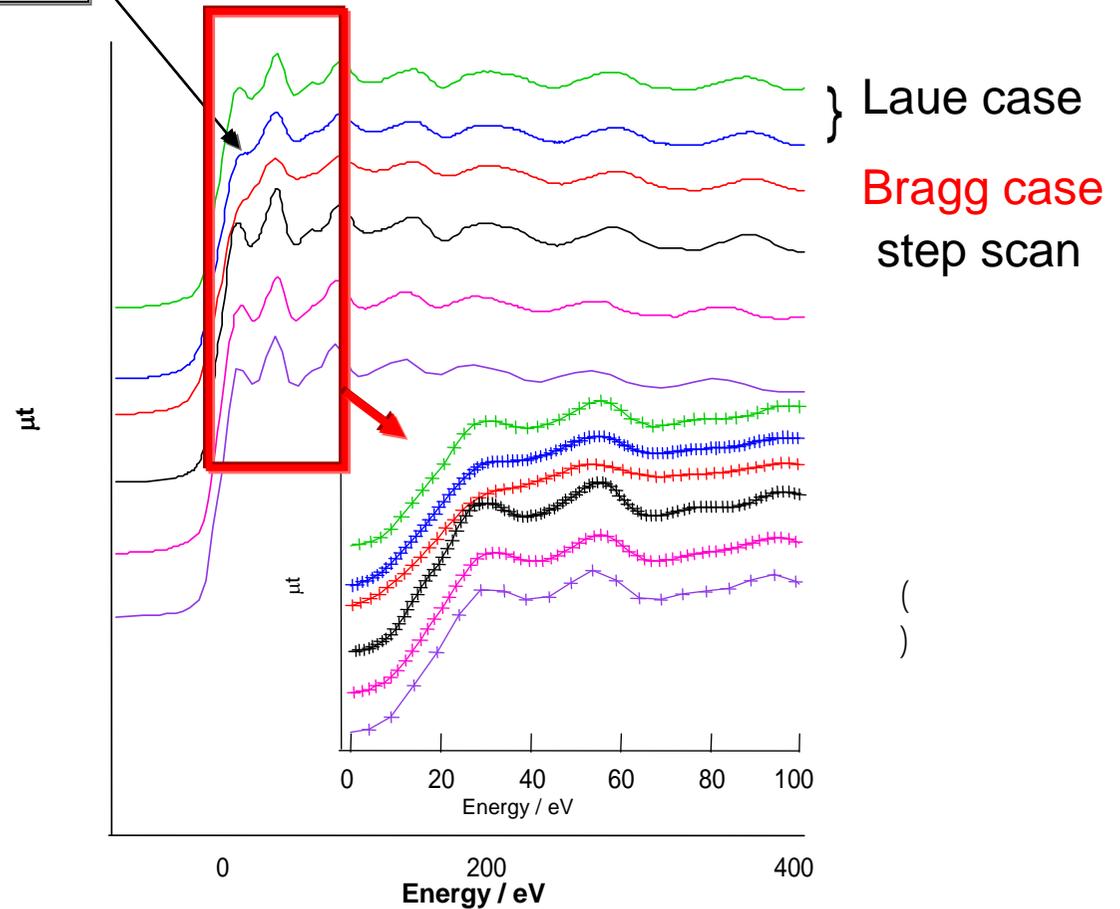


Bragg case & Laue case

検出器によるもの

Si(311) Rh 23.2keV

- a): DXAFS*, Laue, 検出器:PDA(ヌードS3901-512N, 2.4 eV/ch)
- b): DXAFS*, Laue, 検出器:PDA(S3904-1024F/CsI, 1.1 eV/ch)
- c): DXAFS*, Bragg, 検出器:PDA(S3904-1024F/CsI, 1.1 eV/ch)
- *:DXAFS測定,NW2, 縦集光ミラー2.0mrad, 白色スリット: 6x0.8 mm, Gap:25 光源から湾曲結晶までの距離: 30 m 湾曲結晶:Si(311), 湾曲結晶から焦点までの距離:260mm(Bragg), 480mm(Laue) 湾曲結晶からPDAまでの距離: 21500mm R:3000mm(Bragg), R:900(Laue) Rh-k edge (23.2 keV) $\Delta E = 1844\text{eV}$
- d): Conventional XAFS(BL-10B), Bragg, Rh -k edge
- e): DXAFS(Spring-8), 検出器:CCD(1.6 eV/ch) 湾曲結晶:Si(422), 光源から湾曲結晶までの距離: 48m 湾曲結晶から焦点までの距離:500mm 湾曲結晶からPDAまでの距離1140mm R:1000mm Pd-k edge (24.3 keV) $\Delta E=1056\text{ eV}$
- f): Conventional XAFS (BL-10B), Bragg, Pd k edge



検出系

X線強度は高いので、

- × パルス計数型検出器
電荷蓄積型の検出器

X線を直接検出

PAD (XSTRIP)
高速読み出し回路の付いたフォトダイオード列
高速(μs)
× 高価

X線を光に変換して検出

蛍光体 + ファイバー/レンズ系 + CCD
二次元像を撮れる
× 読み出しが遅い
SPring-8, ESRF...

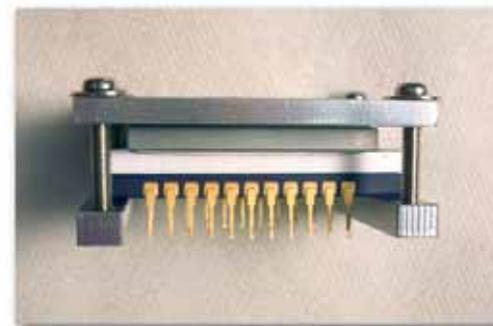
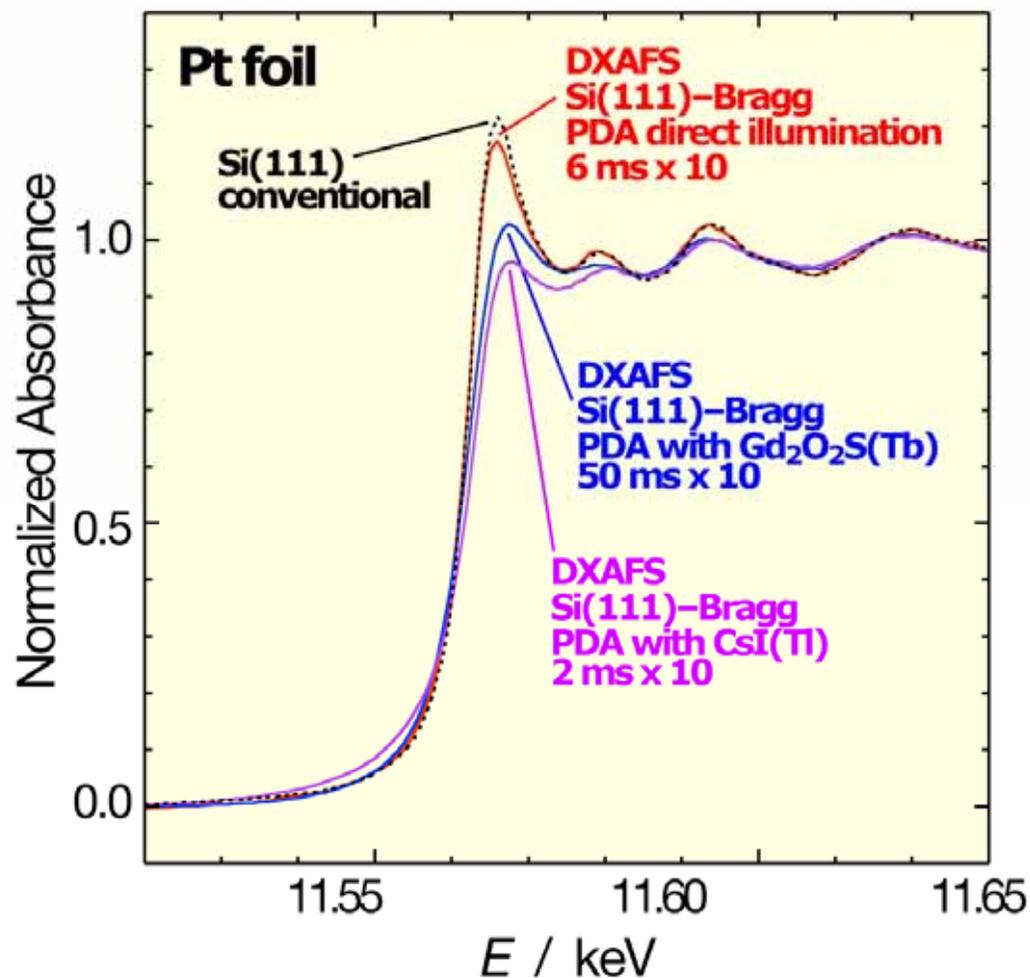
Photo Diode Array (25/50 μm × 2.5mm × 1024/512ch)

PDA直接検出、 蛍光体 + ファイバー + PDA

安価、読み出しが速い($\Delta t=2\text{ms}$)、大きな信号

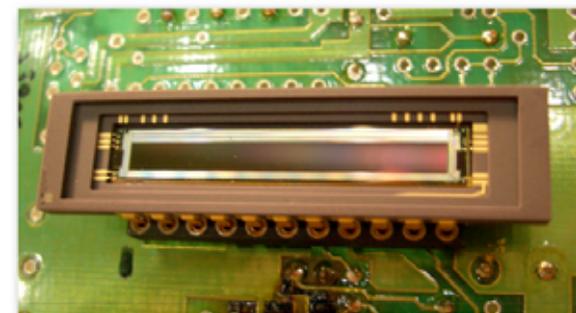
- × 一次元のみ

検出器によるスペクトルの差



蛍光体付PDA素子

蛍光体なしPDAでは
ほぼ十分なエネルギー
分解能が得られる



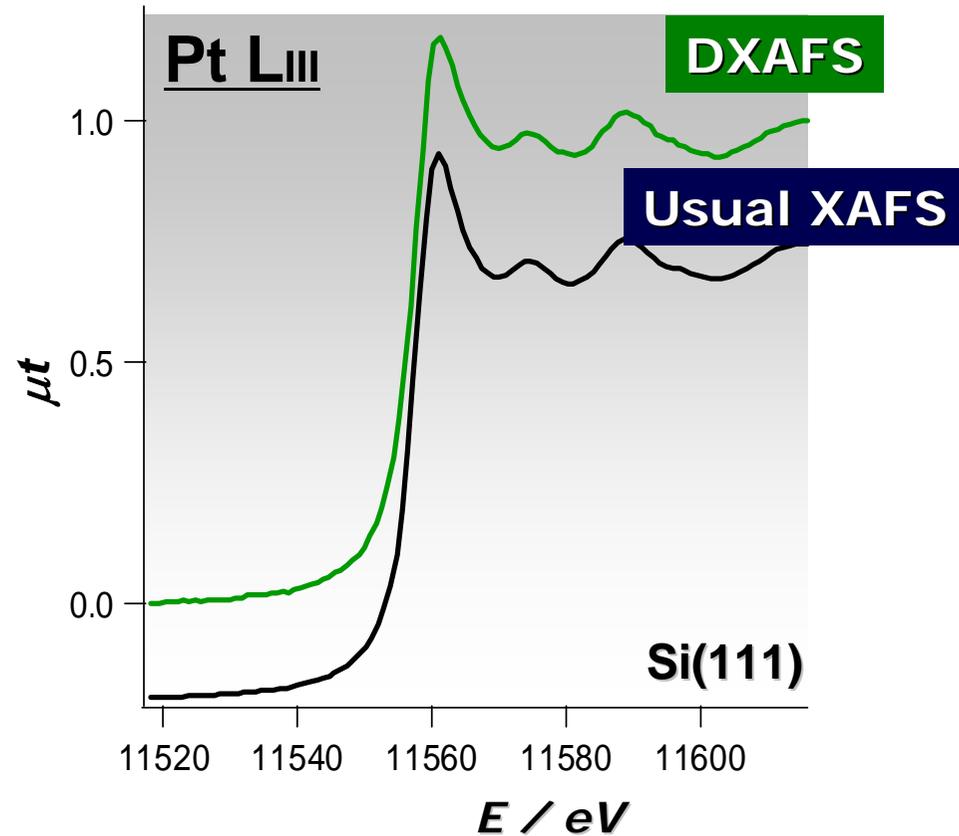
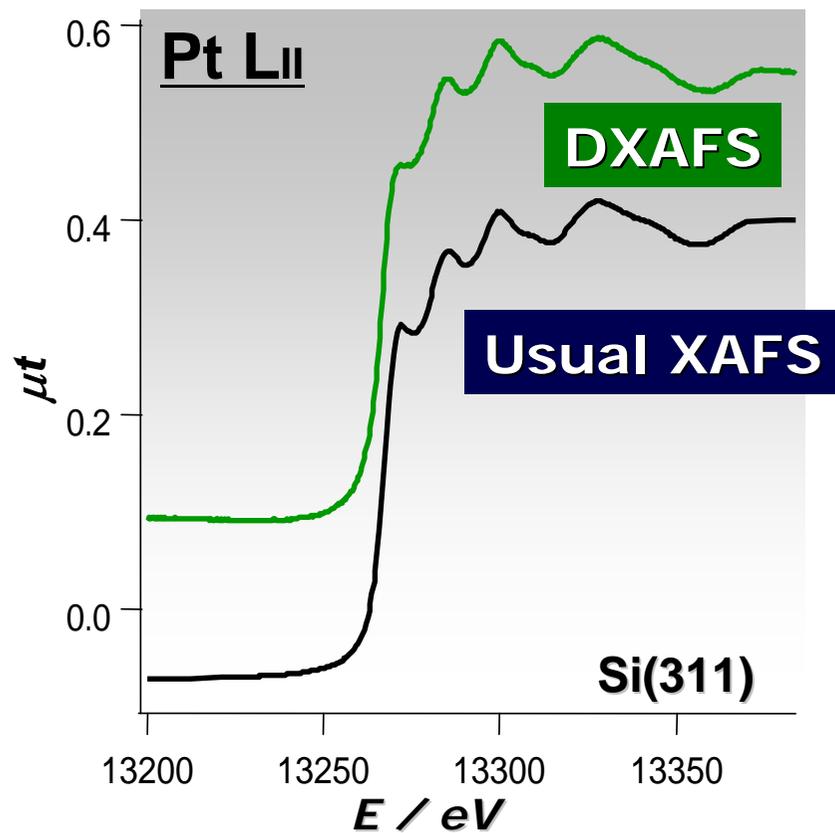
ヌード型PDA素子

蛍光体上での可視光散乱によってエネルギー分解能が低下

蛍光体 : Gd₂O₂S(Tb) 20 micron
CsI(Tl) 150 micron

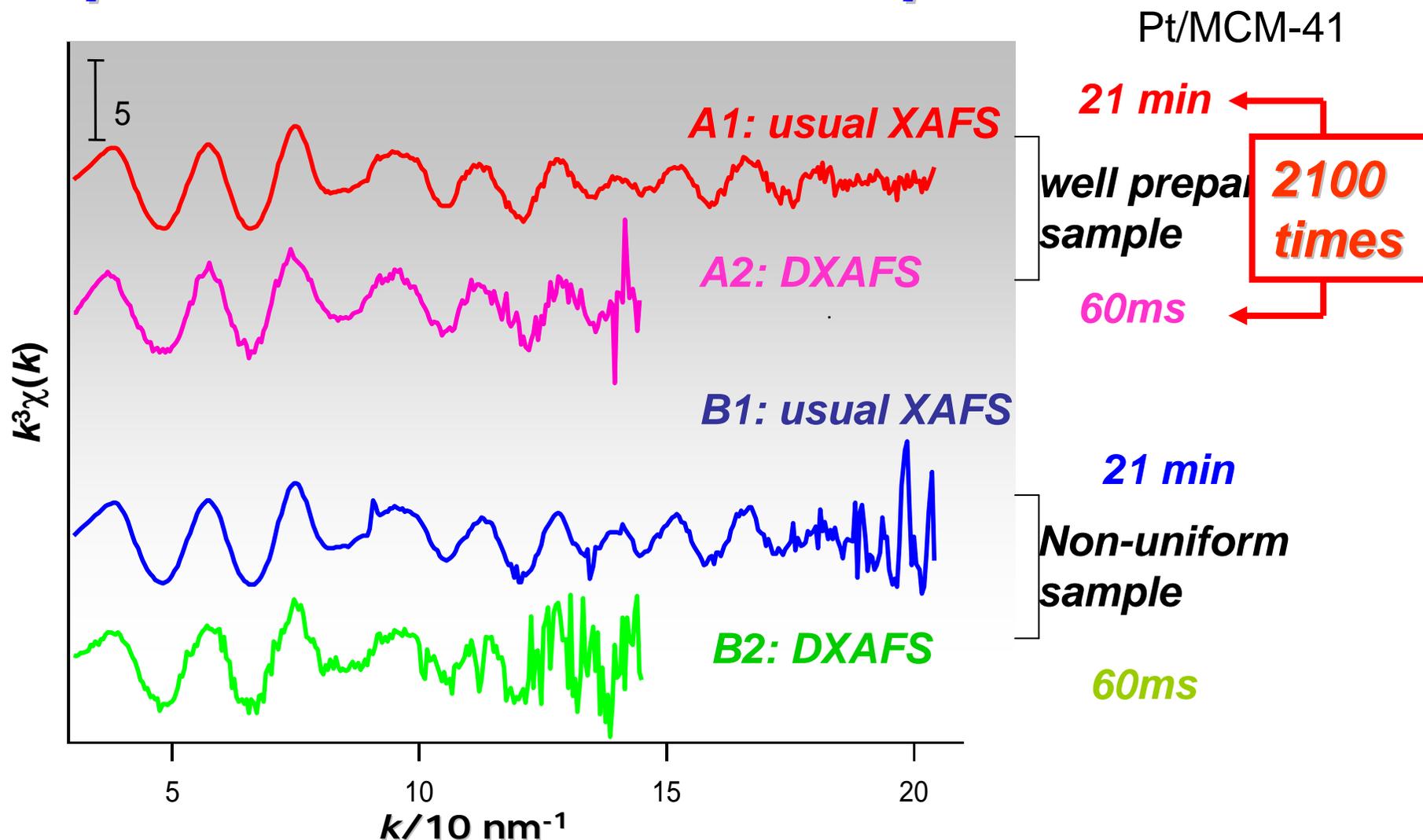
エネルギー分解能 vs 時間分解能
でPDAの使い分け

Energy resolution



DXAFS gives sufficient energy resolution

Dispersive and usual XAFS spectra



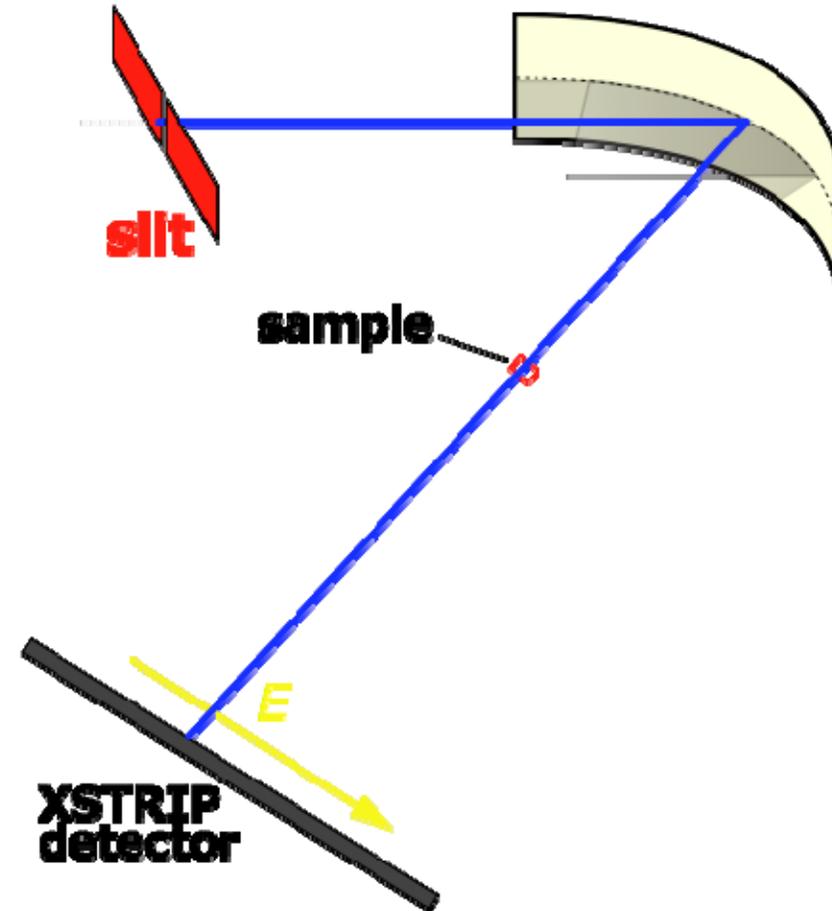
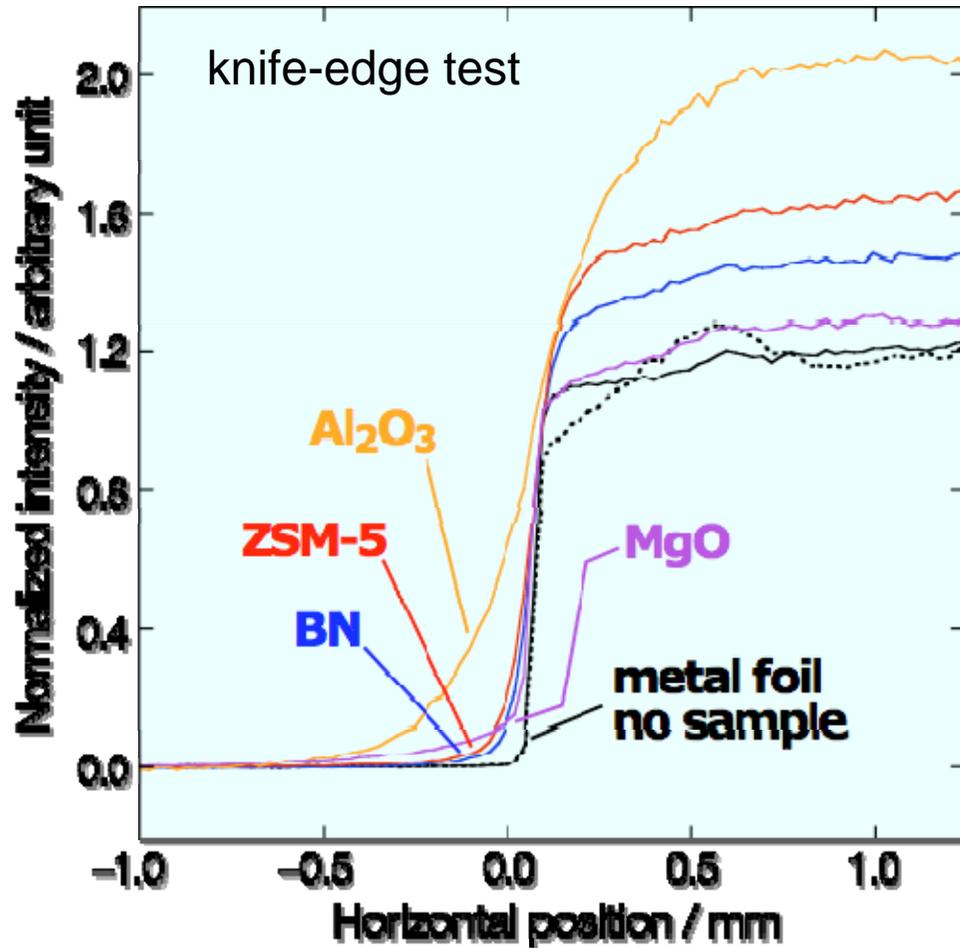
DXAFS requires highly uniform sample.

X-rays of different energies pass different sample position.

thickness effect like phenomenon

@ PF-AR NW2A

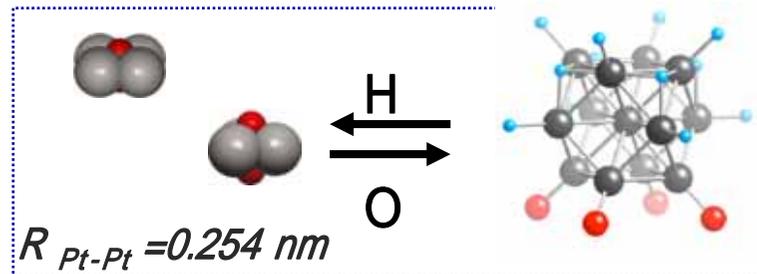
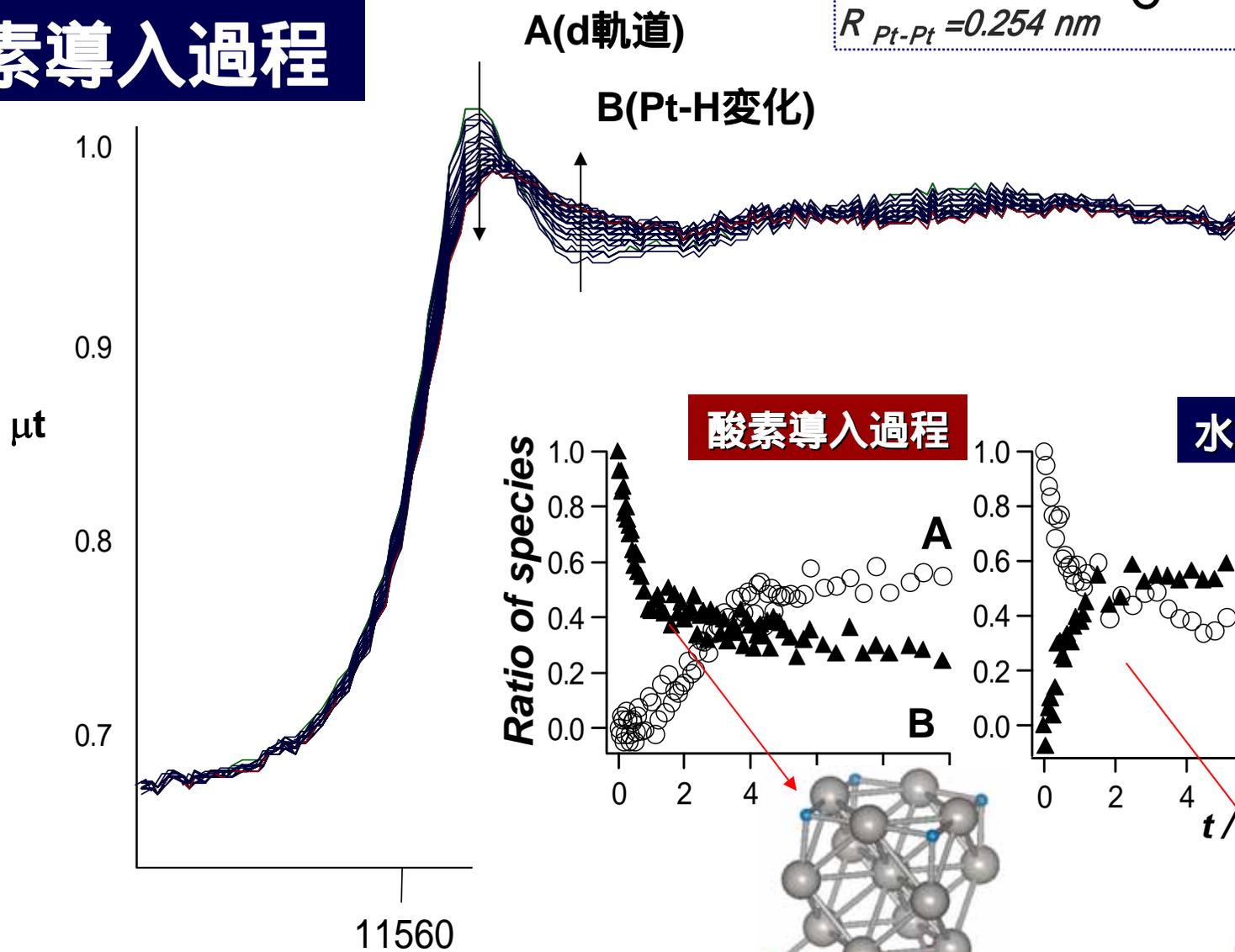
粉体試料に由来する散乱X線の影響



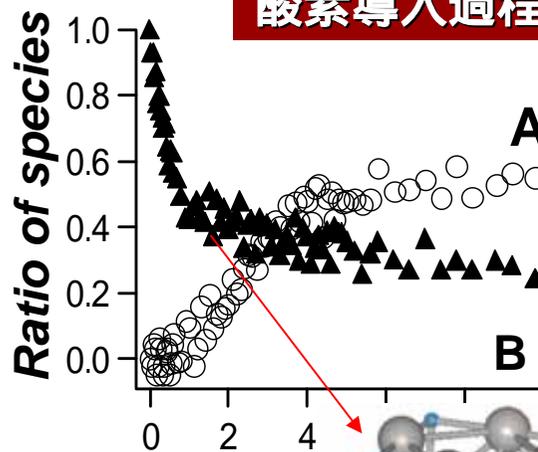
粉体試料(酸化物粉末)によるX線の散乱

DXAFS法による反応過程の追跡

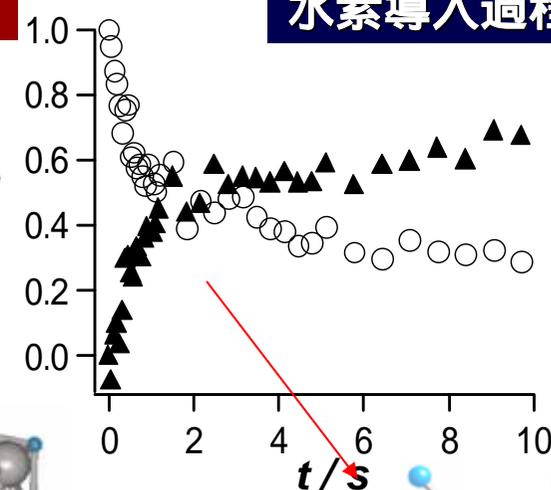
水素導入過程



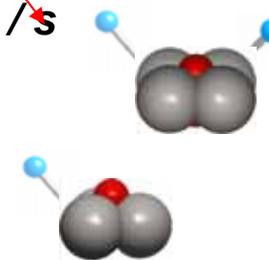
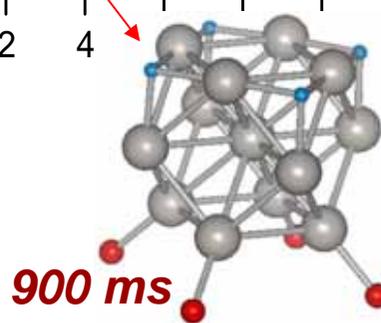
酸素導入過程



水素導入過程

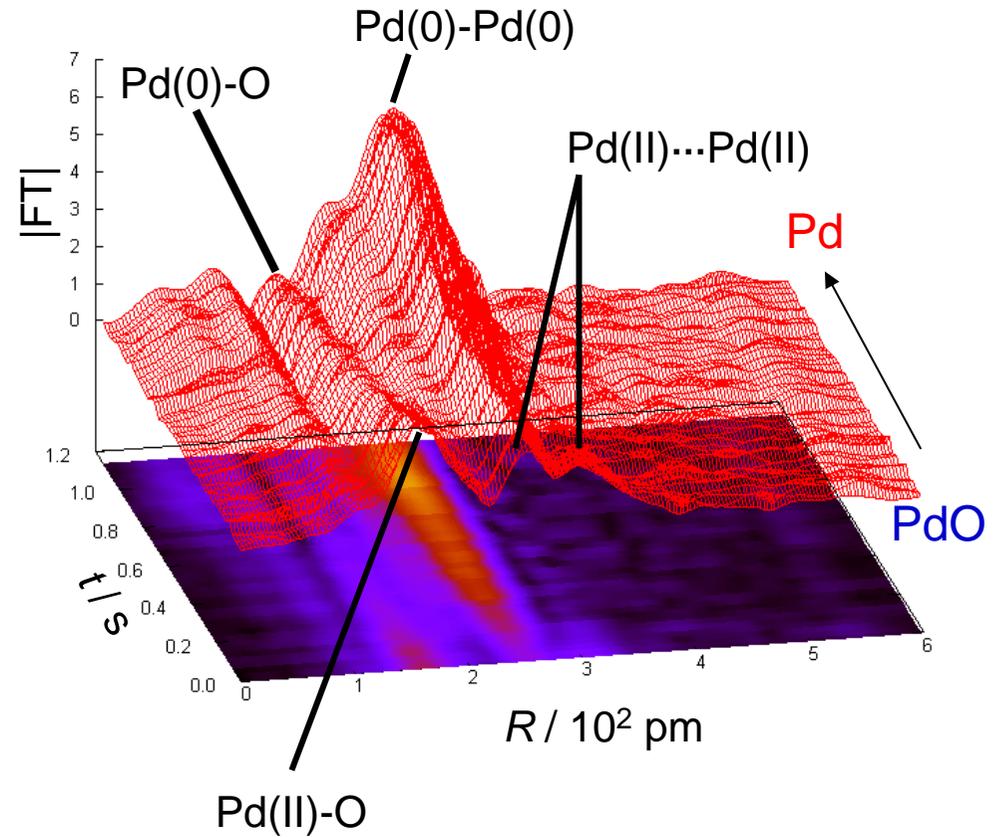
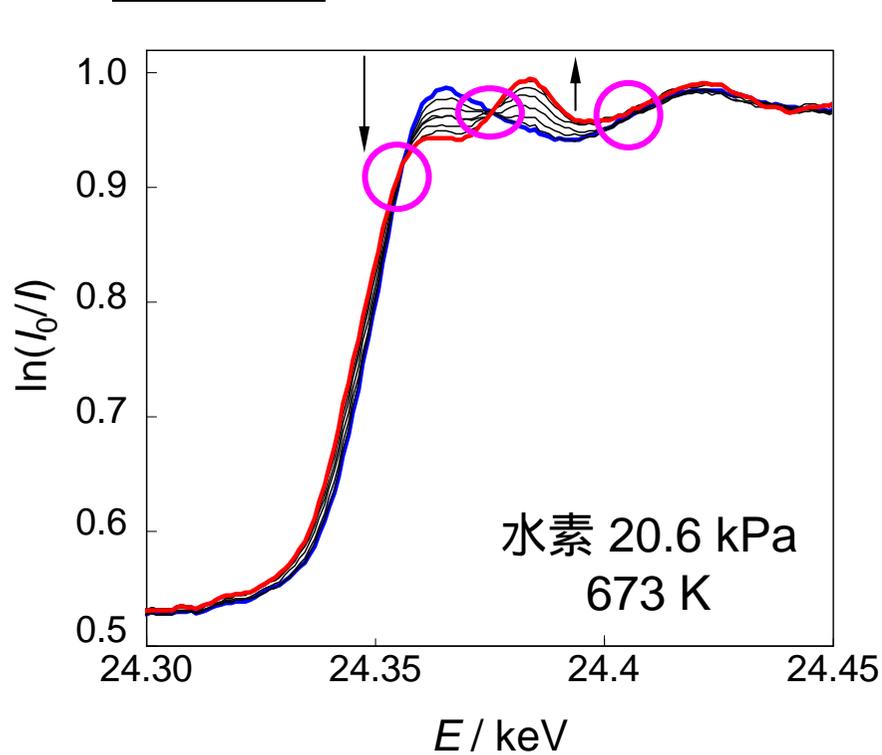


900 ms



DXAFSによるアルミナ担持パラジウムの還元反応

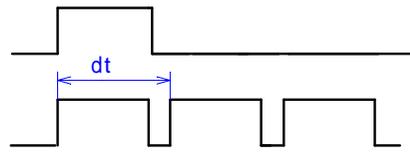
還元反応



アルミナに担持されたPdOの水素による還元反応過程10ミリ秒ごとに観察

通常の時分割XAFS (QXAFS, DXAFS)

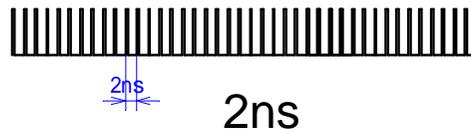
pump(刺激)



probe(観測)



SRパルス



SRパルス間隔 検出系の時間分解能
2ns ms ~ s

SRのパルス性を意識しない。

時間分解能は検出系で決まる。

通常の高速度時分割XAFS

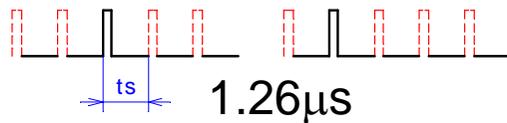
pump(刺激)



probe(観測)



SRパルス



SRパルス間隔 検出系の時間分解能

Single Bunch運転で、SRパルスを間引く

時間分解能はSRのパルス幅で決まる

NW2Aで実現する超高速時分割XAFS

pump(刺激)



probe(観測)



SRパルス



SRパルス間隔 > 検出系の時間分解能

時間分解能はSRのパルス幅で決まる

時間分解DXAFS装置の高度化 ナノ秒時間分解DXAFSへ



PF-AR
北棟 NW2A

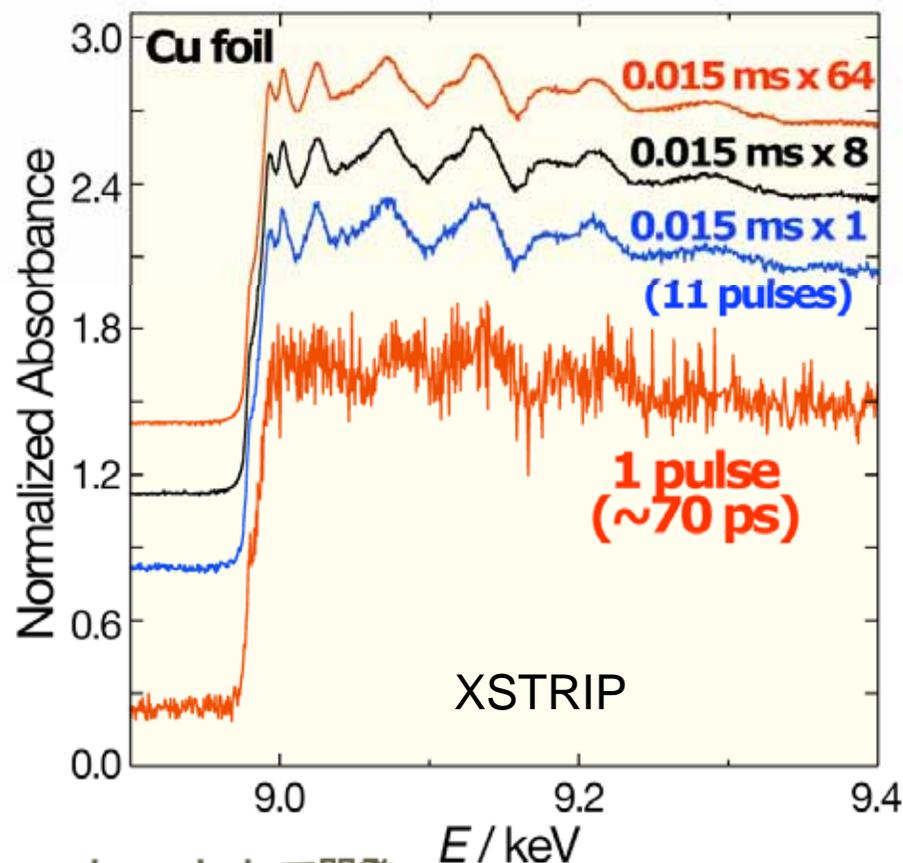


PDA検出器

PDA素子の読み出しが時間分解能を制限



Siマイクロストリップ検出器



Daresbury Lab.で開発
岩澤康裕教授（東大院理）と共同で導入

DXAFSとQXAFSの比較

DXAFS

機械的に動く部分が無いので高速化が可能

全領域同時測定なので単発現象を追える

多様な検出法を適用困難

特殊な光学系、検出系が必要

- ・秒オーダーの時間分解
サブnsも

Quick XAFS

通常のXAFS実験と基本的に同じ構成

種々の検出法(透過法、蛍光法、転換電子収量法等)可能

機械的な再現性が必要

XANESの微小な変化を

議論する時は要注意

測定時間 構造変化が必要

スペクトルの最初と最後で観測している時刻が異なる

- ・秒～分オーダーの時間分解
20msもある

DXAFSとQXAFSの比較

赤 青 へ変色した時

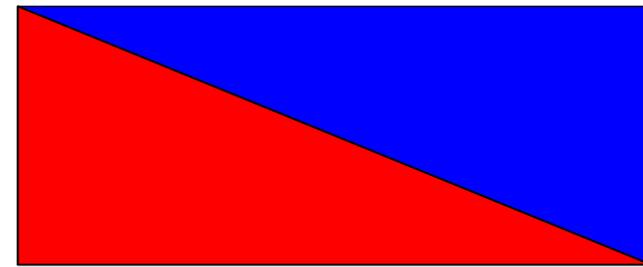
DXAFS



k

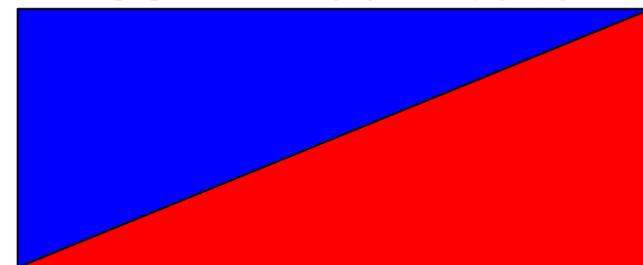
Quick XAFS

低E 高Eへ掃引



k

高E 低Eへ掃引



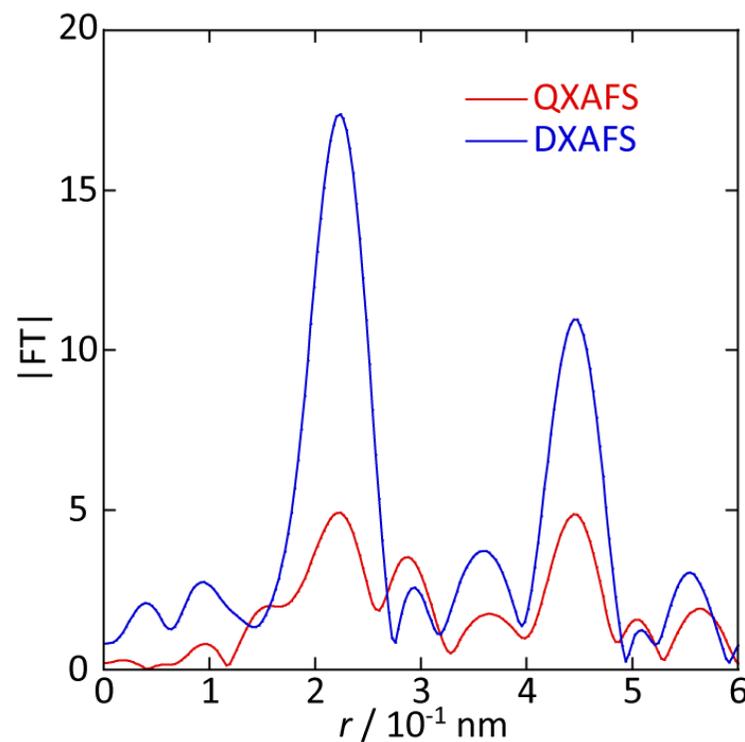
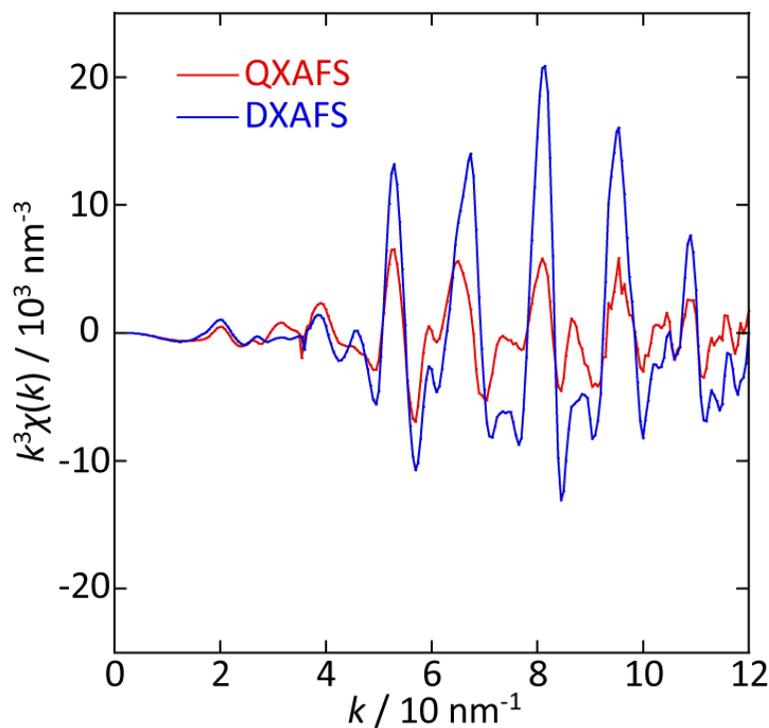
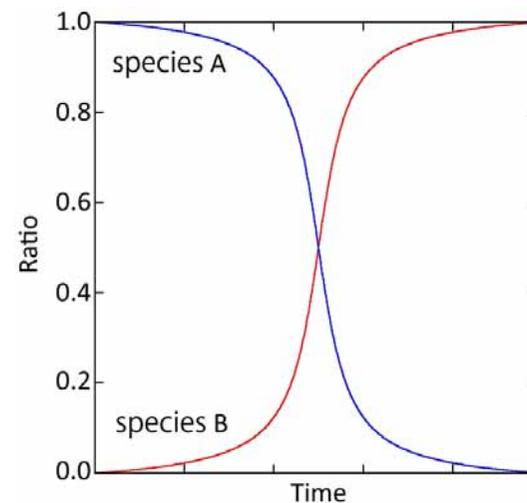
k

QXAFSでは1スペクトル測定時間より十分に遅い変化を見る必要がある。

QXAFSとDXAFSのスペクトルの違い

Fe(0) FeOの変化を1スペクトルで測定した場合のシミュレーション

DXAFS: 時間ごとに状態が異なる全スペクトルの平均。
QXAFS: エネルギー(時間)ごとに試料の状態が異なる吸光度のプロット。



QXAFS、DXAFS以外の時間分解XAFS実験法

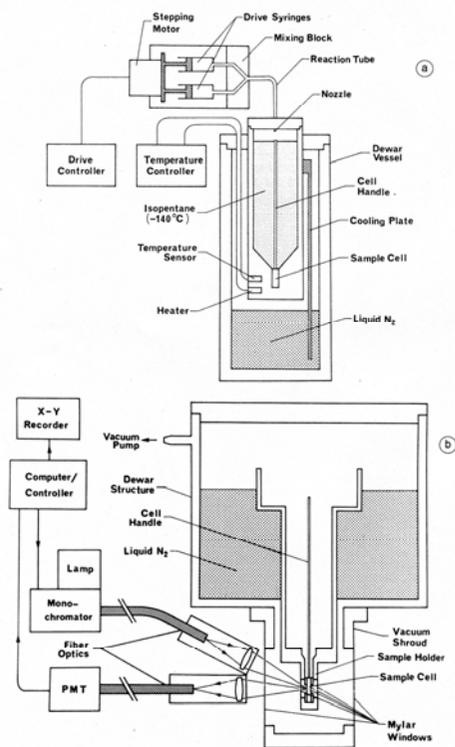
試料側での工夫

- ・ 急速凍結法
反応後一定時間で急速に凍結し、反応中間体を固定
- ・ フロー法
試料をフローしながら反応点からの距離で時間を制御

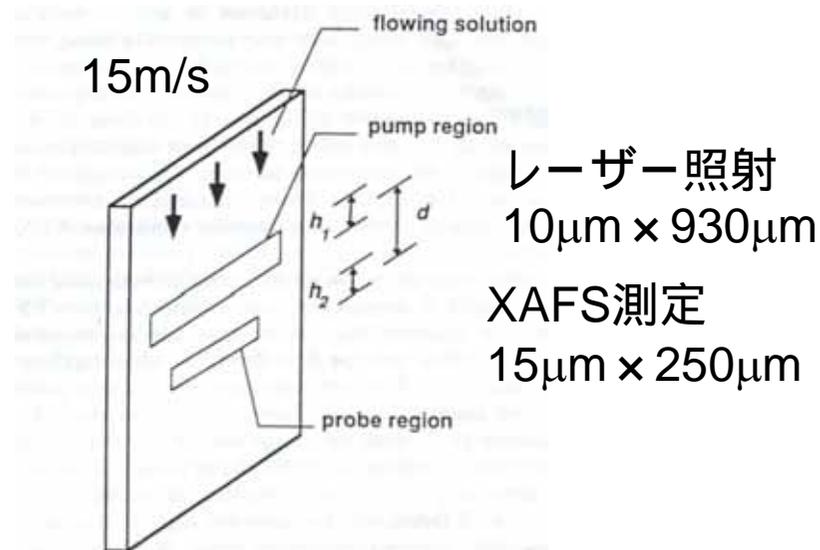
実験装置側での工夫

- ・ Quick XAFS
- ・ step-scan法
- ・ DXAFS法
- ・ レーザープラズマ光源の利用
- ・ 電子ビームを振る方法

- 急速凍結法
反応途中で急冷し、状態を保存し、通常の測定を行う方法。



- フロー法
流体との反応で、時間を反応点からの距離に置き換えて測定。



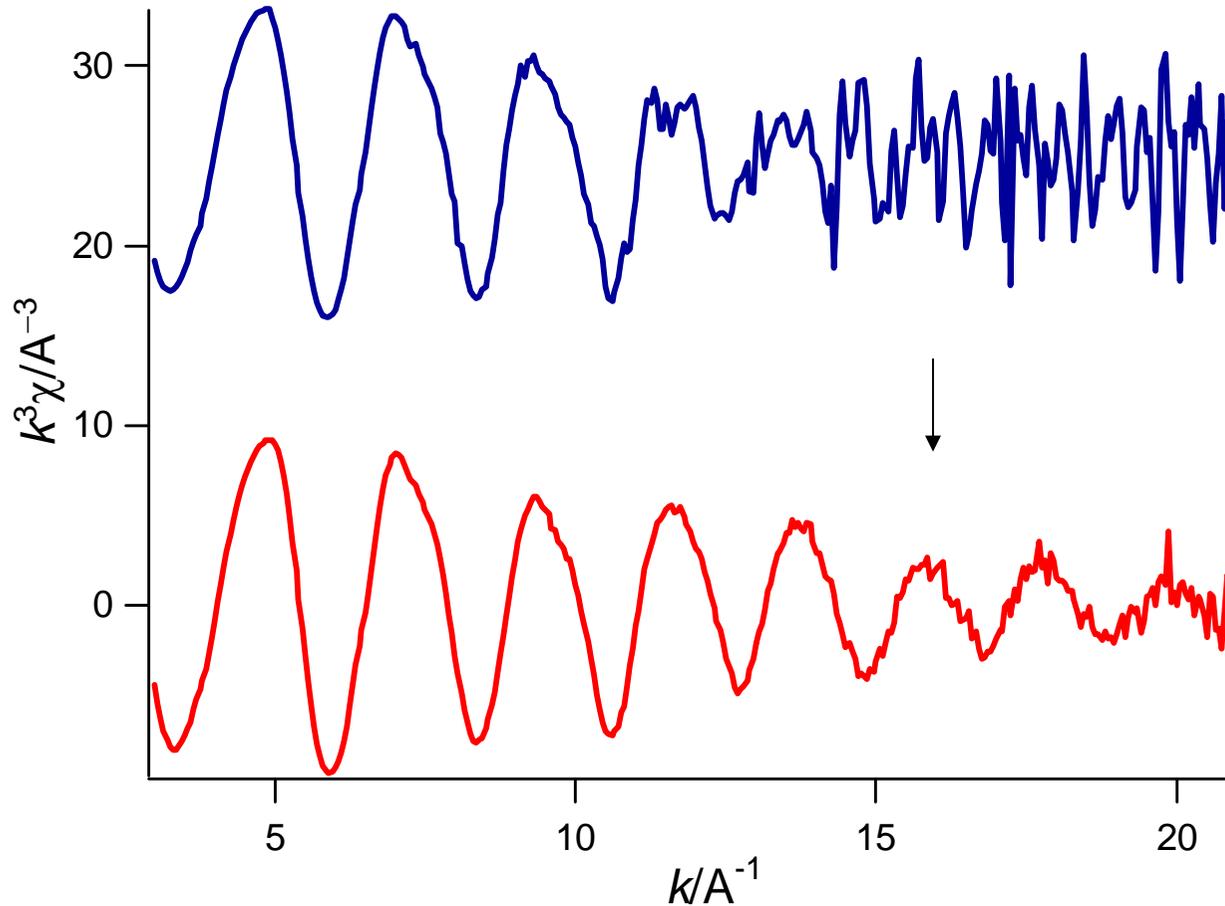
D. J. Thiel et al., Nature, 362 (1993) 40.

試料環境制御

- 試料調整
- 反応ガスの導入
- 試料セル (flow, batch)
- 排ガス処理

サンプル調整の重要性

BL-12Cで1点1秒の蓄積
Ge K吸収端



GeサンプルとBNを混ぜ、
メノウ乳鉢ですり潰し、
混合した後、油圧式プレ
スで成型した試料

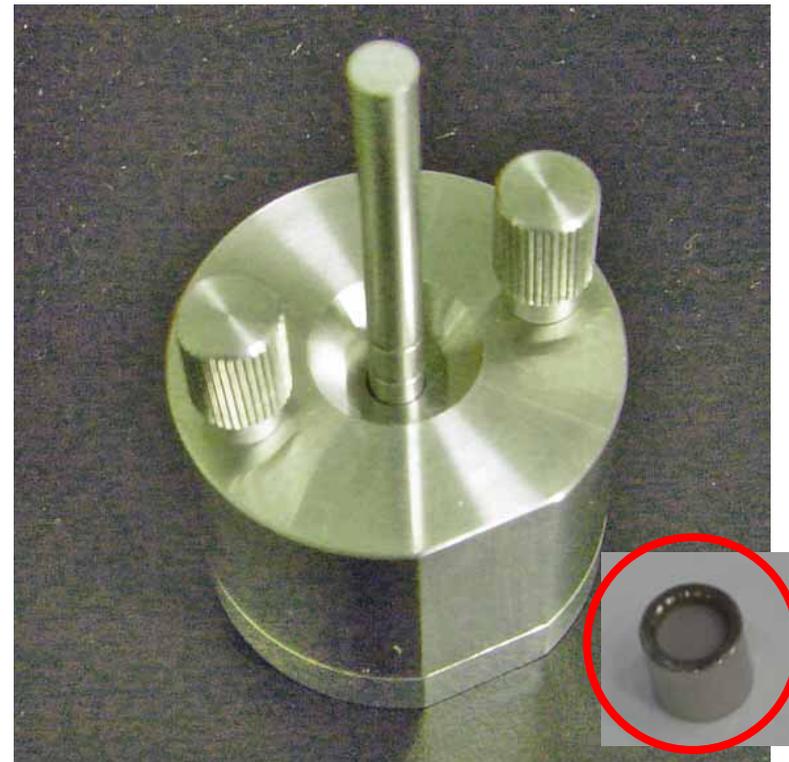
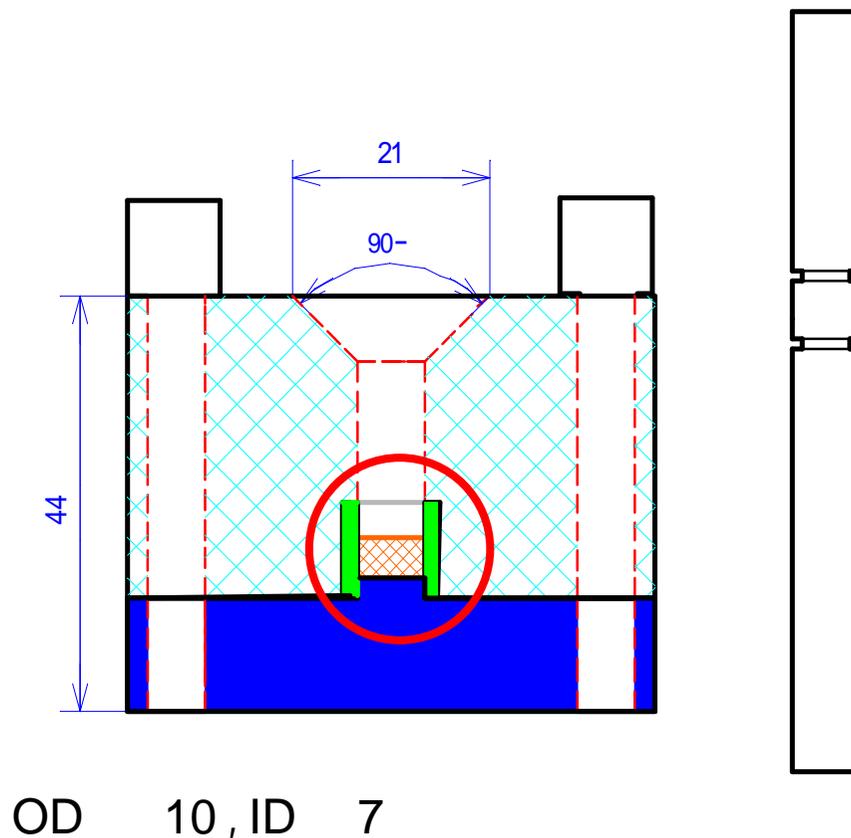
上記の試料をメノウ乳鉢
で20分すり潰し、手動加
圧のペレット成型器でデ
ィスク成型

このように同じ試料でも、試料調整へのちょっとした配慮でスペクトルの質が向上する場合がある。多くの場合、XAFSスペクトルの質は光子束ではなく、試料の均一性で決まる。

hand press for powdery samples

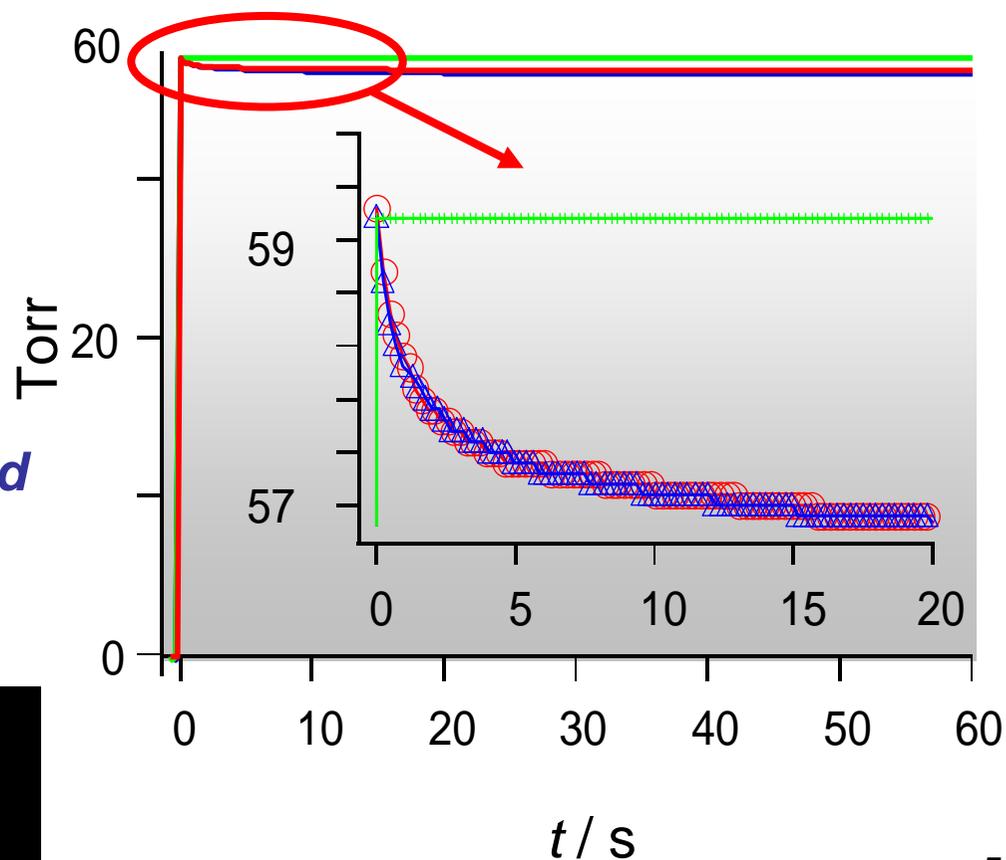
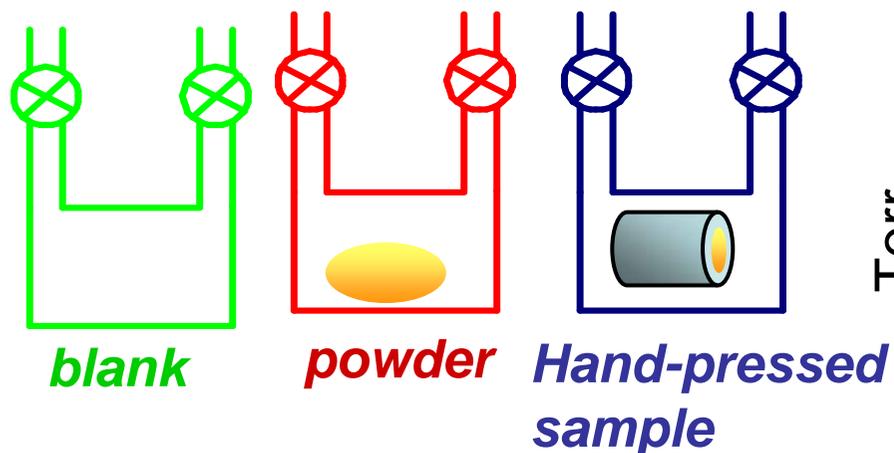
For solid-gas reactions, ex. catalytic reaction

- 1. keep enough gas diffusion into sample*
- 2. high degree of sample homogeneity*
- 3. high temperature, ex. 1000 K*
- 4. support pellet with tube*



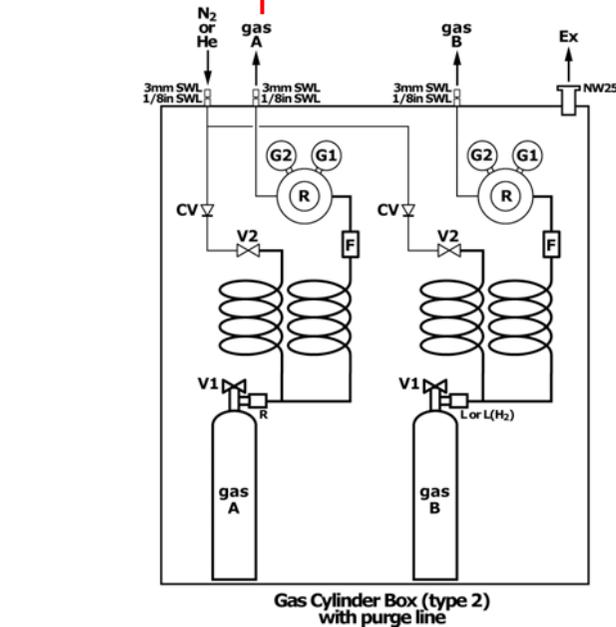
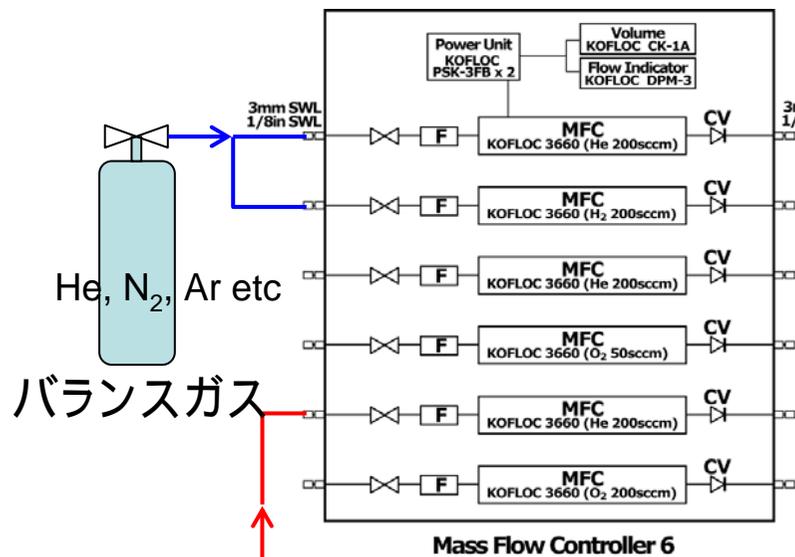
gas diffusion into pellet

Chemisorption measurements in a glass cell.
 H_2 adsorption isotherm at 298 K



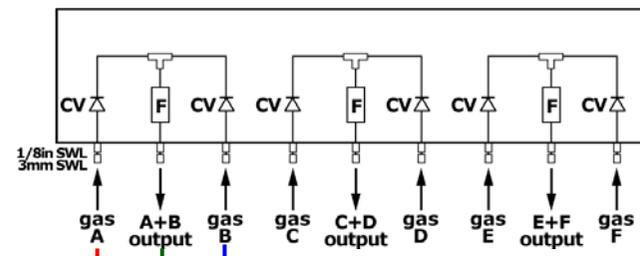
no difference between powder and hand-pressed samples.

流量制御



パーライン付ボンベボックス

Gas Mixing Unit (type 1)



ガス混合

試料セル

排ガス処理装置

アフターバーナー

水素発生装置から得られる水素と空気
によって処理ガスを燃やすことにより
無害化。最大流量200 ml/min

小型

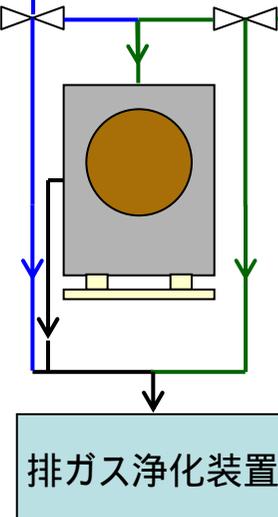
- × 火が消える可能性がある。
- × 200 ml/min以上流せない。

触媒燃焼器

白金触媒が搭載されており、触媒
反応により処理ガスを無害化
最大2 L/minまで流せる。

安定。

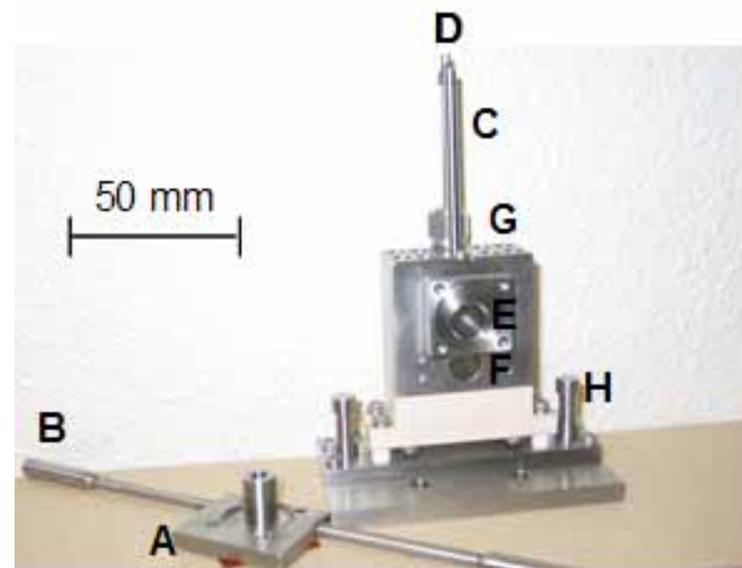
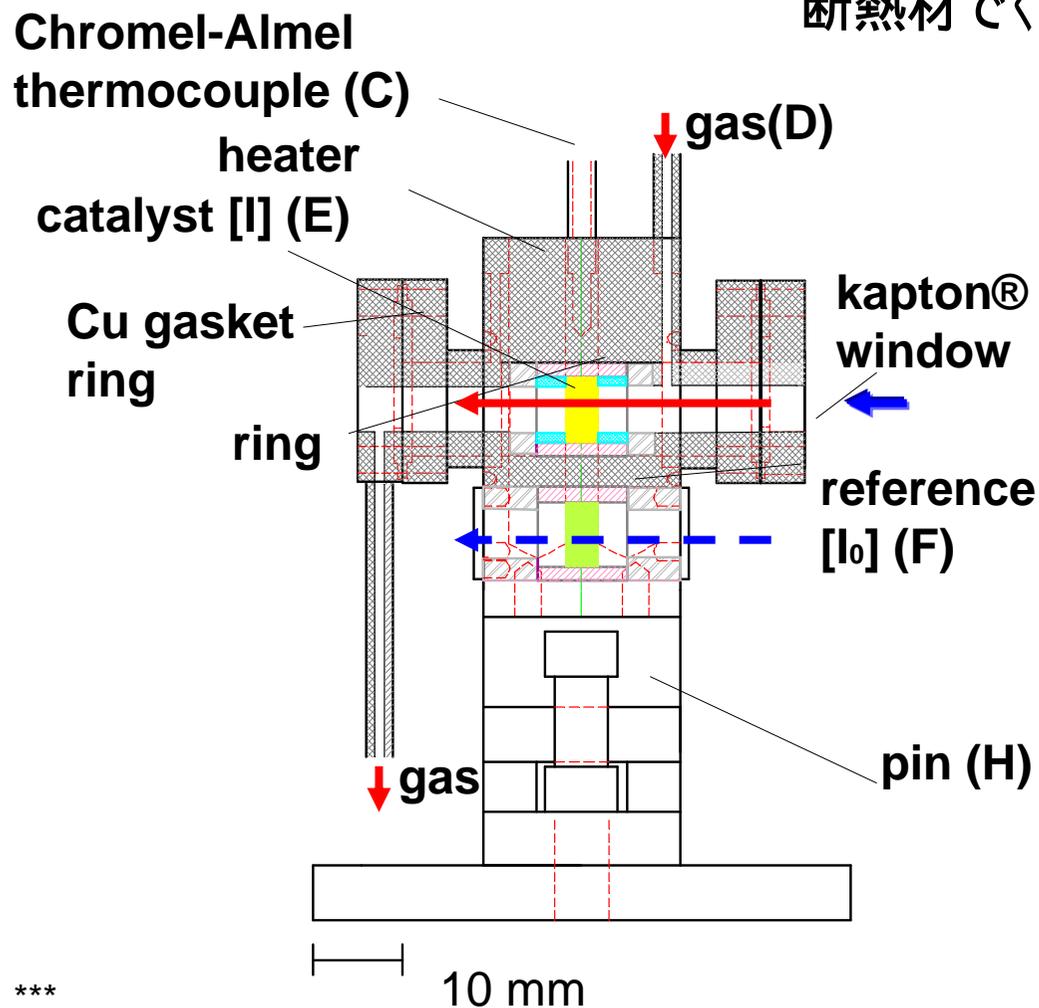
- × 装置が大型。



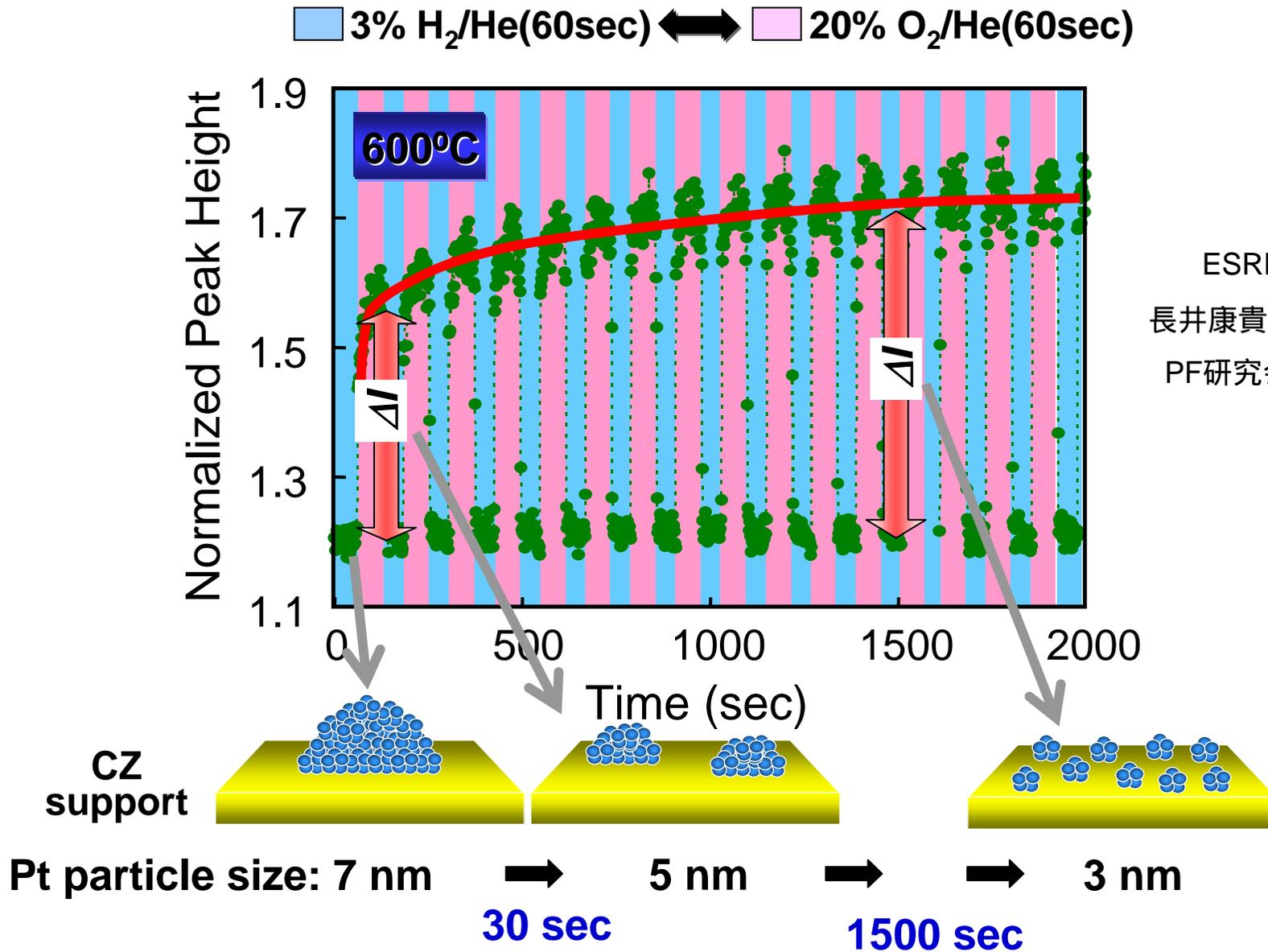
XAFS実験用Flow型反応セル



- 過渡応答の測定 小さなcell volume
dead volume < 1mL
- ガスは試料を透過する構造
- 断熱に配慮し、小電力 (<400W) で1000^o断熱材でくるむ



Pt 再分散挙動のin-situ実時間観測



Batch型 XAFSセル



ある程度の容積を確保
(所定の圧力下で反応を進行させるため
に十分なモル数のガスが必要)

→ 200 mL

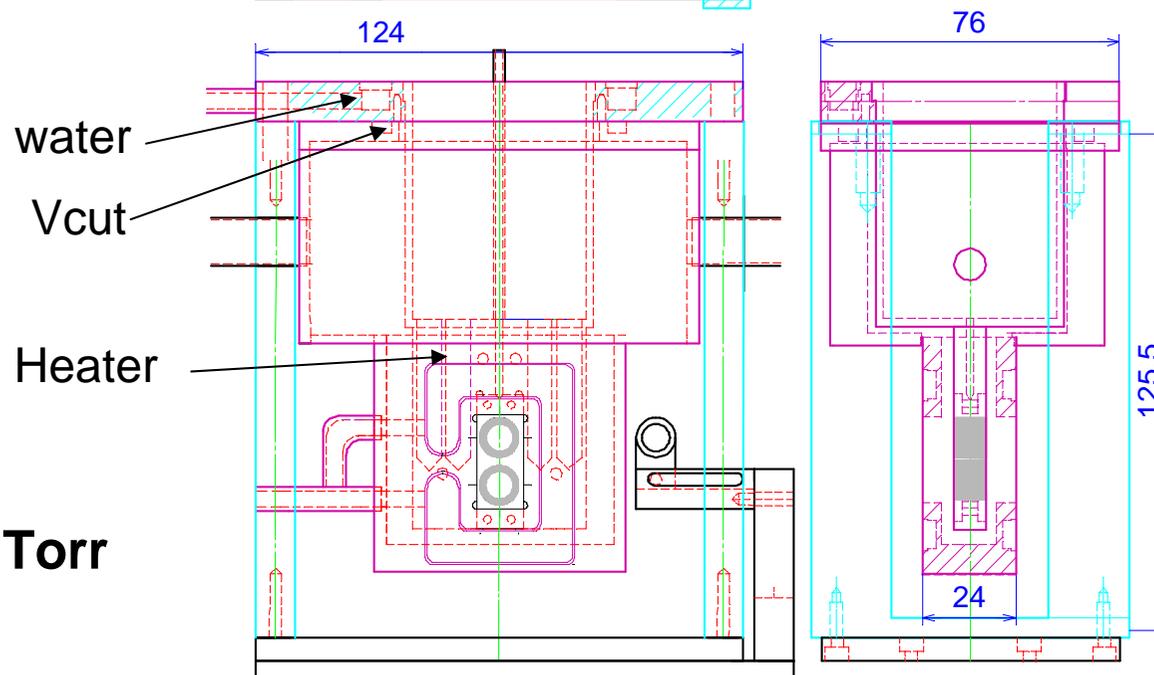
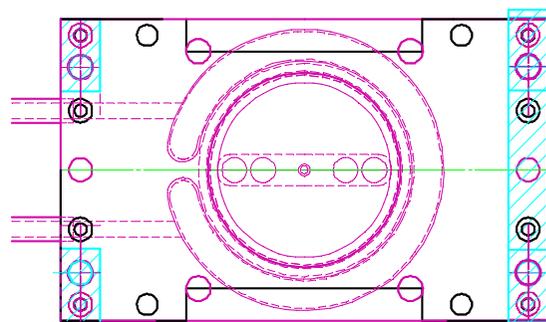
窓間距離を小さく

→ 24 mm

ヒーター部と冷却部を
出来るだけ離す

→ 60 mm

V cutを設け
接触を小さく



T = R.T.~800

P = 10^{-5} ~ 900 Torr

*

XAFSと時間分解

強い点

- ・ 各種環境下での測定が容易
- ・ 試料の相を選ばない
- ・ 比較的短時間に測定可能
- ・ 直接的な電子状態、構造観測
時間分解実験に適している

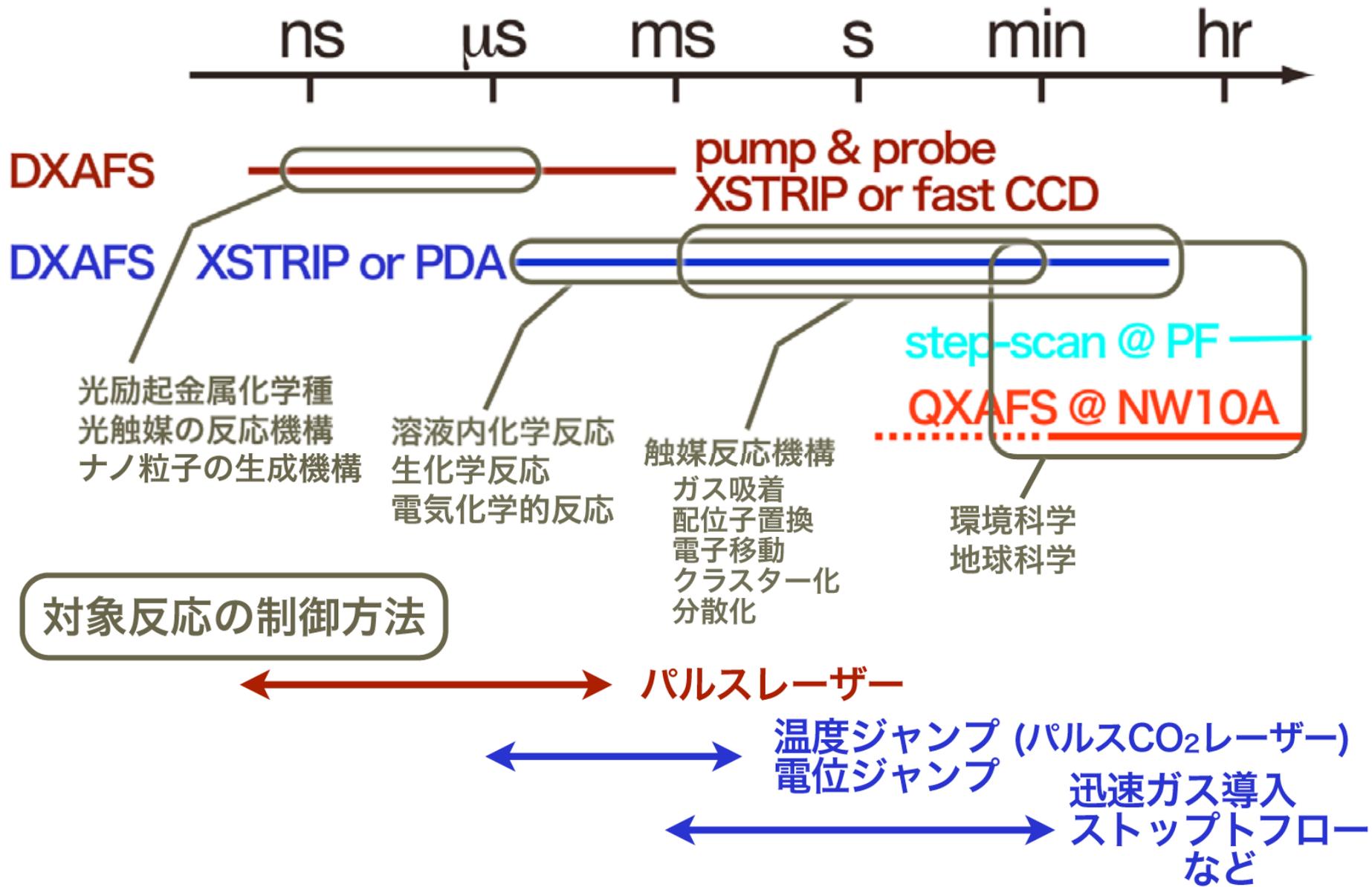
弱い点

- ・ 核分裂、核融合以外では原子は変わらない
信号は重畳される 微小な変化には敏感でない

系によって最適な測定法を用いるべき

どの方法をとるべきか

- 短時間でXAFSを測定したい。
QXAFS
- 時間と共に変化する様を観測したい(定性的)。
QXAFS, DXAFS
- 反応速度、活性化エネルギーを求めたい(定量的)。
DXAFS, QXAFS
- 励起状態、準安定状態に関する情報を得たい。
ultrafast ($t < \text{ps}$) pump-probe実験
繰り返し測定が必要



時分割実験に先立って

- 時分割XAFSとほぼ同じ条件で、他の手法を用いて変化を追跡し、必要な時間分解能等をつかんでおく。
- 変化の始状態、終状態について信頼性の高いXAFS測定・解析をしておく。
- 始状態、終状態について他の手法も使って、できるだけ情報を得て、化学種のイメージを確立しておく。

今後への開発課題

a. 反応の制御(1)

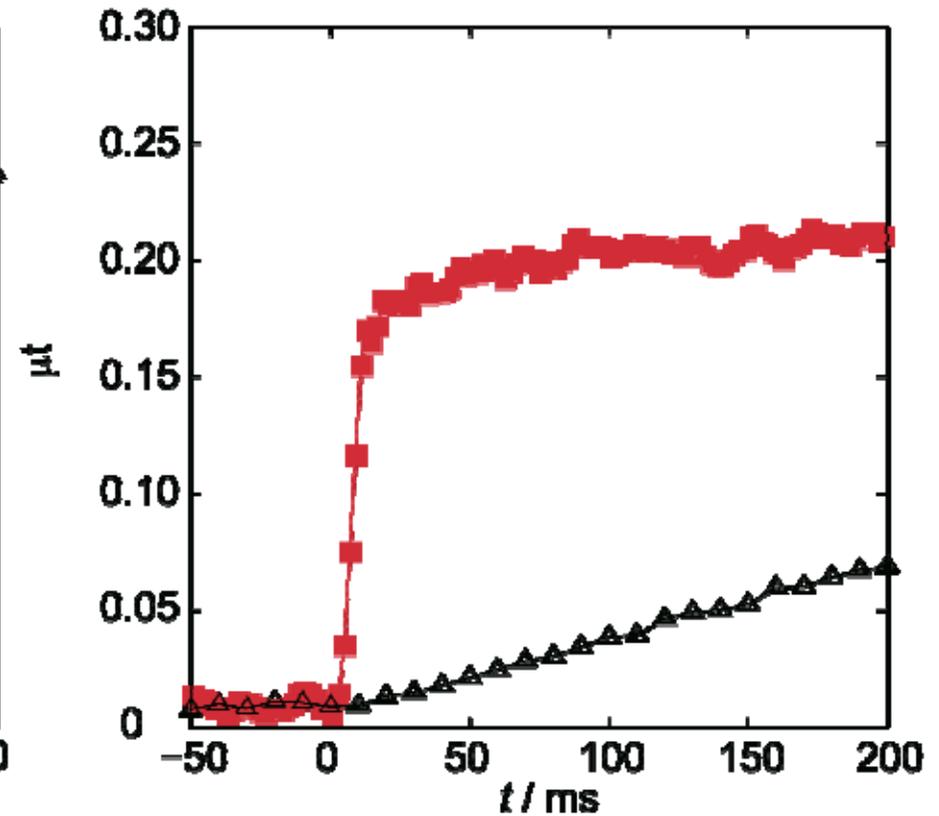
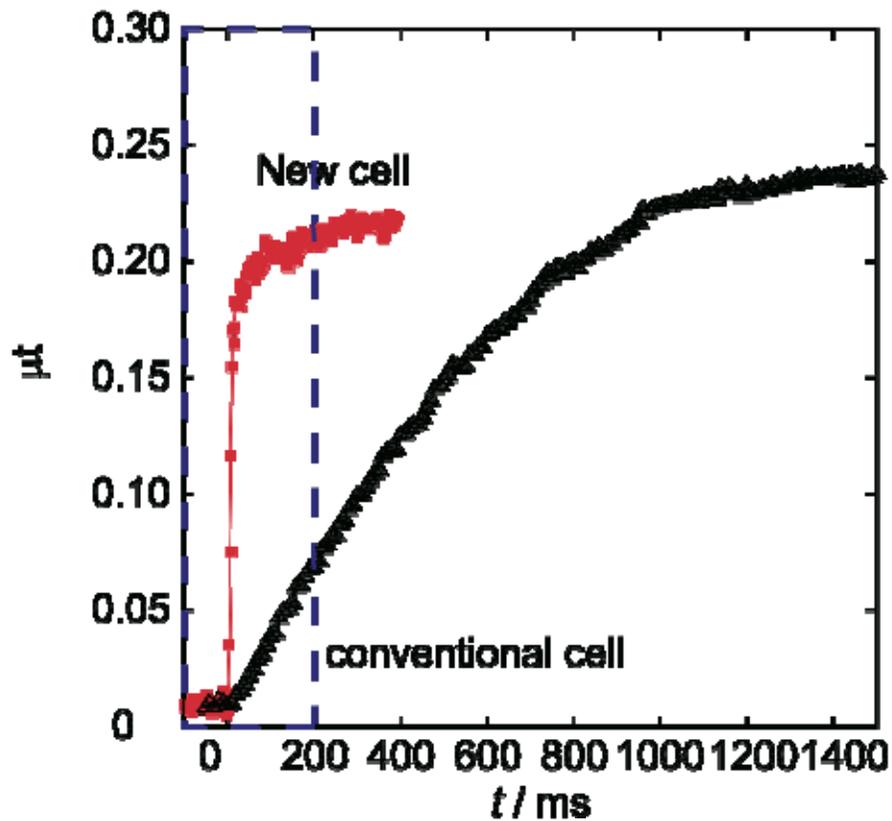
ガス導入

- バルブの開閉時間
- 配管内でのガスの流速
- 試料セル内でのガスの拡散
- 試料内へのガスの拡散

溶液混合

外場応答 (磁場、電場、レーザー、温度ジャンプ)

ガス導入を高速化したセル



Kr 20 kPaを導入した時のKr K-edgeの吸光度の時間変化.



新型セルを用いることにより、10 msで気体を導入することが出来た.



$t > 10$ msの領域で近似的に定常状態と見なせ、反応速度論の議論が可能となった.

反応の観測

- 試料状態の評価
IR
- 排ガスの評価
MS、GC

反応系に応じて、試料、排ガス等の同時観測が重要になる。
TR-XAFSに相当する時間分解能を持つ分析装置、ご存じでしたらご紹介をください。

関連する課題

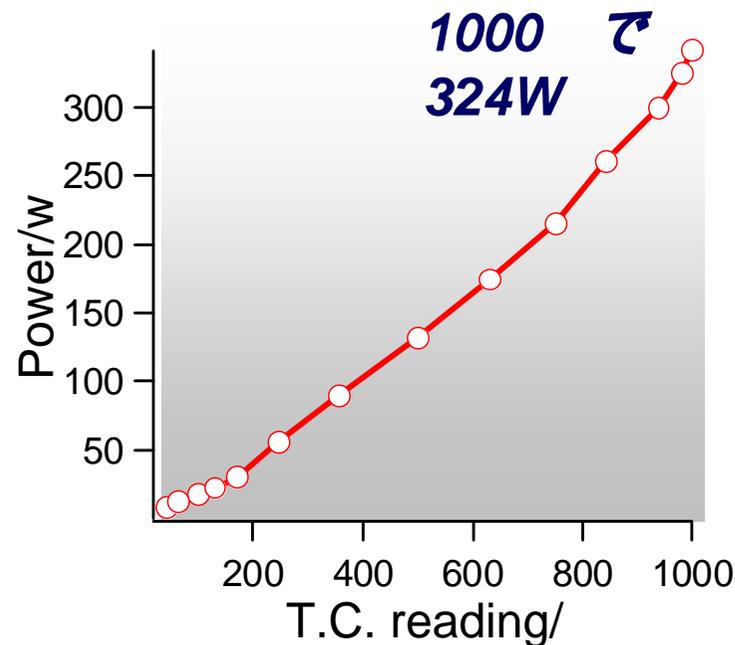
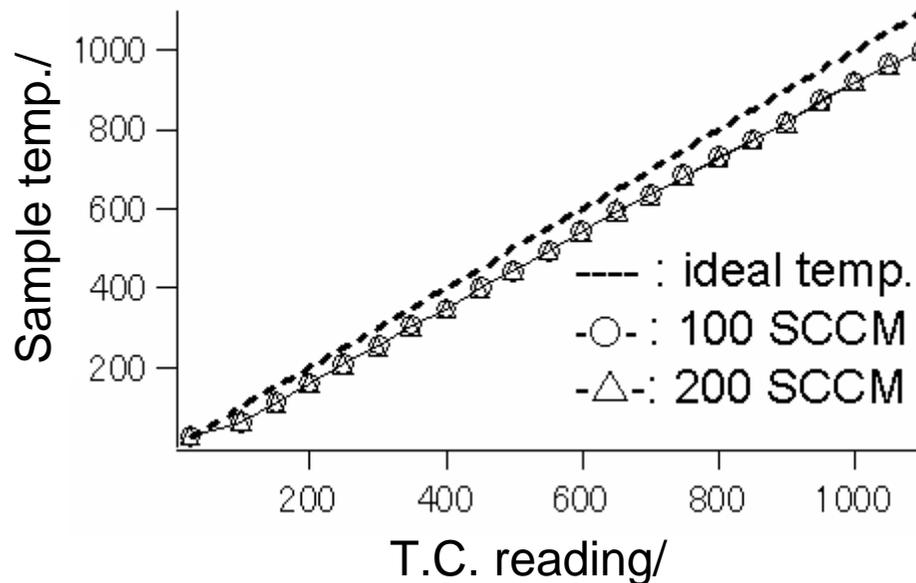
- 試料の温度測定
- 試料温度の均一性
- ガス導入に伴う、試料温度の変化
- 反応熱の考慮

実際、こういった基礎的な技術開発の方が遅れている。

Flow型 反応セル 温度測定



熱電対の指す温度と真の温度は異なる



漏洩電流: 0.3mA以下

実は

試料の温度を正確に測定するのは容易でない。

セル周り

裸: 660W(800)

断熱材 + アルミホイル: 300W (1000)

検出系の高性能化

- DXAFSの場合
Pixel Array Detectorの利用
XSTRIP（電荷積分型の一次元検出器）
Ge等高エネルギー対応化
- QXAFSの場合
半導体検出器の開発

おわりに

- 基本的なガスハンドリングシステムはほぼ用意され、定性的な評価は比較的容易にできる。今後はoperand実験環境の整備が望まれる。
- QXAFSとDXAFSの特性を理解し、目的に合った方法を選択してください。
- 静的な実験、XAFS以外の予備実験を十分に行ってください。
- 定量的に解析をする時分割XAFSは未だ開発途上にあるとも言えるが、それだけ面白い分野。

PF研究会報告

- 「硬X線を用いたダイナミック構造解析の可能性」、KEK Proc., 2004-16 (2005).
- 「時間分解XAFS研究の動向と展望」、KEK Proc., 2008-5 (2008).