

## طیف‌سنجی جذب پرتو X و بررسی ساختاری با استفاده از این روش

یونس موسی زاده، زهرا زند و محمد مهدی نجف پور\*

دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه، زنجان

(تاریخ دریافت: 1399/10/7 تاریخ پذیرش: 1400/8/21)

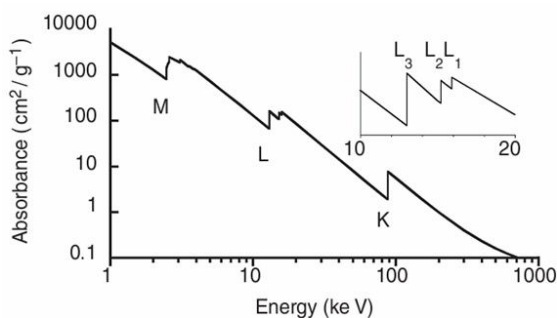
طیف‌سنجی ریز ساختار جذب پرتو X (XAFS) به روشی گفته می‌شود که بیان‌کننده چگونگی جذب پرتو X در یک اتم مورد نظر در لایه‌های الکترونی نزدیک و دور هسته در انرژی‌های مربوطه می‌باشد. به طور ویژه، طیف‌سنجی ریز ساختار جذب پرتو X الگویی از جذب پرتو ایکس یک اتم به دلیل حالت‌های شیمیایی و فیزیکی آن اتم است. طیف‌های ریز ساختار جذب پرتو X به طور کلی به عدد اکسایش، شیمی کئوردیناسیون، فاصله‌های پیوندی، عدد کئوردیناسیون و نوع گروه‌های همسایه اتم جذب‌کننده بستگی دارند. به دلیل این وابستگی، طیف‌سنجی ریز ساختار جذب پرتو X، روشی مفید و ساده برای تعیین حالت‌های شیمیایی و هندسی در ترکیب‌های مشخص می‌باشد. از طیف‌سنجی ریز ساختار جذب پرتو X می‌توان در انواع سامانه‌ها و محیط‌های فیزیکی مختلف استفاده کرد. طیف‌سنجی ریز ساختار جذب پرتو X در دامنه گسترده‌ای از زمینه‌های علمی، از جمله زیست‌شناسی، علوم زیست‌محیطی، کاتالیست‌ها و علم مواد استفاده می‌شود. در این بررسی، ساختار چند ترکیب معدنی با طیف‌سنجی پرتو ایکس بررسی می‌شود.

**کلید واژه:** پرتو ایکس، تعیین ساختار، طیف‌سنجی ریز ساختار جذب پرتو X، کمپلکس منگنز

### مقدمه

روش‌های گوناگون شناسایی ساختار در مطالعه مواد مورد استفاده قرار می‌گیرند. هر کدام از این روش‌های شناسایی، اطلاعات ویژه‌ای را درباره ماده مورد بررسی ارائه می‌دهند. به عنوان نمونه، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته، اطلاعاتی از برهم‌کنش هسته‌های فعال مغناطیسی در ترکیب می‌دهد که بر اساس آن، محیط اطراف هسته مورد نظر و ترتیب قرارگیری این هسته‌ها در ترکیب مشخص شده و در نهایت به کمک روش‌های دیگر، ساختار ترکیب شناسایی می‌شود. استفاده از روش‌های شناسایی در مواد معدنی به دلیل تنوع اتم‌ها، ساختارها و برهم‌کنش‌ها به مراتب پیچیده‌تر می‌باشد. از دیرباز، قدرتمندترین روش شناسایی در مواد معدنی، استفاده از پراش پرتوی X تک بلور بوده است. اما یکی از محدودیت‌های اصلی این روش، نیاز به تهیه بلور از ترکیب مورد بررسی است. تهیه بلور در بسیاری از موارد به‌ویژه برای ترکیب‌های بزرگتر و پیچیده‌تر کاری بسیار دشوار و اغلب غیر ممکن است. در این میان، پیدایش طیف‌سنجی ریز ساختار جذب پرتو X این محدودیت را در بررسی مواد از بین برد. امکان بررسی ترکیب‌های بی‌شکل و همچنین ترکیب‌ها در هر سه فاز جامد، مایع و گاز از ویژگی‌های منحصر به فرد طیف‌سنجی ریز ساختار جذب پرتو X است.

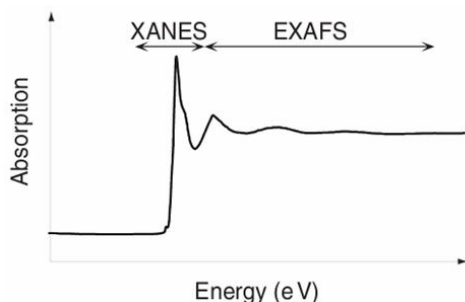
پرتو X یک پرتوی یون‌زا است که طبق تعریف، انرژی کافی برای حذف و خارج کردن الکترون از لایه‌های الکترونی نزدیک هسته را دارا می‌باشد. هر لایه الکترونی نزدیک هسته اتم، یک انرژی وابستگی مشخص و مخصوص به خود را دارد. پس اگر یک نمودار از شدت پرتوی عبوری از نمونه برحسب تابعی از انرژی رسم شود، یک طیف جذبی برای هر اتم حاصل خواهد شد. به عنوان نمونه، در شکل 1 طیف جذبی پرتو X برای عنصر سرب نشان داده شده است. هنگامی که پرتو X در محدوده انرژی‌های لایه‌های الکترونی نزدیک هسته یک اتم روبش شود، یک افزایش ناگهانی در میزان جذب برای هر لایه دیده می‌شود. به هر کدام از این افزایش‌های نمودار جذب، یک دیواره جذب گفته می‌شود



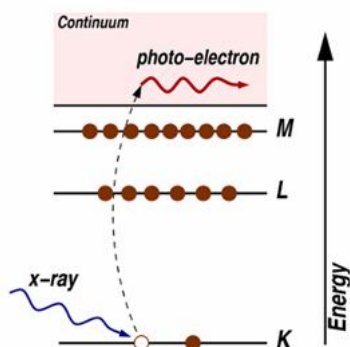
شکل 1. نمودار جذب پرتو X عنصر Pb، انرژی جذب برای سه لایه K، L و M در شکل قابل مشاهده است [2].

[1]. طیف‌سنجی ریز ساختار جذب پرتو X به روشی گفته می‌شود که بیان‌کننده چگونگی جذب پرتو X در یک اتم مورد نظر و توسط لایه‌های الکترونی نزدیک هسته در انرژی‌های مربوطه می‌باشد [2].

مکان دیواره جذب به خودی‌خود تنها بیانگر ماهیت اتم جذب می‌باشد. اما با تمرکز بر روی یک دیواره جذب، مانند آنچه که در شکل 2 دیده می‌شود (بزرگنمایی شده یکی از دیواره‌های جذب در شکل 1). اغلب دیواره جذب مربوط به لایه K انتخاب می‌شود، اطلاعات بسیار بیشتری



شکل 2. بخش‌های مختلف یک طیف ریز ساختار جذب پرتو X [2].



شکل 3. پدیده فوتوالکترون که در آن یک پرتو X جذب می‌شود و الکترون تراز سطح هسته به تراز پوسته برانگیخته می‌شود [3].

را نشان می‌دهد.

هنگامی که از جذب الکترون صحبت می‌شود، خودبه‌خود سنج‌های ضریب جذب ( $\mu$ ) باید در نظر گرفته شود که وابسته به ماهیت ماده می‌باشد.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

این ضریب جذب بیانگر احتمال جذب فوتون طبق قانون بیر است. در این فرمول،  $t$  ضخامت نمونه،  $I_0$  شدت نور تابشی و  $I$  شدت نور گذر کرده است. همان‌طور که گفته شد،  $\mu$  وابسته به ماهیت اتم جاذب است. این وابستگی از طریق معادله 2 نشان داده می‌شود که در آن چگالی نمونه،  $Z$  عدد اتمی،  $A$  جرم اتمی و  $E$  انرژی تابشی است.

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (2)$$

وابستگی توان 4 ضریب جذب به  $Z$  باعث می‌شود حتی دو اتم مجاور در جدول تناوبی تفاوت چشمگیر و قابل تمایزی در ضریب جذب داشته باشند. در طیف‌سنجی ریز ساختار پرتو X، ما به دنبال بیان شدت  $\mu$  به عنوان تابعی از انرژی تابشی  $E$  هستیم. البته مقدارهای انرژی باید نزدیک به انرژی دیواره جذب اتم مورد بررسی انتخاب شود و نیازی به تایش کل دامنه  $X$  نیست. اندازه‌گیری طیف ریز ساختار پرتو X، به طور ساده به اندازه‌گیری وابستگی انرژی ضریب جذب  $\mu$  در انرژی وابستگی الکترون به هسته و البته کمی بالاتر از آن در یک اتم مشخص گفته می‌شود. انرژی دیواره جذب (انرژی سطوح نزدیک هسته) وابستگی توان دوم ( $Z^2$ ) به عدد اتمی دارند. انرژی وابستگی الکترون هر دو تراز  $K$  و  $L$  در ناحیه پرتوی  $X$  سخت قرار می‌گیرند (تراز  $M$  برای فلزهای سنگین در ناحیه پرتو  $X$  نرم نیز قابل بررسی است)، که این موضوع امکان اندازه‌گیری اغلب عناصر در ناحیه بین 5 تا 35 الکترون‌ولت را فراهم می‌کند [3].

وقتی پرتو  $X$  جذب می‌شود، اتم به حالت برانگیخته انتقال می‌یابد. در این حالت، سامانه شامل یک حفره در تراز پایین و یک فوتوالکترون است. بازگشت این حالت برانگیخته به حالت پایه در محدوده زمانی فمتوثانیه رخ می‌دهد. این بازگشت به حالت پایه با دو سازوکار فلورسانس و اثر اوژه می‌باشد. در سازوکار فلورسانس، الکترون‌های ترازهای بالاتر، حفره ایجادشده در تراز پایین‌تر را پر کرده و باعث نشر در نمونه می‌شود. این

را می‌توان به دست آورد. شکل طیف ریز ساختار جذب پرتو  $X$  به طور کلی به عدد اکسایش کلی، شیمی کئوردیناسیون، فاصله‌های پیوندی، عدد کئوردیناسیون و نوع گروه‌های همسایه اتم جذب‌کننده بستگی دارد. پس با به دست آوردن این اطلاعات از یک طیف ریز ساختار جذب پرتو  $X$ ، امکان شناسایی ساختار ترکیب در مقیاس مولکولی فراهم می‌شود.

با توجه به نفوذ زیاد پرتو  $X$  در مواد، طیف‌سنجی ریز ساختار جذب پرتو  $X$ ، یک روش حساس به سطح نیست، اگرچه با به کارگیری روش‌های اندازه‌گیری ویژه می‌توان حساسیت سطحی آن را افزایش داد. از آنجایی که طیف‌سنجی ریز ساختار جذب پرتو  $X$ ، یک روش اتم ویژه است، با تنظیم انرژی در یک ناحیه ویژه از دامنه طیفی پرتوی  $X$ ، می‌توان تنها جذب یک اتم ویژه را مطالعه کرد (هر اتم انرژی تراز الکترونی متفاوتی دارد)، بنابراین، مطالعه ساختاری هسته‌هایی با مقدار کم یا حتی مقدار جزئی در ترکیب امکان پذیر است.

اندازه‌گیری جذب پرتو  $X$  نسبتاً ساده است به شرط اینکه منبع پرتو شدید و قابل تنظیم باشد. یعنی تمام انرژی‌های ناحیه پرتو  $X$  را فراهم کند. این شرایط باعث می‌شود که به کار بردن این روش، اندازه‌گیری تنها در شتاب دهنده‌های الکترونی امکان پذیر باشد. با توسعه فناوری در شتاب دهنده‌ها شرایط برای اندازه‌گیری طیف ریز ساختار جذب پرتو  $X$ ، نیز توسعه پیدا کرده است به طوری که اندازه‌گیری در زمان‌های کوتاه، شرایط دما و فشار ویژه و همچنین شفافیت بالای داده‌ها امکان‌پذیر شده است. با توجه به موارد گفته شده، در واقع محدودیت در اندازه‌گیری طیف ریز ساختار جذب پرتو  $X$ ، تنها ناشی از نوع و محدودیت‌های منبع شتاب دهنده می‌باشد. این روش برای بررسی مواد مختلف با انواع عناصر به کار می‌رود.

یک طیف ریز ساختار جذب پرتو  $X$ ، به دو ناحیه اصلی تقسیم می‌شود (شکل 2). ناحیه اول، طیف جذب پرتو  $X$  نزدیک دیواره یا لبه جذب ( $XANES$ ) و ناحیه دوم، طیف ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش-یافته ( $EXAFS$ ) نامیده می‌شوند (شکل 2). اگرچه ماهیت پدیده فیزیکی به وجودآورنده هر دو ناحیه یکسان است، اما این تقسیم‌بندی برای بررسی طیف‌سنجی بسیار معمول و مفید می‌باشد. ناحیه دیواره جذب به شدت وابسته به عدد اکسایش و شیمی کئوردیناسیون (هشت‌وجهی، چهاروجهی ...) اتم جاذب است و در مقابل ناحیه گسترش‌یافته، برای تعیین فاصله‌های پیوندی، عدد کئوردیناسیون و نوع گروه‌های همسایه اتم جاذب به کار می‌رود. در این مطالعه، ابتدا به بررسی نحوه اندازه‌گیری و نیز نظریه ماهیت پدیده جذب پرتو  $X$  در عناصر می‌پردازیم [3].

### روش‌های اندازه‌گیری یک طیف ریز ساختار پرتو X

اساس طیف‌سنجی ریز ساختار پرتو  $X$ ، پدیده فوتوالکترون می‌باشد. این پدیده که توسط انیشتین معرفی شد، بیانگر جذب پرتوی  $X$  توسط الکترون‌های سطح هسته و خارج شدن این الکترون‌ها از اتم می‌باشد. ناحیه تابشی  $X$ ، پرتو‌هایی با انرژی بین 500 الکترون‌ولت تا 500 کیلو الکترون‌ولت یا طول موج‌های بین 25 تا 0.25 نانگستریم را در بر می‌گیرد. اگر انرژی پرتوی  $X$  بزرگتر از انرژی وابستگی الکترون در ترازهای نزدیک به هسته (لایه الکترونی  $K$ ،  $L$  یا  $M$ ) باشد، فوتون توسط این الکترون‌ها جذب و به انرژی جنبشی الکترون تبدیل شده و باعث خروج الکترون از قید هسته می‌شود. شکل 3 نمایی از پدیده فوتوالکترون

کننده رفتار نوسانی آن به صورت زیر بیان می‌شود:

$$x(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (5)$$

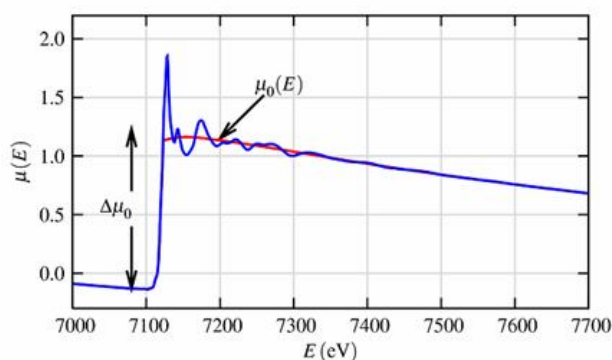
در این معادله،  $\mu(E)$  همان ضریب جذب اندازه‌گیری شده و  $\mu_0(E)$  تابع جذب زمینه که مربوط به اتم تنها و بدون برهم‌کنش آهن است. همچنین  $\Delta\mu_0(E)$  میزان افزایش ضریب جذب در انرژی  $E_0$  دیواره است (شکل 5) [3]. یک روش دیگر برای بیان این معادله، استفاده از عدد موج  $k$  برای انرژی فوتوالکترون‌هایی است که از پدیده جذب ایجاد شده‌اند. این فوتوالکترون‌ها در هر انرژی، یک عدد موج  $k$  ویژه خواهد داشت که به صورت زیر به دست می‌آید:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{h^2}} \quad (6)$$

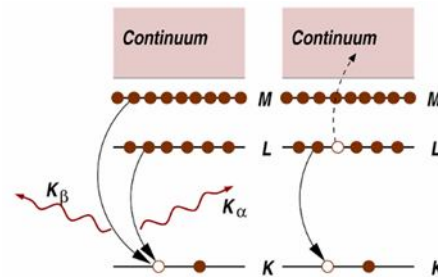
تابع عدد موج را به صورت  $\chi(k)$  نشان می‌دهند که بیان‌گر رفتار نوسانی بر حسب عدد موج است. این تابع اغلب به صورت ساده همان تابع ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش‌یافته در نظر گرفته می‌شود. طیف  $\chi(k)$  حاصل برای FeO در شکل 6 الف نشان داده شده است. رفتار نوسانی در مقدارهای  $k$  بالاتر به خوبی مشخص نیست. جهت بزرگنمایی تابع طیف ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش‌یافته، محور عمودی اغلب در  $k^2$  یا  $k^3$  ضرب می‌شود که به آن وزن دهی نمودار گفته می‌شود (شکل 6 ب). هر بسامد یا نوسانی در تابع  $\chi(k)$ ، بیان‌گر یک لایه کنوردیناسیون در همسایگی اتم جاذب می‌باشد. برای الگوسازی و تعیین ویژگی‌های هر کدام از تابع‌های طیف ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش‌یافته از معادله زیر استفاده می‌شود:

$$x(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (7)$$

سنجه‌های موجود در این تابع عبارت‌اند از:  $f(k)$  و  $\delta(k)$  که ویژگی‌های پراکنده کنندگی اتم همسایه را بیان می‌کنند،  $N$  تعداد اتم‌های همسایه،  $R$  فاصله تا اتم همسایه مربوطه و  $\sigma^2$  انحراف فاصله اتم همسایه (انحراف از طول پیوند مشخص). بنابراین طیف ساختار ریز جذب پرتو  $X$



شکل 5. طیف ریز ساختار پرتو  $X$  ترکیب FeO [3].



شکل 4. سازوکارهای آسایش حالت برانگیخته ناشی از جذب پرتو  $X$  (سمت چپ) سازوکار فلورسانس و (سمت راست) سازوکار اثر اوژه [3].

نشر در ناحیه پرتو  $X$  است و به خوبی مقدارهای انرژی آن برای هر اتم شناخته شده است. در سازوکار اثر اوژه، از تراز بالاتر دو انتقال الکترون هم‌زمان اتفاق می‌افتد. یک الکترون به حفره ایجاد ایجادشده در تراز پایین و به طور هم‌زمان یک الکترون به تراز الکترونی پیوسته انتقال می‌یابد (شکل 4). در ناحیه پرتو  $X$  سخت ( $2 eV <$ ) سازوکار فلورسانس، اما برای انرژی‌های جذب پایین‌تر، سازوکار اوژه محتمل‌تر است. هر دوی این سازوکارها برای اندازه‌گیری  $\mu$  قابل استفاده می‌باشند. اگرچه استفاده از فلورسانس بسیار معمول‌تر است [4].

طیف ریز ساختار پرتو  $X$ ، به هر دو صورت عبوری و فلورسانس قابل اندازه‌گیری است. وابستگی  $\mu$  به انرژی نیز به دو صورت از معادله‌های 3 یا به صورت فلورسانس (همچنین نشر اوژه) به معادله 4 نشان داده می‌شود:

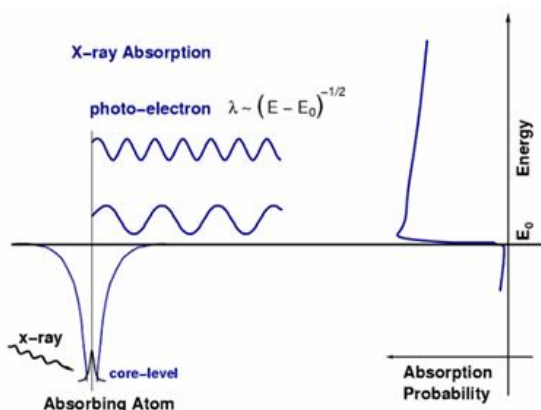
$$\mu(E) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3)$$

$$\mu(E) \propto \frac{I_f}{I_0} \quad (4)$$

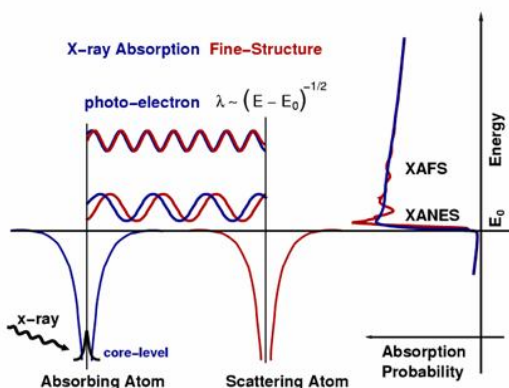
در ادامه نحوه استفاده از رابطه‌ها و چگونگی تبدیل آن‌ها به یک طیف ریز ساختار پرتو  $X$  کلی را بررسی خواهیم کرد.

### بررسی نظریه EXAFS و تحلیل آن

همان‌طور که قبلاً گفته شد، یک طیف ریز ساختار پرتو  $X$  عبارت است از نمودار  $\mu$  بر حسب انرژی که شامل دو بخش می‌باشد. طیف جذب پرتو  $X$  نزدیک دیواره یا لایه جذب ( $XANES$ ) که معمولاً تا حدود 30 الکترون‌ولت بالاتر از دیواره جذب را شامل می‌شود و طیف ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش‌یافته ( $EXAFS$ ) که انرژی‌های بالاتر از ناحیه  $XANES$  را دربر می‌گیرد. ناحیه گسترش‌یافته شامل اطلاعات کمی است، بنابراین این ناحیه برای تعیین مقدارهای کمی ساختاری نظیر عدد کنوردیناسیون بسیار مفید است. در طیف ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش‌یافته، توجه بر روی نوسان‌های ضریب جذب  $\mu$  متمرکز می‌باشد. شکل 5، طیف مربوط به FeO را نشان می‌دهد. در این نمودار یک افزایش جذب در انرژی 7112 الکترون‌ولت مربوط به تراز  $1s$  آهن دیده می‌شود که نوسان‌هایی در نمودار آن بعد از دیواره جذب مشخص است. این نوسان‌ها همان ساختار ریز گسترش‌یافته می‌باشد که تابع ریاضی بیان



شکل 7. پدیده فوتوالکترون و رابطه آن با نمودار جذب برای یک تک اتم [3].

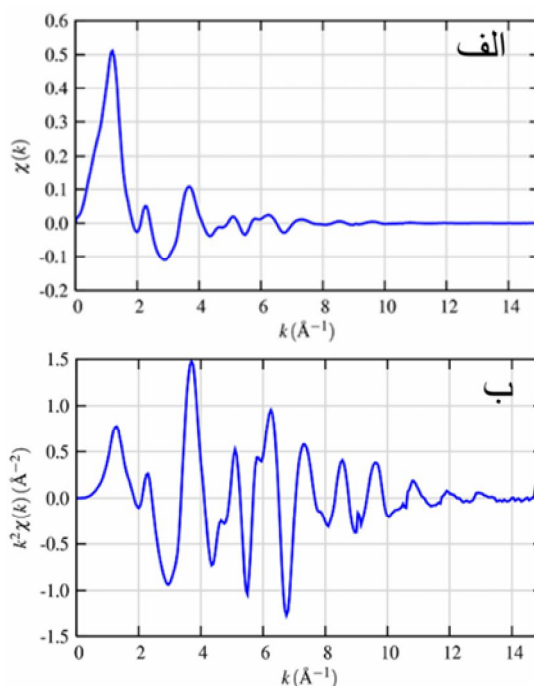


شکل 8. پدیده فوتوالکترون و رابطه آن با نمودار جذب برای یک اتم جاذب در حضور اتم همسایه [3].

موج)، حالت نهایی تابع موج فوتوالکترون را تشکیل می‌دهد. هرچه این فوتوالکترون دارای انرژی بیشتری باشد، کمتر تحت تأثیر اتم همسایه قرار می‌گیرد. به عبارت دیگر، تغییرهای ناشی از اتم همسایه در مقابل انرژی زیاد فوتوالکترون قابل چشمپوشی است. این برآیند انرژی، سبب انحراف شکل طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش‌یافته از حالت خطی و ایجاد یک شکل نوسانی مانند در مقدار ضریب جذب می‌شود. انتقال الکترون‌ها بین دو حالت کوانتومی اتفاق می‌افتد، بنابراین می‌توان برای توضیح  $\mu(E)$  از قانون طلایی فرمی استفاده کرد:

$$\mu(E) \propto | \langle i | H | f \rangle |^2 \quad (8)$$

که در آن  $i$  حالت اولیه (شامل یک پرتو X، یک الکترون در سطح هسته و بدون فوتوالکترون) و  $f$  حالت نهایی (شامل یک فرفره در سطح هسته، یک فوتوالکترون و بدون پرتو X) و  $H$  نیز عبارت برهم‌کنش می‌باشد. از آنجا که الکترون سطح هسته بسیار جزئی تحت تأثیر اتم همسایه است، بنابراین حالت اولیه کوانتومی تحت تأثیر چاه پتانسیل اتم همسایه قرار نمی‌گیرد (یا تأثیر آن قابل چشم‌پوشی است). اما در حالت نهایی، فوتوالکترون به خوبی



شکل 6. الف) طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش یافته ترکیب FeO با استفاده از  $\chi(k)$  (ب) وزن‌دهی طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش یافته با ضرب محور عمودی در  $k^2$  برای مشخص کردن رفتار نوسانی تابع در  $k$  های بالاتر [3].

گسترش یافته به ما این امکان را می‌دهد که مقدارهای  $N$ ،  $R$  و  $S^2$  را البته با مشخص بودن دامنه پراکندگی،  $f(k)$  و انتقال فاز،  $\delta(k)$  تعیین نمود. تابع‌های پراکندگی وابسته به  $Z$  اتم همسایه هستند که از روی این تابع‌ها، نوع اتم همسایه نیز قابل تشخیص می‌باشد.

اکنون به ماهیت فیزیکی طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش یافته و چگونگی به دست آمدن معادله آن خواهیم پرداخت. در شکل 7 (سمت راست) محور عمودی بیانگر فاصله از هسته و به تبع آن انرژی فوتوالکترون خارج شده از هسته است. محور افقی نیز احتمال جذب را نشان می‌دهد. در سمت چپ شکل 7، چاه پتانسیل یک هسته جاذب پرتو X نشان داده شده است. وقتی پرتو X تابانده شده، دارای انرژی درست برابر با انرژی وابستگی لایه  $1s$  است، الکترون این لایه به تراز پیوسته جهش می‌کند اما چون اغلب انرژی صرف تابع کار خارج شدن از قید هسته شده است، طول موج آن بلند است. انرژی پرتو تابیده شده در این نقطه  $E_0$  می‌باشد. اگر انرژی تابیده شده بزرگتر باشد، بعد از صرف انرژی و جبران تابع کار خارج شدن از وابستگی هسته، هنوز مقدار زیادی انرژی جنبشی برای فوتوالکترون خارج شده باقی مانده است و طول موج آن کوتاهتر و سطح انرژی آن بالاتر است [3 و 5].

حال فرض کنید یک اتم همسایه در فاصله مشخص از اتم جاذب قرار گیرد، در این حالت، الکترون جهش یافته به تراز پیوسته در هنگام نشر کردن در راستای پیوند دو اتم در اثر چاه پتانسیل اتم همسایه، دارای تغییر فاز خواهد شد (شکل 8).

این میزان تغییر در تابع موج فوتوالکترون با تابع‌های  $f(k)$  و  $\delta(k)$  مشخص می‌شود. برآیند دو موج از اتم جاذب و اتم همسایه (ترکیب دو

با خلاصه سازی و با در نظر گرفتن جمله  $C.C$  خواهیم داشت:

$$x(k) = \frac{f(k)}{kR^2} \sin[2kR + \delta(k)] \quad (17)$$

این معادله برای تنها یک جفت اتم (اتم جاذب و اتم همسایه) است. اما در یک سامانه واقعی، چندین جفت از این نوع در ترکیب وجود دارد که انحراف حرارتی و آماری یک دامنه از فاصله‌های پیوندی را ایجاد می‌کند و تمام این اجزا بر طیف ساختار ریز جذب پرتو  $X$  تاثیر خواهند داشت. به عنوان اولین تصحیح، فاکتور انحراف معادله طیف ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش یافته را به صورت زیر در خواهد آورد:

$$x(k) = \frac{Ne^{-2k^2\sigma^2} f(k)}{kR^2} \sin[2kR + \delta(k)] \quad (18)$$

که در آن  $N$  عدد کنوردیناسیون و  $\sigma^2$  میانگین مربع جابه‌جایی در فاصله پیوند  $R$  می‌باشند. اما سامانه‌های واقعی ممکن است بیش از یک نوع اتم همسایه را در هر لایه کنوردیناسیونی شامل شوند. پس طیف ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش یافته باید مجموع ویژگی‌های پراکندگی تمام اتم‌ها را در برگیرد. بنابراین خواهیم داشت:

$$x(k) = \sum_j \frac{N_j e^{-2k^2\sigma_j^2} f_j(k)}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (19)$$

در این معادله،  $Z$  بیانگر لایه مستقل کنوردیناسیونی اتم‌های مشخصی است که فاصله تقریباً یکسانی از اتم جاذب دارند. یک تصحیح ویژه و بسیار مهم دیگر نیز باید در نظر گرفته شود. برهم‌کنش فوتوالکترتون با چاه پتانسیل اتم همسایه ممکن است غیر الاستیک باشد. یعنی سطح انرژی آن تغییر کند. برای چنین فوتوالکترتونی تابع موج کروی به صورت تابع موج میرای زیر بیان می‌شود:

$$\psi(k, r) = \frac{e^{ikr} e^{-2r/\lambda(k)}}{kr} \quad (20)$$

در این معادله،  $\lambda$  مسیر آزاد میانگین فوتوالکترتون است. مسیر آزاد میانگین عبارت است از فاصله‌ای که فوتوالکترتون قبل از پراکندگی غیرالاستیک و نیز پیش از پر شدن حفره ایجاد شده طی می‌کند. مسیر آزاد میانگین معمولاً بین 5 تا 30 آنگستروم است و به طور کلی وابستگی قابل توجهی به  $k$  دارد. در نهایت معادله  $EXAFS$  به صورت زیر خواهد بود:

$$x(k) = \sum_j \frac{N_j e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} f_j(k)}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (21)$$

وجود وابستگی عبارت به  $\lambda$  و  $R^{-2}$  باعث می‌شود که طیف‌سنجی ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش یافته، یک روش کوتاه برد باشد. به طوری که

تحت تاثیر هسته اتم همسایه قرار می‌گیرد. بنابراین حالت نهایی شامل دو جمله خواهد بود: جمله  $f_0$  که برای بیان حالت نهایی اتم جاذب تنها و  $\Delta f$  برای بیان تاثیر اتم همسایه استفاده می‌شوند:

$$|f\rangle = |f_0\rangle + |\Delta f\rangle \quad (9)$$

بنابراین قانون طلایی فرمی به صورت زیر در خواهد آمد که منظور از  $C.C$  همان مزدوج مجموعه عبارت است:

$$\mu(E) \propto |i\langle H | f_0 \rangle|^2 [1 + \langle i | H | \Delta f \rangle \frac{\langle f_0 | H | i \rangle^*}{|\langle i | H | f_0 \rangle|^2}] + C.C \quad (10)$$

اگر رابطه  $\mu(E)$  را با  $\chi(k)$  (بخش قبل) باز نویسی کنیم:

$$\mu(E) = \mu_0(E)[1 + x(E)] \quad (11)$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$\mu_0 = |\langle i | H | f_0 \rangle|^2 \quad (12)$$

که تنها به اتم جاذب وابسته است. با وجود اتم همسایه، تناسب زیر را خواهیم داشت:

$$x(E) \propto \langle i | H | \Delta f \rangle \quad (13)$$

همچنین،  $\chi(k)$  متناسب است با تابع موج فوتوالکترتون پراکنده شده،  $\psi_{scatt}(r)$ ، که این تناسب به شکل زیر است:

$$x(E) \propto \int dr \delta(r) e^{ikr} \psi_{scatt}(r) = \psi_{scatt}(0) \quad (14)$$

به طور ساده می‌توان گفت که  $EXAFS$  یا  $\chi(k)$  متناسب است با دامنه فوتوالکترتون پراکنده شده در اتم همسایه.

اگر تابع فوتوالکترتون را یک تابع کره‌ای در نظر بگیریم، خواهیم داشت:

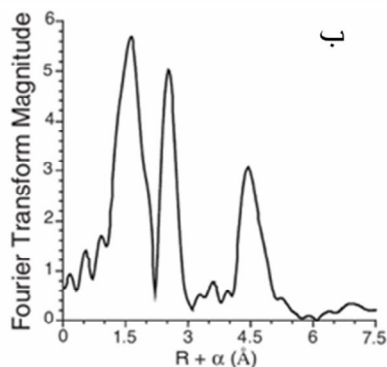
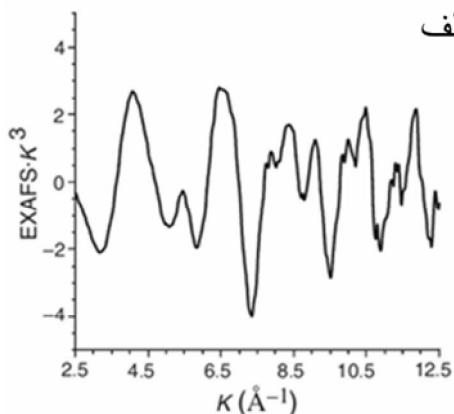
$$\psi(k, r) = \frac{e^{ikr}}{kr} \quad (15)$$

این الکترتون فاصله  $R$  را طی می‌کند تا به اتم همسایه برسد و سپس با یک موج کره‌ای، فاصله  $R$  را دوباره طی می‌کند تا به اتم جاذب برگردد. با ضرب تمام این موارد برای تابع  $EXAFS$  خواهیم داشت:

$$x(k) \propto \psi_{scatt}(k, r=0) = \frac{e^{ikR}}{kR} [2kf(k)e^{i\delta(k)}] \frac{e^{ikR}}{kR} + C.C \quad (16)$$

ساختار ترکیب  $FeO$  می‌پردازیم [3 و 5]. شکل 11، طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش‌یافته این ترکیب را نشان می‌دهد (نمودار آبی). با استفاده از معادله طیف‌سنجی ساختار ریز جذب پرتو X گسترش یافته، برای اولین لایه کنوردیناسیون (نمودار قرمز) داده‌های به دست آمده عبارتند از:  $N = 5.8 \pm 1.8$ ،  $R = 2.10 \pm 0.02 \text{ \AA}$  و  $\sigma^2 = 0.015 \pm 0.005 \text{ \AA}^2$ . در شکل 11 ب، لایه دوم کنوردیناسیون نیز در نظر گرفته می‌شود که مربوط به حضور عناصر آهن می‌باشد. با در نظرگیری هم‌زمان این دو لایه (یعنی  $Fe-O$  و  $O-Fe$ )، داده‌ها برای لایه اول به صورت:  $N = 6.0 \pm 1.0$ ،  $R = 2.10 \pm 0.02 \text{ \AA}$  و  $\sigma^2 = 0.015 \pm 0.003 \text{ \AA}^2$  و برای دوم (دوم  $Fe-Fe$ ) به صورت:  $N = 11.7 \pm 1.3$ ،  $R = 3.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$  و  $\sigma^2 = 0.014 \pm 0.002 \text{ \AA}^2$  می‌باشد. این داده‌ها بدین معنی هستند که در اطراف یک اتم آهن (اتم جاذب پرتوی X) تعداد 6 (با خطای  $\pm 1$  عدد) اتم اکسیژن در فاصله 2.1 آنگستروم (با خطای 0.02 آنگستروم) و همچنین حدود 11.7 عدد (با خطای 1.3 عدد) اتم آهن در فاصله 3.05 آنگستروم (با خطای 0.02 آنگستروم) قرار گرفته‌اند. گفتنی است که خطای بزرگ در مقدار عدد کنوردیناسیون به دلیل در نظر گرفتن تعداد لایه‌های اندک برای شبیه‌سازی است. به همین ترتیب می‌توان لایه‌های دیگر کنوردیناسیونی را به شبیه‌سازی داده‌های تجربی اضافه کرد.

جهت درک بهتر توانایی طیف‌سنجی ساختار ریز جذب پرتو X گسترش‌یافته در تعیین سنج‌های ساختاری، به بررسی نمونه دیگری می‌پردازیم.

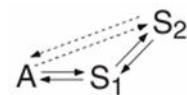


شکل 10. طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش‌یافته در فضای  $k$  (الف) و تبدیل فوریه آن (ب) برای ترکیب  $CuCN_2$  در THF [2].

عناصر موجود در فاصله 5 آنگستروم تا اتم جاذب می‌توانند بر تابع آن اثر گذار باشند. نوسانات طیف‌سنجی ساختار ریز جذب پرتو X گسترش‌یافته شامل بسامدهای مختلف مربوط به فاصله‌های مختلف برای هر لایه کنوردیناسیونی است. که این امر امکان استفاده از تبدیل فوریه را فراهم می‌کند. در نهایت جهت تعیین عدد کنوردیناسیون و فاصله‌های پیوندی تعیین مقدارهای دامنه پراکندگی  $f(k)$  و انتقال فاز  $\delta(k)$  ضروری می‌باشد. محاسبه این سنج‌ها با برنامه‌های نرم‌افزاری نظیر  $FEFF$ ،  $GNXAS$  و  $EXCURVE$  صورت می‌گیرد [3 و 5].

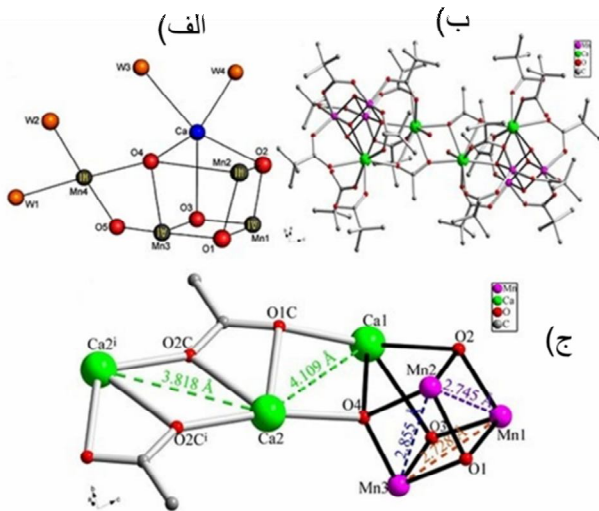
### تفسیر طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش‌یافته

در یک نمونه حقیقی، فوتوالکترون ممکن است با چند اتم همسایه پراکنده شود. پراکندگی چندتایی در  $k$  های پایین که مسیر آزاد میانگین بزرگتر است، می‌تواند اهمیت بیشتری داشته باشد. اگر مسیر پراکندگی چندتایی در راستای خطی باشد، پراکندگی می‌تواند به اندازه یک پراکندگی یکتایی در طیف‌سنجی ساختار ریز جذب پرتو X گسترش‌یافته اثر داشته باشد [6-8].

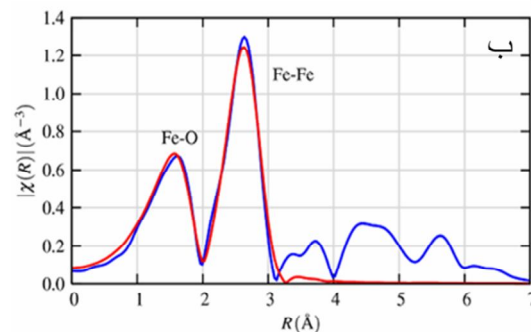
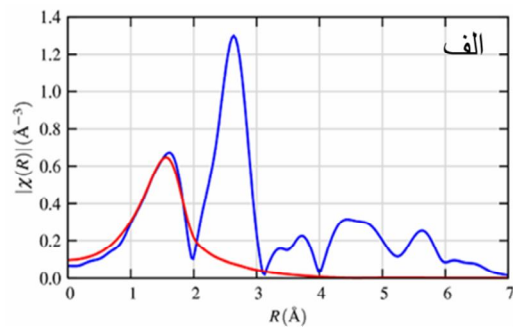


شکل 9. مسیر پراکندگی یکتایی (فلش‌های نقطه چین) در مقابل پراکندگی چندتایی (فلش‌های خط پیوسته) [2].

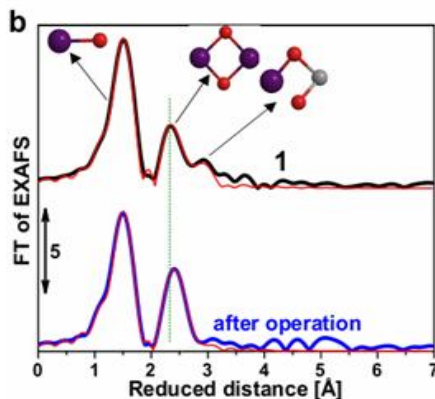
پراکندگی چندتایی به شدت به زاویه مسیر بستگی دارد. برای زاویه‌های کمتر از 150 درجه (زاویه  $AI-SI-S2$  در شکل 9)، اثر پراکندگی کم است و می‌توان از اثر آن چشم‌پوشی کرد. اما این زاویه هر چه به 180 درجه نزدیکتر باشد، تاثیر آن قابل توجهتر و بزرگتر می‌باشد. اما با این وجود، پراکندگی چندتایی ممکن است مهم باشد چرا که کنوردیناسیون گروه‌های لیگاندی منحصر به فرد را می‌توان بررسی کرد. این اطلاعات می‌تواند مربوط به لیگاندهای خطی مانند  $CO$  و  $CN$  و نیز لیگاندهای حلقه‌ای صلب مانند پیریدین و ایمیدازول باشد. این موارد می‌تواند محدودیت طیف‌سنجی ساختار ریز جذب پرتو X گسترش‌یافته در وابستگی کم به اتم پراکنده کننده را بهبود ببخشد [6]. معادله طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش‌یافته که بیانگر تابع  $\chi(k)$  است، نمودار طیف را به خوبی تفسیر می‌کند اما در عمل استفاده از این معادله برای نمایش طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش‌یافته چندان معمول نیست. همانند طیف‌سنجی های رزونانس مغناطیس هسته و زیرقرمز، تبدیل فوریه می‌تواند فضای  $k$  را به فضای دیگری از بسامدهای تشکیل دهنده تبدیل کند [9]. طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش یافته مطمئناً بیش از یک بسامد است. شکل 10، طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش یافته را در فضای  $k$  نشان می‌دهد که با اعمال تبدیل فوریه، همان نمودار در فضای  $R$  (فاصله کاهش یافته) نمایش داده شده است. نمایش طیف ساختار ریز جذب پرتو X گسترش‌یافته در فضای  $R$  بسیار معمول‌تر است. واحد  $k$  عبارت است از  $1/\text{Å}$  ولی واحد  $R$  به صورت  $\text{Å}$  می‌باشد [10]. حال به بیان یک نمونه از نحوه شبیه سازی و محاسبه داده‌های مربوط به



شکل 12. الف) ساختار ترکیب خوشه‌ای [11]. ب) ساختار ترکیب خوشه‌ای کلسیم-منگنز تهیه شده. ج) یک بخش متقارن ترکیب خوشه‌ای کلسیم-منگنز تهیه شده [12].



شکل 11. طیف تبدیل فوری ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش یافته مربوط به ترکیب FeO (نمودار آبی) و شبیه سازی اولین لایه کنوردیناسیون (نمودار قرمز) [3].



شکل 13. طیف ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش یافته ترکیب خوشه‌ای کلسیم-منگنز سنتز شده.

می تواند دقیق تر باشد و حتی وجود انحراف پان-تالر در ترکیب های کنوردیناسیون را نیز بیان نماید.

بعد از اعمال پتانسیل و استفاده از ترکیب خوشه‌ای سنتزی به عنوان کاتالیزگر اکسند آبه، پیک اول مربوط به  $Mn-O$  در فاصله 1.89 آنگستروم بدون تغییر اما پیک اصلی دوم، دارای جابه‌جایی در موقعیت طولی خواهند بود (شکل 14). این پیک از 2.77 به 2.81 آنگستروم منتقل شده است. این پدیده، نشان‌دهنده یک تغییر ساختاری در این ترکیب در حین اکسایش الکتروشیمیایی آبه است. این تغییر با حذف پیک سوم در فاصله 2.91 آنگستروم که مربوط به فاصله  $Mn-C$  می باشد، تایید می‌شود.

بلور منگنز-کلسیم اکسید بر اساس روش گزارش شده در مراجع تهیه شد [12]. این بلور جهت آنالیز طیف‌سنجی جذب پرتو  $X$  نزدیک لبه جذب به گروه پژوهشی پرفسور هولگر دانو (دانشکده فیزیک، دانشگاه فرایه برلین، آلمان) فرستاده شد. جهت آماده‌سازی نمونه، مقداری بور نیتريت به نمونه بلور منگنز کلسیم اضافه شد تا غلظت نهایی آن به یک پنجم مقدار

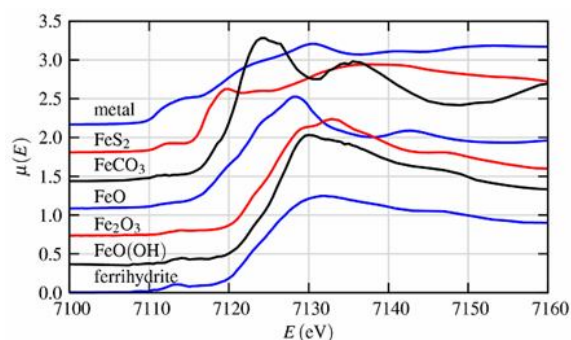
در طبیعت و در فرآیند فوتوسنتز گیاهان، سیانو باکتری‌ها و جلبک‌ها واکنش اکسایش آبه و تولید اکسیژن را با استفاده از کمپلکس اکسند آبه در فوتوسیستم II انجام می‌دهند. ساختار این کمپلکس در شکل 12 الف نشان داده شده است [11]. یک ترکیب خوشه‌ای کلسیم-منگنز اکساید جهت تقلید از طبیعت در اکسایش آبه سنتز و کارایی آن در فرآیند اکسایش آبه مورد بررسی قرار گرفته است [12].

ساختار این ترکیب خوشه‌ای در شکل 12 ب دیده می‌شود که شامل دو بخش متقارن ساختاری است. هر بخش این کلاستر (شکل 12 ج)، شباهت خوبی با کمپلکس اکسند آبه در فوتوسیستم II دارد. در جدول 1 نتایج ساختاری به دست آمده از روش پراش پرتوی  $X$  تک بلور شامل طول پیوندها و فاصله‌های بین اتمی برای کمپلکس اکسند آبه در فوتوسیستم II و ترکیب خوشه‌ای تهیه شده آمده است. علاوه بر آن، نتایج ساختاری از طریق محاسبات DFT نیز نمایش داده شده است.

برای ترکیب خوشه‌ای کلسیم-منگنز تهیه شده، اندازه گیری طیف ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش یافته در لبه جذب منگنز نیز صورت گرفته است. در شکل 13 طیف مربوط به این ترکیب مشاهده می‌شود. این طیف دارای چند پیک اصلی می‌باشد. پیک اول در فاصله 1.89 آنگستروم است که مربوط به فاصله  $Mn-O$  می باشد. این عدد به طور تقریبی میانگینی از فاصله های  $Mn-O$  گزارش شده در جدول 1 می‌باشد. همچنین، در فاصله 2.77 آنگستروم نیز پیک مربوط به فاصله  $Mn-Mn$  دیده می‌شود که این پیک نیز میانگینی از فاصله‌های  $Mn-Mn$  گزارش شده در جدول 1 می‌باشد. پس، آنچه که در طیف‌سنجی ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش یافته درباره فاصله‌های بین اتمی گفته می‌شود، میانگینی از فاصله‌های موجود خواهد بود. البته در سامانه‌های منظمتر، شبیه سازی

**جدول 1.** مقایسه طول پیوندها و فاصله‌های بین فلزی در ترکیب منگنز-کلسیم سنتزی (ترکیب 1) با مقدارهای آن‌ها در کمپلکس اکسند آب در فوتوسیستم II

Bond	1	WOC PSII	1(DFT)	Bond	1	WOC PSII	1(DFT)
Mn1-Mn2	2.745(1)	2.68(5)	2.739	Mn2-O1	1.879(2)	1.82(7)	1.865
Mn1-Mn3	2.728(1)	2.70(3)	2.719	Mn2-O2	1.859(2)	1.83(7)	1.856
Mn2-Mn3	2.855(1)	3.20(8)	2.857	Mn2-O4	1.856(2)	2.02(6)	1.850
Mn1-Ca1	3.399(1)	3.47(3)	3.443	Mn3-O1	1.895(2)	1.90(2)	1.894
Mn2-Ca1	3.389(2)	3.40(6)	3.527	Mn3-O3	1.838(3)	1.90(12)	1.823
Mn3-Ca1	3.377(2)	3.32(3)	3.428	Mn3-O4	1.863(2)	2.20(14)	1.871
Mn1-O1	1.890(2)	1.80(5)	1.881	Ca1-O2	2.444(2)	2.54(8)	2.547
Mn1-O2	1.844(2)	2.70(1)	1.841	Ca1-O3	2.483(3)	2.61(3)	2.518
Mn1-O3	1.813(2)	1.87(8)	1.796	Ca1-O4	2.574(3)	2.67(6)	2.696



**شکل 14.** طیف جذب پرتو  $X$  نزدیک لبه جذب ترکیب‌های مختلف آهن و نمایش خاصیت اثر انگشت این طیف‌سنجی [3].

پایین تر از دیواره مربوط به انتقال‌های الکترونی از لایه‌های الکترونی سطح اتم مانند  $1s$  به لایه‌های الکترونی ظرفیت سامانه است. بنابراین قوانین انتقال الکترون در این نوع جهش‌ها موثر است. انتقال الکترون از لایه  $1s$  به هر اوربیتال  $p$  در دسترس در لایه‌های بالاتر، باعث ایجاد یک پیک جذبی با شدت زیاد در ناحیه پیش از دیواره می‌شود. این تفسیر مطابق با قانون مجاز بودن انتقال‌های الکترونی از لایه  $L$  به لایه  $L+1$  منع لاپورت است. به عنوان نمونه، در اکسیدهای فلزی لایه  $3p$  پر است ولی ما اغلب تراز  $3d$  خالی که نزدیک به تراز فرمی است را داریم. اما انتقال از  $1s$  به  $3d$  غیر مجاز است و چنین انتقالی دارای شدت بسیار کمی می‌باشد. از طرفی اوربیتال‌های  $2p$  اکسیژن و  $3d$  فلز می‌توانند اوربیتال‌های با خاصیت ملکولی  $pd$  را از طریق هیبرید شدن تشکیل دهند. پس افزایش خاصیت  $p$  در این اوربیتال‌های هیبریدی باعث افزایش شدت جذب در این انتقال می‌شود. هر عاملی که قدرت هیبرید شدن را افزایش دهد، باعث افزایش شدت جذب در پیک موجود در ناحیه قبل از دیواره می‌شود. در شکل 16 الف،  $Cr^{6+}$  دارای ساختار چهاروجهی است و ترکیب اوربیتالی  $pd$  قوی دارد که باعث افزایش شدت جذب در ناحیه قبل از دیواره شده است در حالی که  $Cr^{3+}$  با کوردیناسیون هشت‌وجهی دارای پیک با شدت کمتری است (شکل 16 الف).

برای عناصر ردیف اول واسطه انتقال  $1s$  به  $4p$  در برخی موارد

اولیه کاهش باید. سپس این مخلوط بر روی یک نوار چسب کپتونی قرار داده شد و با یک لایه دیگر از این نوار پوشانده شد. لایه بعست آمده به سل نگهدارنده نمونه منتقل و این مجموعه در نیتروژن مایع قرار داده شد. در هنگام اندازه‌گیری طیف جذب پرتو  $X$  نزدیک لبه جذب نمونه به سرعت از نیتروژن مایع خارج و در درون محفظه کرابو قرار داده شد. دمای محفظه کرابو توسط هلیوم مایع در 20 کلوین تنظیم شد. سپس تابش پرتوی  $X$  در محدوده انرژی لبه جذب منگنز به نمونه تابانده و فلورسانس آن با یک آشکار ساز 13 کاناله ثبت شد. اندازه‌گیری در سه نقطه مختلف از سطح نمونه تکرار و داده‌های هر سه نقطه جهت کاهش نوفه و تقویت نشانک‌های سامانه با هم جمع شد. [12].

### تفسیر طیف جذب پرتو $X$ نزدیک لبه جذب

همان‌طور که گفته شد، دیواره جذب انرژی مربوط به جذب پرتو  $X$  نزدیک لبه جذب می‌باشد. تفسیر این ناحیه کار نسبتاً آسانی نیست. اصلی‌ترین مشکل عدم کارایی معادله طیف‌سنجی ساختار ریز جذب پرتو  $X$  گسترش یافته، در اعداد موج پایین ( $k$  کوچک) است، چرا که این معادله دارای وابستگی  $1/k$  می‌باشد. اما با این وجود هنوز اطلاعات شیمیایی مفیدی از این ناحیه قابل برداشت است. از جمله اطلاعات قابل توجه آن تعیین محیط کووالانسی و ظرفیت الکترونی اتم مورد بررسی است. شکل 14 طیف جذب پرتو  $X$  نزدیک لبه جذب مربوط به چند ترکیب مختلف آهن را نشان می‌دهد. به روشنی مشخص است که الگوی شکل و موقعیت طیف هر ترکیب به محیط کوردیناسیونی و عدد اکسایش آهن وابسته است. بنابراین ناحیه جذب پرتو  $X$  نزدیک لبه جذب می‌تواند به عنوان یک آنالیز با خاصیت اثر انگشت جهت تعیین نوع ترکیب‌های مورد نظر استفاده شود. از آنجایی که ماهیت جذب در این ناحیه مربوط به انتقال الکترونی است، جهت تفسیر جذب پرتو  $X$  نزدیک لبه جذب، می‌توان به حالت‌های در دسترس انتقال الکترون و نیز قوانین مربوط به انتقال الکترونی مراجعه کرد [3].

طیف جذب پرتو  $X$  نزدیک لبه جذب خود به دو ناحیه پیش دیواره و دیواره جذب تقسیم می‌شود (شکل 15). همان‌طور که گفته شد، ناحیه دیواره جذب اطلاعاتی درباره عدد اکسایش را ارائه می‌کند و شکل آن نیز دارای خاصیت اثر انگشت می‌باشد. اما می‌توان تصور کرد که انرژی‌های



### نتیجه‌گیری

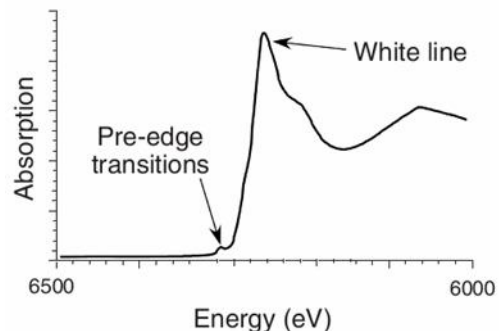
همان‌طور که در مورد یک کمپلکس منگنز بحث شد، طیف سنجی جذب پرتوی X، می‌تواند اطلاعات گسترده‌ای را در مورد جزییات ساختاری یک کمپلکس در اختیار ما قرار دهد.

### سپاسگزاری

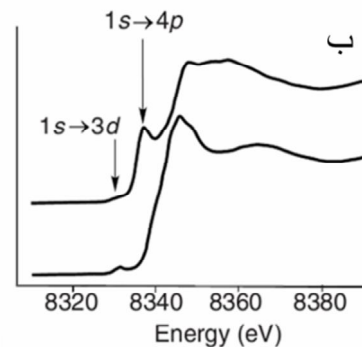
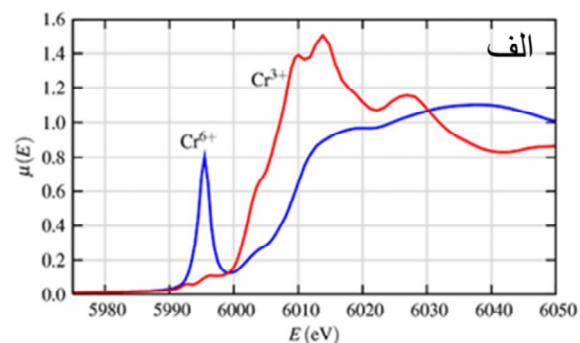
نویسندگان، از دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه، بنیاد ملی نخبگان و فدراسیون سرآمدان علمی ایران بخاطر حمایت‌های مالی و همچنین از استاد هولگر دائو و گروه پژوهشی ایشان برای ارسال اطلاعات جذب پرتوی X مربوط به کمپلکس منگنز سپاسگزاری‌اند.

### مراجع

- 1) J.A. Bearden, A.F. Burr, Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 125.
- 2) J.E. Penner-Hahn, X-ray Absorption Spectroscopy, The University of Michigan, Ann Arbor, MI, USA.
- 3) Matthew Newville, Fundamentals of EXAFS, Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Chicago, IL. Revision 1.6 July 22, 2004.
- 4) J. Als-Nielsen, D. McMorrow, Elements of Modern X-ray Physics, John Wiley & Sons, 2001.
- 5) E.A. Stern, S.M. Heald, E.E. Koch, Principles and Applications of EXAFS, Chapter 10 in: Handbook of Synchrotron Radiation, North-Holland, 1983, pp. 995-1014.
- 6) R.W. Strange, N.J. Blackburn, P.F. Knowles, S.S. Hasnain, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 7157.
- 7) B.K. Teo, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 3990.
- 8) J.J. Rehr, R.C. Albers, S.I. Zabinsky, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 3397.
- 9) D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1204.
- 10) T.L. Stemmler, T. Barnhart, J.E. Penner-Hahn, C.E. Tucker, P. Knochel, M. Bohme, G. Frenking, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 12489.
- 11) M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, Yamamoto, H. Ago and Jian-Ren Shen, Nature 517 (2015) 99.
- 12) Y. Mousazade, M.R. Mohammadi, R. Bagheri, R. Bikas, P. Chernev, Z. Song, T. Lis, M. Siczek, N. Noshiranzadeh, S. Mebs, H. Dau, I. Zaharieva, M.M. Najafpour, Dalton Trans. 49 (2020) 5597.



شکل 15. ناحیه‌های مختلف یک طیف جذب پرتو X نزدیک لبه جذب [2].



شکل 16. الف) طیف جذب پرتو X نزدیک لبه جذب مربوط به ترکیب  $\text{Cr}^{6+}$  (چهاروجهی آبی) و  $\text{Cr}^{3+}$  (هشتوجهی قرمز) [3].  
ب) طیف جذب پرتو X نزدیک لبه جذب ترکیب‌های  $\text{Ni}^{II}$  چهارگنوردینه. بالا: ترکیب مربع مسطح  $\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2$  و پایین: ترکیب چهاروجهی  $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$  [2].

قابل مشاهده است و این انتقال می‌تواند یک علامت برای تشخیص وجود ترکیب‌های  $\text{Cu(I)}$  و کمپلکس‌های  $\text{Ni(II)}$  و  $\text{Cu(II)}$  با ساختار مربع مسطح باشد. این انتقال برای این ترکیب‌ها دارای جذب شدیدتری نسبت به ترکیب‌های آن‌ها با ساختار چهاروجهی است (شکل 16 ب). شدت زیاد این انتقال در ساختار مربع مسطح احتمالاً به علت کاهش اختلاط اوربیتال  $2p_z$  فلز با اوربیتال‌های لیگاند است.