

مروری بر کاربردهای طیف‌سنجی و تصویربرداری پرتو X سینکروترون

ابوالفضل کشتکار وناشی^۱، حسین قاسم زاده محمدی^۱، شیروان افراز^۱، سعید اصغری زاده^۲،

محمد لامعی رشتی^۳ و منا حداد^۱

۱. دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

۲. پژوهشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز

۳. پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران

پست الکترونیکی: hoghasemzadeh@sci.ikiu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۸/۱۸؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۷/۲۹)

چکیده

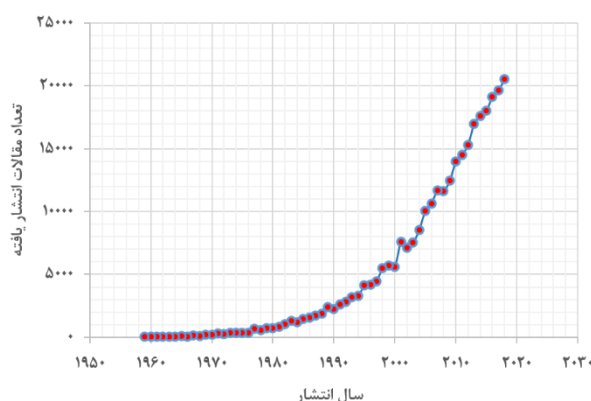
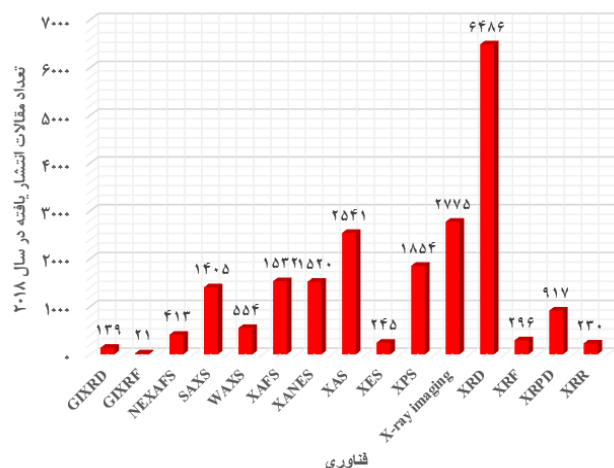
تابش سینکروترون، از یک نور قطبی و موازی با درخشندگی خیلی زیاد و شدت بالا تشکیل شده است که شامل گستره وسیعی از طول موج‌ها، از فروسرخ تا پرتوهای X پراورزی است. در این مقاله خلاصه‌ای از کاربردهای تابش سینکروترون در طیف‌سنجی و تصویربرداری به کمک پرتو X ارائه شده است. این کاربردها شامل پراش پرتو X مواد پودری (XRPD)، پراکندگی پرتو ایکس در زوایای بزرگ (WAXS)، پراکندگی پرتو ایکس در زوایای کوچک (SAXS)، فلورسانس پرتو X (XRF)، بازتاب‌سنجی پرتو X (XRR)، جذب لبه نزدیک ساختار ظرفیت پرتو X (NEXAFS)، جذب لبه نزدیک ساختار پرتو X (XANES)، طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتو X (XPS)، طیف‌سنجی نشری پرتو X (XES) و تصویربرداری به کمک پرتو X است. این تکنیک‌ها، برای مشخصه‌یابی انواع ساختارهای مواد مختلف در اندازه‌های میکرو و نانو توانایی بالایی دارند. علاوه بر این، استفاده از این فناوری‌ها مزیت‌هایی مانند صحت بیشتر اندازه‌گیری‌ها، بهبود نسبت "علامت به نوفه"، تفکیک فضایی بهتر و سرعت بیشتر جمع‌آوری داده‌ها دارد.

واژه‌های کلیدی: تابش سینکروترون، طیف‌سنجی پرتو X، تصویربرداری پرتو X

۱. مقدمه

متنوعی یافته است. علاوه بر آن، طرح ملی چشمه نور ایران، ما را بر آن داشت که در مروری کوتاه به این موضوع مهم بپردازیم تا گوشه‌ای از توانایی‌های این ابزار برای پژوهشگران آشکار شود. پیشرفت‌ها و توسعه فناوری‌های مورد استفاده در این زمینه در سال‌های اخیر، بسیار قابل توجه است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، از دهه پنجم قرن

طیف‌سنجی و تصویربرداری با پرتو X در پژوهش‌های علوم مختلف مانند شیمی، فیزیک، علم مواد، پزشکی، علوم زیستی و همچنین در بسیاری از صنایع مختلف، اهمیت زیادی دارد. از طرف دیگر، سینکروترون ابزاری قدرتمندی در پژوهش‌های علمی است که با توجه به توانایی‌های بالای آن، کاربردهای



شکل ۲. مقالات انتشار یافته در سال ۲۰۱۸ با استفاده از تابش سینکروترون به تفکیک فناوری (این اطلاعات از اسکوپوس با استفاده از کلمات کلیدی نام فناوری به علاوه "synchrotron" و با جست‌وجو در بخش‌های عنوان، چکیده و کلمات کلیدی مقالات به دست آمده است).

شکل ۱. مقالات انتشار یافته از سال ۱۹۵۰ تا انتهای سال ۲۰۱۸ در ارتباط با تابش سینکروترون (این اطلاعات از سایت اسکوپوس با استفاده از کلمه کلیدی "synchrotron" و با جست‌وجو در کل متن مقاله به دست آمده است).

مولکولی دارد. در این مجموعه، الکترون‌ها در تفنگ الکترونی تولید می‌شوند و بعد سرعت آنها در شتابگر اولیه به نزدیکی سرعت نور می‌رسد و سپس به کمک شتابگر دیگری که تقویت کننده^۱ نامیده می‌شود، شتاب می‌گیرند تا انرژی آنها به چند گیگا الکترون‌ولت برسد. این الکترون‌های پرشتاب سپس به یک حلقه انبارش^۲ با محیطی که می‌تواند تا اندازه چندین کیلومتر باشد، در خلأ خیلی بالا، تزریق می‌شوند. در این حلقه انبارش، الکترون‌ها تحت نیروی میدان مغناطیسی تغییر جهت می‌یابند و در اثر این شتاب عرضی، امواج الکترومغناطیس در محدوده یک مخروط باریک، مماس بر جهت حرکت الکترون‌ها، گسیل می‌شوند که تابش سینکروترون (SR) نامیده می‌شود [۱].

تابش سینکروترون ویژگی‌های خاصی دارد (الف) روشنایی بسیار بالا: درخشندگی پرتو X (تعداد فوتون در واحد سطح و در واحد زاویه) از منابع نسل سوم سینکروترون (مطابق شکل ۳) ۱۰۵ الی ۱۰^{۱۲} برابر شدیدتر از منابع معمول آزمایشگاهی است، یعنی زمان لازم برای ثبت الگوی پراش به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد، در حالی که وضوح تصاویر نیز خیلی

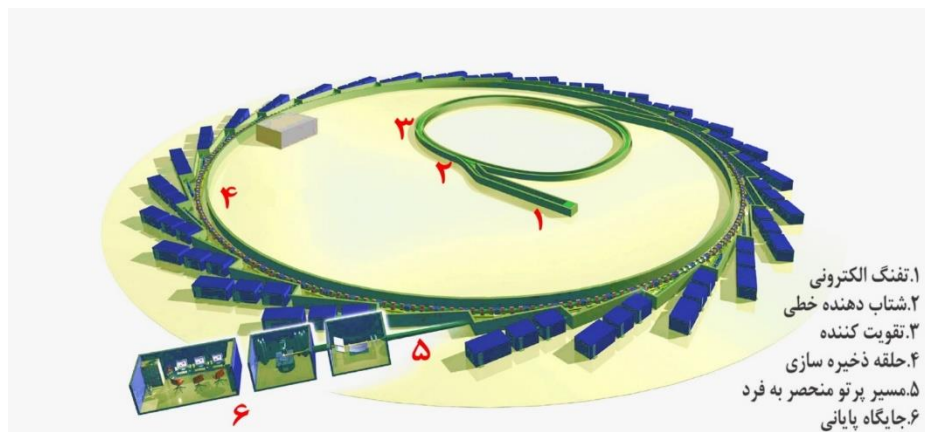
بسیستم میلادی تا کنون، مقالات پژوهشی منتشر شده در ارتباط با تابش سینکروترون، با سرعت زیادی افزایش داشته است و از ۳۴۹ مقاله در سال ۱۹۷۵، به ۲۰۵۶۵ مقاله در سال ۲۰۱۸ رسیده است. دلیل این روند افزایشی سریع، تأسیس منابع تابش سینکروترون در شهرها و کشورهای مختلف جهان در سال‌های اخیر، نیاز روزافزون محققان به استفاده از این فناوری و توانایی بالای آن در حل بسیاری از مسائل و موضوعات تحقیقاتی و صنعتی است. از آنجا که سینکروترون یک ابزار تحقیقاتی بسیار پرکاربرد است، پیش‌بینی می‌شود این روند افزایشی حفظ شده و یا با افزوده شدن تعداد مراکز دارای منبع سینکروترون، سرعت رشد آن افزایش بیشتری یابد.

در شکل ۲، مقالات پژوهشی چاپ شده در سال ۲۰۱۸ که از فناوری‌های مختلف تابش X سینکروترون بهره می‌گیرند، آمده است. مقاله‌ها و پژوهش‌های بیشتر در برخی از فناوری‌ها (مانند XRD)، نشان دهنده پرکاربرد بودن آن فناوری در زمینه‌های مختلف پژوهشی است.

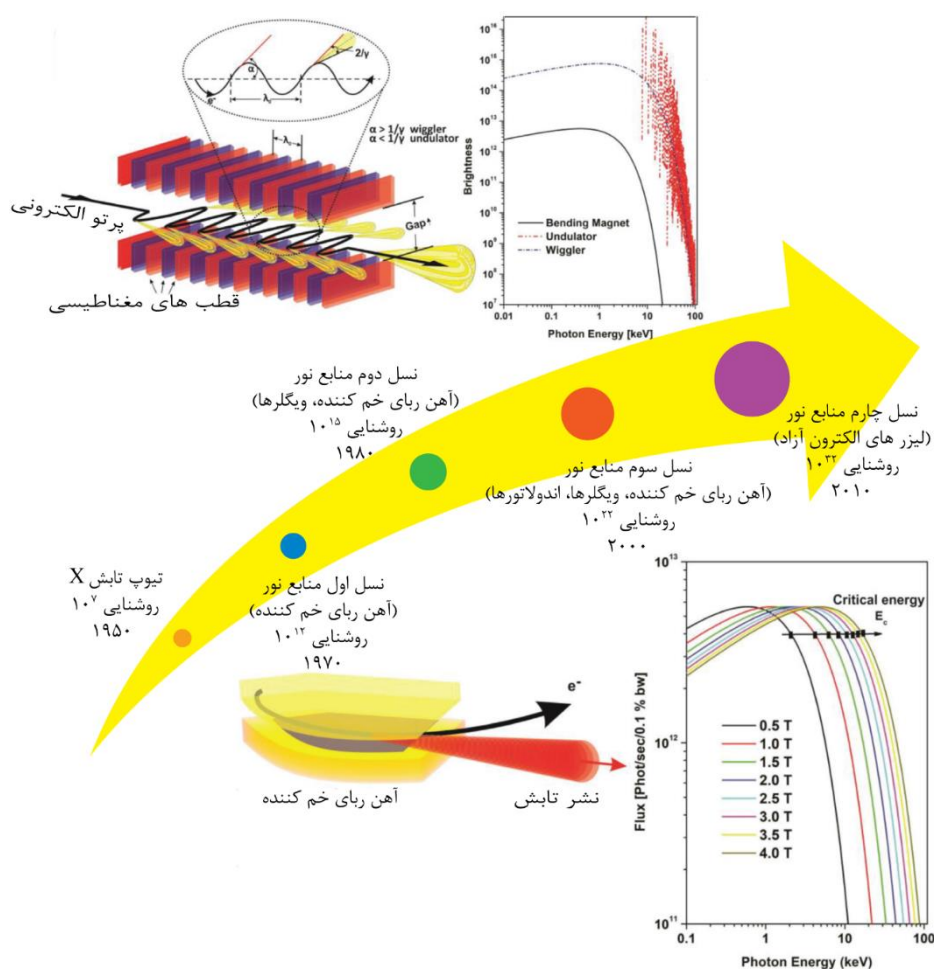
همان طور که پیشتر گفته شد "سینکروترون" یک منبع پیشرفته نور کاملاً موازی و با شدت بسیار بالا است که مزایای خاصی در تعیین مشخصات ساختاری مواد، در مقیاس اتمی و

۱. Booster

۲. Storage ring



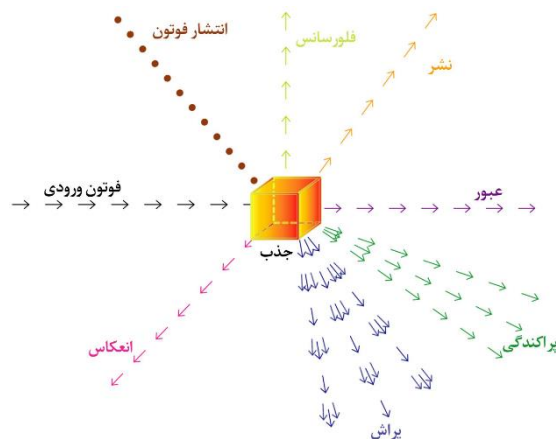
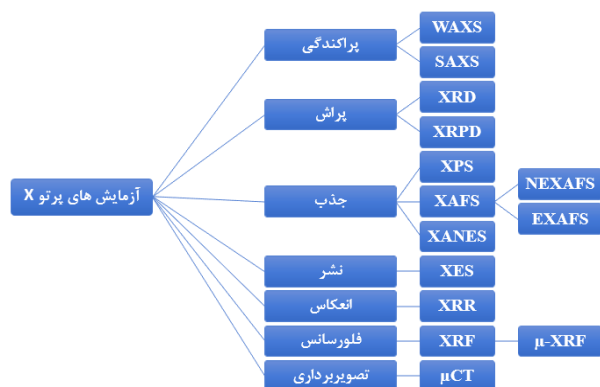
شکل ۳. تصویر منبع نور سینکروترون (نسل ۳).



شکل ۴. نسل‌های مختلف منابع تابش نور [۳].

قدیمی‌تر به صورت نمایی افزایش یافته است. (ب) موازی بودن: نور سینکروترون کاملاً موازی است و از این رو نسبت به جایی که منتشر می‌شود، حداقل پخش‌شدگی را دارد.

بیشتر می‌شود. در شکل ۴ مقایسه‌ای از روشنایی منابع نور نسل‌های مختلف آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود شدت تابش این منابع در نسل‌های جدید نسبت به نسل‌های



شکل ۵. طرحی از فرایندهای مربوط به برهمکنش های اصلی بین فوتون و ماده [۶].

شکل ۶. برخی از انواع آزمایش ها و روش های شناسایی و تشخیص ساختار با پرتو X سینکروترون.

تولید می شود و در گروه دوم پس از برخورد پرتو X با ماده، الکترونی از ماده خارج می شود که به طور کلی "طیف بینی فوتوالکترون" نامیده می شود. طرحی از این برهمکنش ها و آزمایش های مرتبط با آنها در شکل های ۵ و ۶ آمده است. شکل ۵ طرحی از برهمکنش پرتوهای الکترومغناطیس را با یک ماده نشان می دهد.

شایان ذکر است که این روش ها در حال توسعه اند و با گذشت زمان، روش های جدیدتری برای شناسایی و تشخیص ساختار مواد ایجاد می شوند.

۲. تصویربرداری پرتو X سینکروترون

یکی از تفاوت های اساسی تصویربرداری پرتو X سینکروترون با تصویربرداری متعارف، استفاده از پرتو X تکفام در این نوع تصویربرداری است که ویژگی های خاصی را فراهم می کند. قدرت تصویربرداری سینکروترون اصولاً در دو مورد است: (۱) توانایی تصویرسازی مستقیم از درون اجزاء سازنده موجودات زنده مانند توموگرافی اجزاء پیچیده با "وضوح فضایی" و "وضوح زمانی" بالا. (۲) گردآوری نسبتاً سریع و آسان داده ها [۷]. تصویربرداری دو بعدی، آسیب های وارد به یک نمونه را به طور یکپارچه نشان می دهد. از طرف دیگر، تصویربرداری سه بعدی از نظر هندسی پیچیدگی های خاص خود را دارد چون در آن، نمونه باید در معرض پرتو X در طول یک چرخش ۱۸۰

(ج) گستره طیفی وسیع: این تابش، گستره وسیع انرژی از فرو قرمز تا پرتو X را دربر می گیرد که در نتیجه امکان گزینش یک طول موج و یا طول موج های متفاوت در یک آزمایش را فراهم می کند. (د) زمان پالس کوتاه^۱: انتشار نور با زمان پالس کوتاه (مدت پالس در بازه نانو ثانیه) وضوح فرایندها و تصویرها را در همه مقیاس های زمانی، امکان پذیر می سازد [۱ و ۲].

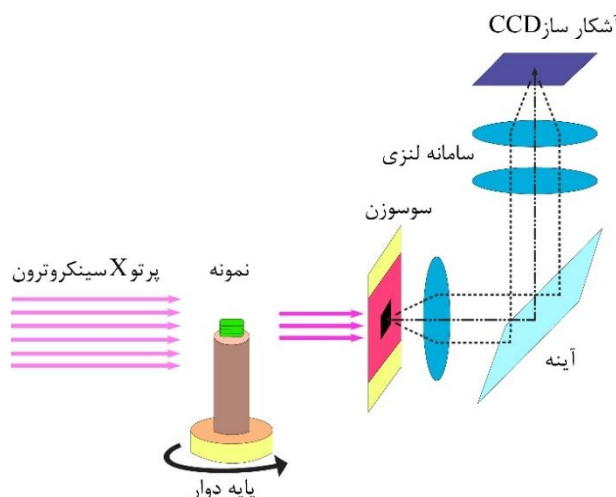
همچنین تابش سینکروترون می تواند بر روی یک منطقه بسیار کوچک با فوتون های خیلی بیشتر از نور معمولی، متمرکز شود. همه این ویژگی ها نسبت علامت به نوفه^۲ را بسیار بهبود می بخشد. همچنین، زمان به دست آوردن^۳ اطلاعات، کاهش می یابد و نیز "تفکیک فضایی" و "تفکیک زمانی" بهتر می شود. این مزیت ها، تابش سینکروترون را به یک ابزار برجسته برای کاربرد در علوم مختلف مانند فیزیک، شیمی، زیست شناسی، پزشکی، علم مواد، محیط زیست و نانوفناوری تبدیل کرده است [۲، ۴ و ۵].

برهمکنش پرتو X با ماده به روش های مختلفی صورت می گیرد که پایه و اساس روش های مختلف طیف سنجی و تصویربرداری با پرتوهای X را فراهم کرده است. در برهمکنش پرتو X با ماده می توان دو گروه از پدیده ها را مشاهده کرد: در گروه اول پس از برخورد پرتو X با ماده، پرتوهای X جدیدی

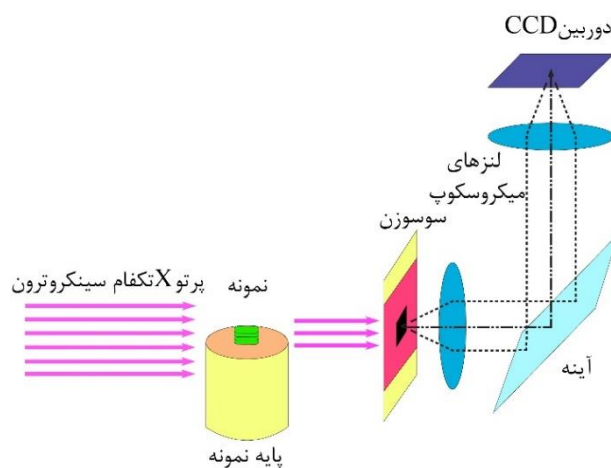
۱. Short pulsed time

۲. Signal to noise ratio

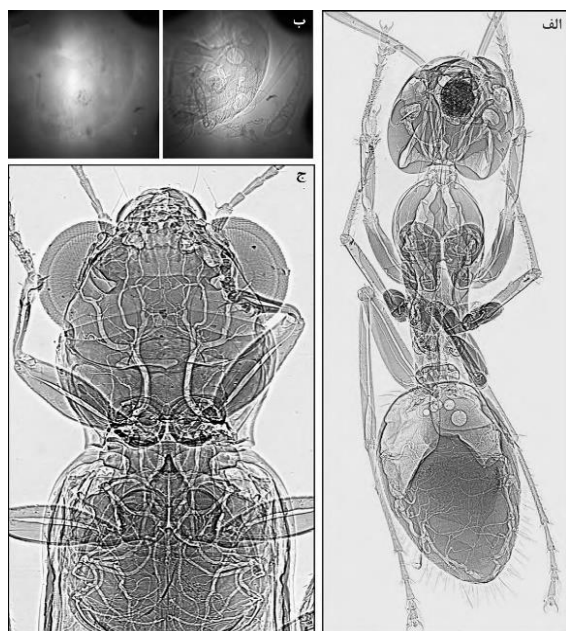
۳. Acquisition time



شکل ۸. طرحی از توموگرافی پرتو ایکس سینکروترون [۱۲].



شکل ۷. طرحی از تصویر برداری پرتو ایکس سینکروترون [۱۱].



شکل ۹. نمونه‌هایی از تصویربرداری پرتو X سینکروترون حشرات، (الف) تصویر با کیفیت از مورچه کارگر، (ب) توانایی تصویربرداری با استفاده از روش تضاد فاز^۲ با پرتو X سینکروترون، شامل دو تصویر از سر مورچه نجار^۳ در صورت‌بندی جذب تنها (چپ) و در صورت‌بندی تضاد فاز (راست) و (ج) تصویر با کیفیتی از سوسک کاربید^۴ [۷].

در اندازه میلی‌متری و سانتی‌متری در نمونه‌های زنده و ثابت با یک وضوح فضایی در محدوده میکرومتر، قابل مشاهده است.

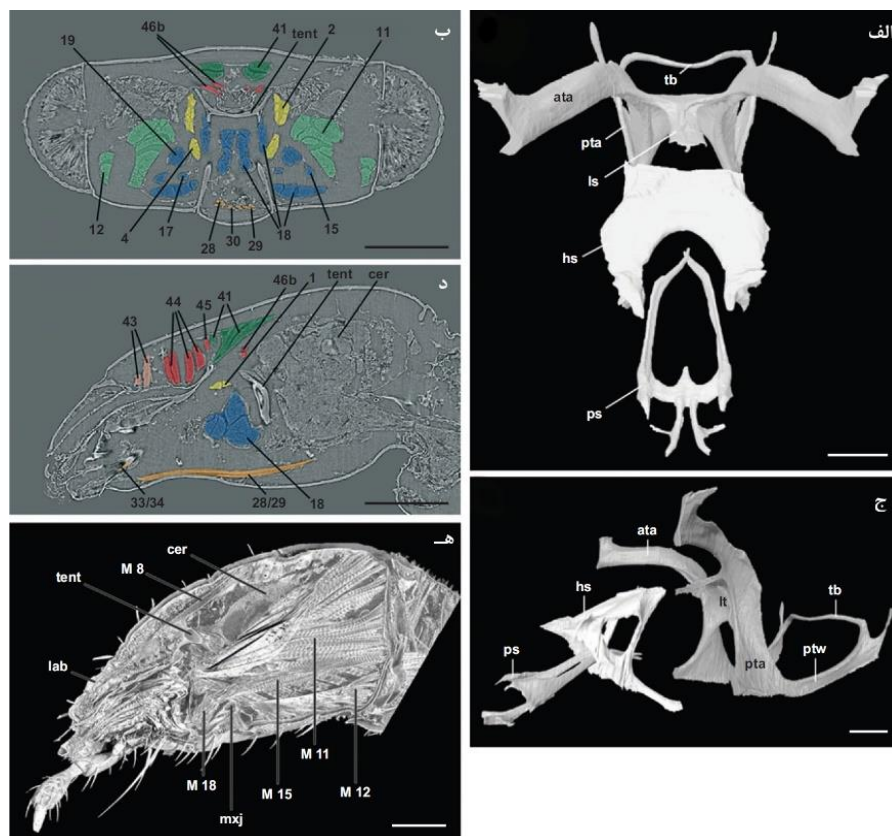
درجه قرار گیرد. علاوه بر این، به‌منظور آشکار کردن ترک‌ها، اندازه و کسل^۱ باید یک میکرومتر یا کمتر باشد. منابع آزمایشگاهی معمول در صورتی می‌توانند این وضوح را ایجاد کنند که فاصله نمونه تا منبع یک تا سه میلی‌متر باشد، که باعث ایجاد محدودیت در اندازه و طراحی دستگاه پرتو X می‌شود. در مقابل، پرتوهای خطی تصویربرداری سینکروترون می‌توانند فضای به مراتب بزرگ‌تری را اطراف نمونه فراهم کنند. این مزیت به‌طور گسترده‌ای برای "آزمایش‌های درجا" با محیط‌های متفاوت استفاده می‌شود. همچنین همگرایی فضایی پرتوهای منابع نسل سوم، به آشکار شدن ترک‌های ریزتر از وکسل کمک می‌کنند که این مزیت، مرهون اختلاف فاز پرتوهای گسیلی در سینکروترون‌های نسل سوم است [۸-۱۰]. طرحی از آزمایش‌های تصویربرداری و توموگرافی پرتو X سینکروترون در شکل‌های ۷ و ۸ آمده است. مشاهده می‌شود که در توموگرافی، نمونه بر روی یک پایه دوار چرخیده و پس از برخورد نور به تمام قسمت‌های آن، امکان تهیه تصاویر سه بعدی فراهم می‌شود. به عنوان مثال، تصویربرداری پرتو X سینکروترون، یک پنجره جدید در دنیای دانش‌های مربوط به تنفس حشرات، ایجاد کرده است [۷]. شکل ۹ تصویربرداری پرتو X سینکروترون را از مورچه کارگر و سوسک کاربید نشان می‌دهد. با تصویربرداری پرتو X سینکروترون، اندام‌ها

۲. Phase-contrast

۳. Carpenter

۴. Carabid

۱. Voxel



شکل ۱۰. تصویرهای SR- μ CT از سوسک سوسن (خانواده استافیلینید) (الف) رندر جانبی سه بعدی از فرونت در سال، (ب) بخش های مجازی. (ج) رندر جانبی از جی. فاسیاتا، (د) طرح عرضی و (ه) الگوی سه بعدی از سر با قسمت چپ از برش سر برای مشاهده درون کپسول سر و پلان سهمی وار از سر [۱۳].

آناتومی حشرات [۱۵] نشان داده که این ابزار در مشاهده جزئیات عضلات پیچیده در سر حشره‌ای با قطر تقریباً ۰/۵ میلی‌متر، توانایی خوبی دارد. شکل ۱۰ تصویرهای SR- μ CT از بخش‌های مختلف سوسک سوسن را نشان می‌دهد. شکل ۱۰-هـ بازسازی تصویر سه بعدی از درون سر را به نمایش گذاشته است. تضاد و تمایز بین بافت‌های مختلف در تصویر CT برای تشخیص انواع ساختارهای کوتیکولار و همچنین انواع بافت‌های نرم، مانند بافت عضلانی و بافت عصبی از یکدیگر کافی است [۱۳].

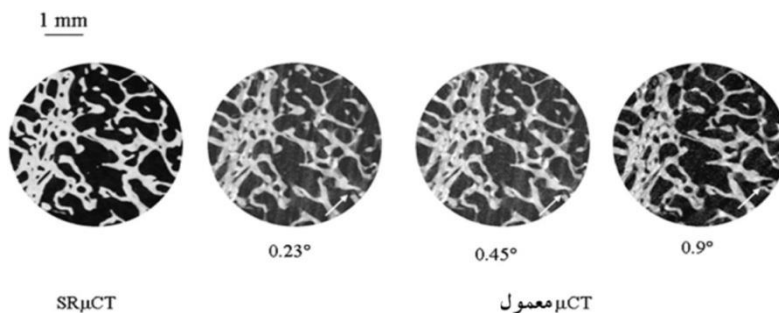
مقایسه تصویربرداری معمول پرتو X و تصویربرداری با استفاده از منابع سینکروترون در شکل ۱۱ نشان می‌دهد که نسبت "علامت به نوفه" بیشتر و در نتیجه وضوح تصاویر بهتری با استفاده از منابع سینکروترون به دست می‌آید.

این در حالی است که به دلیل محدودیت دستگاه‌های سنتی و مرسوم در ریخت‌شناسی^۱ سه بعدی بافت‌های درونی مربوط به نمونه‌های زیستی، امکان مطالعه فیزیولوژیکی و مکانیک زیستی^۲ این نمونه‌ها، در مقیاس زیر میلی‌متر با مشکلات جدی مواجه است [۱۳].

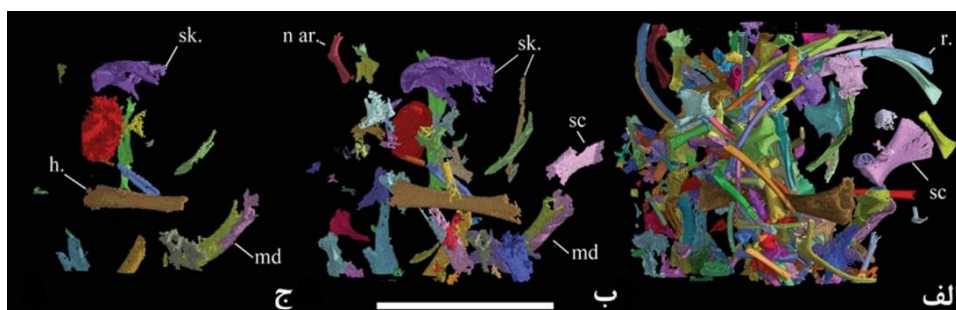
مثال دیگر، تصویربرداری سه بعدی از استخوان‌ها با پرتو X سینکروترون است. روش‌های فراهم کردن تصویر سه بعدی از استخوان‌ها در محیط آزمایشگاهی شامل استفاده از تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) و میکروتوموگرافی رایانه‌ای (μ CT) است [۱۴]. در اینجا نمونه‌هایی از روش‌های تصویربرداری آمده است. کاربرد اخیر SR- μ CT برای بررسی

۱. Morphology

۲. Biomechanics



شکل ۱۱. تصویرهای توموگرافی میکرورایانه‌ای معمولی از نمونه‌های یکسان با استفاده از منابع پرتو سینکروترون (آخرین تصویر در سمت چپ) و منابع تابش مرسوم (دیگر تصویرها) در مرحله‌های چرخش ۰/۲۳°، ۰/۴۳° و ۰/۹۰° درجه را نشان می‌دهد. نسبت علامت به نوفه در سامانه تابش سینکروترون بیشترین مقدار را دارد و در سامانه‌های تابشی مرسوم با افزایش درصد چرخش کاهش می‌یابد. به گسستگی تراپکولار در تصویرهای پرتو X مرسوم نگاه کنید (۱۴).



شکل ۱۲. مقایسه تعداد استخوان‌های مشاهده شده از تصویر تخم SK1-1 با استفاده از فناوری‌های مختلف میکروتوموگرافی. (الف) -PPC-SR-μCT ۲۶۵ استخوان قابل رویت است، (ب) SR-μCT ۶۲ استخوان قابل رویت است و (ج) μCT ۲۱ استخوان قابل رویت است. h: استخوان بازو، n.ar: قوس عصبی، md: آرواره، r: دنده، sc: کتف، sk: جمجمه [۱۶].

شده‌اند. مشاهده می‌شود که تصویربرداری با فناوری سینکروترون PPC-SR-μCT بیشترین وضوح و کیفیت را در میان تصویرهای گرفته شده دارد؛ به طوری که بخش‌هایی از ساختار استخوان‌ها که در روش‌های دیگر قابل مشاهده نیست، در این روش، با جزئیات خوبی مشاهده شده است.

۳. طیف‌سنجی جذبی پرتو X سینکروترون (XAS)

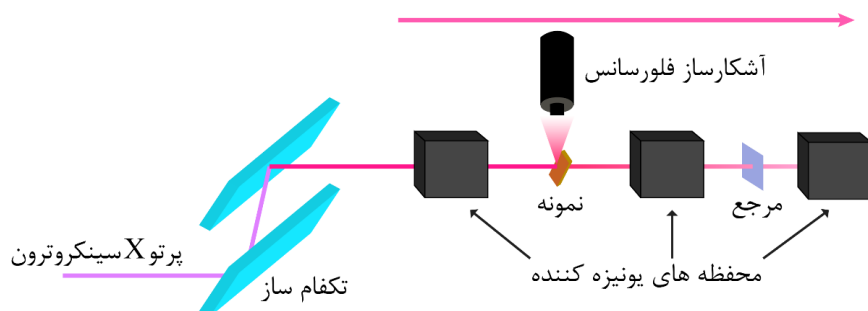
طیف‌سنجی جذبی پرتو X سینکروترون شامل تعدادی از فناوری‌های مرتبط با جذب پرتو X است که برای پژوهش در مورد ساختار مواد مفید است. استفاده از این فناوری‌ها در سراسر جهان به دلیل در دسترس بودن تابش سینکروترون، افزایش یافته است. از آنجا که هر عنصر طیف جذبی

شکل ۱۱ تصویرهای توموگرافی میکرورایانه‌ای^۱ معمولی از نمونه‌های یکسان با استفاده از منابع پرتو سینکروترون (آخرین تصویر در سمت چپ) و منابع تابش مرسوم (دیگر تصویرها) در مرحله‌های چرخش ۰/۲۳°، ۰/۴۳° و ۰/۹۰° درجه را نشان می‌دهد. نسبت علامت به نوفه در سامانه تابش سینکروترون بیشترین مقدار را دارد و در سامانه‌های تابشی مرسوم با افزایش درصد چرخش کاهش می‌یابد. به گسستگی تراپکولار^۲ در تصویرهای پرتو X مرسوم نگاه کنید (۱۴).

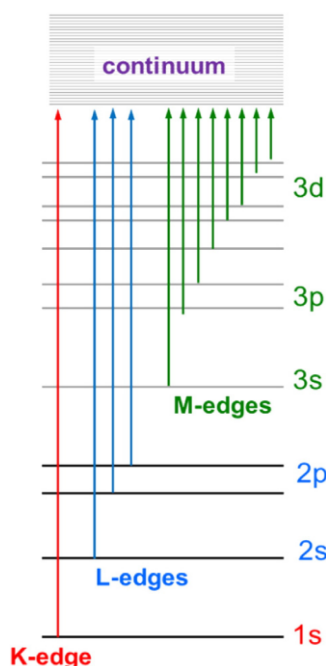
شکل ۱۲ مقایسه تصاویر استخوان‌های تخم SK1-1 که فسیل مربوط به تخم نوعی دایناسور مربوط دوره کرتاسه است را نشان می‌دهد که با روش‌های مختلف تصویربرداری ثبت

۱. Microcomputed tomography

۲. Trubecular



شکل ۱۳. طرحی برای طیف‌سنجی جذبی پرتو X سینکروترون [۲۰].



شکل ۱۴. انتقالات ناشی از تحریک یک الکترون پایه و لبه‌های XAS مربوط به آن [۲۱].

۱.۳. جذب لبه نزدیک پرتو X سینکروترون (XANES)

ناحیه طیفی XANES دو ویژگی مشخص را نشان می‌دهد: افزایش شدید در جذب، که نتیجه یونش و برانگیخته شدن مربوط به الکترون پایه است و نیز نوار جذبی قبل از لبه، که از انتقالات اوربیتال مولکولی مربوط ایجاد شده است. ناحیه XANES اطلاعات ساختاری الکترونی را فراهم می‌کند. موقعیت لبه معمولاً به عنوان شاخصی برای حالت اکسایش اتم استفاده می‌شود. علاوه بر این ویژگی‌های قله قبل از لبه به

پرتو X منحصر به فرد دارد، این فناوری می‌تواند اطلاعات مفیدی را در مورد درصد عناصر، محیط اطراف اتم‌ها، وضعیت هندسی اتم‌ها، چگالی الکترونی، حالت اکسایش، فواصل بین اتمی و غیره را برای مواد میکرو متخلخل، کاتالیزورهای ناهمگن، نانوذرات و مواد جامد دیگر به دست دهد [۱۷-۱۹]. در شکل ۱۳ طرحی در مورد اساس کار طیف‌سنجی جذبی پرتو X سینکروترون آمده است.

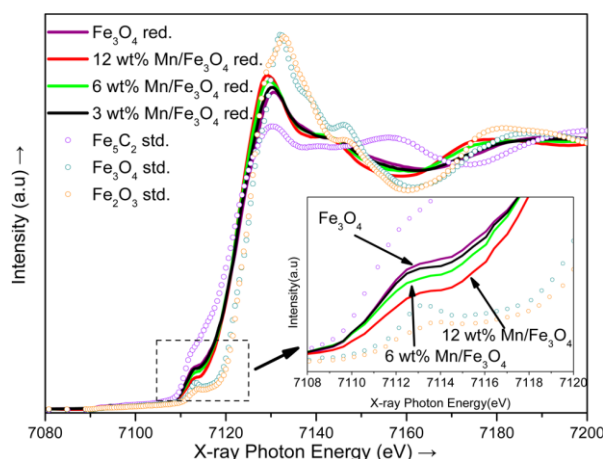
در اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی جذبی، جذب پرتو X تابعی از انرژی پرتو X فرودی است. در این طیف‌سنجی پس از تحریک یک الکترون پایه، یک تغییر چشمگیر در ضریب جذب رخ می‌دهد. این تغییر شدید در طیف جذبی به عنوان "لبه جذب" معرفی می‌شود. هر لبه جذب زمانی اتفاق می‌افتد که یک الکترون پایه بتواند پرتو X با انرژی مساوی یا بزرگ‌تر از انرژی پیوستگی آن را جذب کند. نام‌گذاری لبه XAS مربوط به سطح پایه، به تراز که الکترون از آن جدا شده است، بستگی دارد (شکل ۱۴) [۲۱].

طیف XAS حاصل می‌تواند به دو ناحیه تقسیم شود (شکل

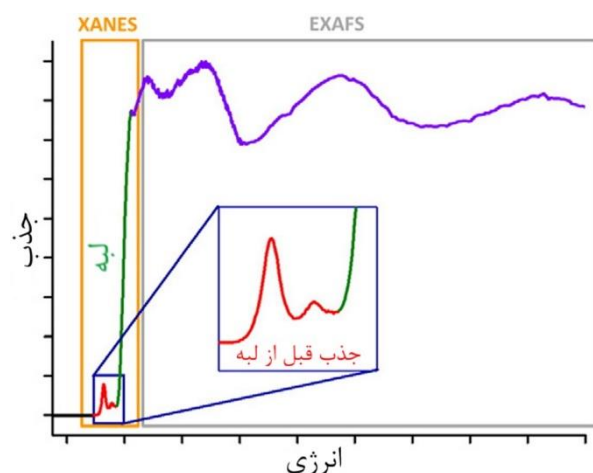
(۱۵):

الف) جذب پرتو X ساختار نزدیک لبه (XANES)، قسمت کم انرژی، در ناحیه پایین لبه یا در لبه و یا بالای لبه در گستره ۲۰-۵۰ الکترون‌ولت.

ب) جذب پرتو X گسترده شده ساختار ظریف (EXAFS)، قسمت پرانرژی، ده‌ها تا صدها الکترون‌ولت بالای لبه.



شکل ۱۶. طیف XANES نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با منگنز به عنوان کاتالیزور در مقایسه با طیف‌های استاندارد [۲۲].



شکل ۱۵. طیف جذبی پرتو X، نشان دهنده ناحیه جذب تابش X نزدیک به لبه (XANES) شامل ویژگی قبل از لبه و بالای لبه (EXAFS) [۲۱].

XANES را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود حضور و توزیع نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید و عناصر کلسیم و پتاسیم در بافت‌های مختلف گیاه، مشخص شده است. شکل ۱۷. ب مقطع عرضی بخشی از استوانه مرکزی ریشه گیاه که با محلول TiO_2NPS در حجم 500 g/L به مدت ۱۵ روز در تماس قرار گرفته را نشان می‌دهد. در حالی که شکل ۱۷. د نقشه سه رنگ $\mu\text{-XRF}$ از سطح مقطع را نشان می‌دهد. در این شکل رنگ قرمز Ti، سبز Ca و آبی K است [۲۷].

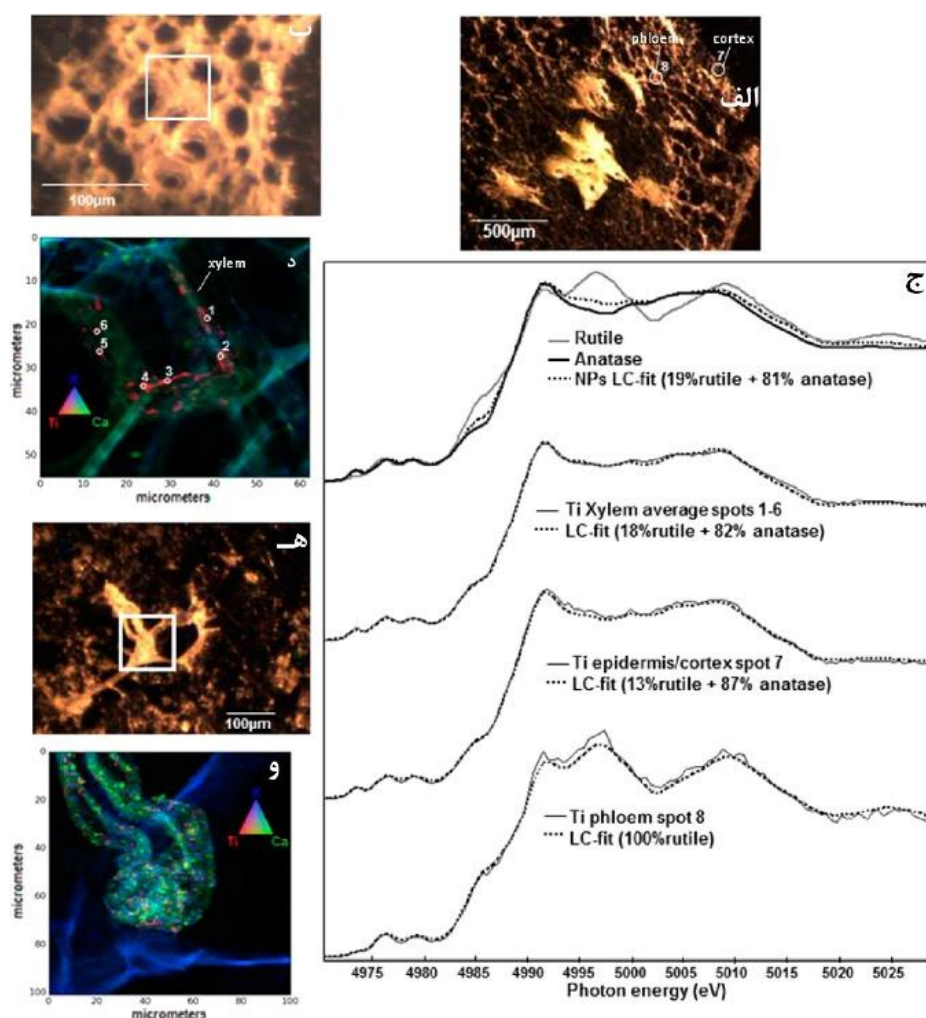
۲.۳. طیف‌سنجی جذب نزدیک لبه ساختار ظرفیت پرتو X (NEXAFS)

در صورتی که الکترون پایه، یونیزه شدن را به طور پیوسته ادامه دهد، یک طول موج فوتوالکترون از اتم منتشر می‌شود و انتشار برگشتی به وسیله الکترون‌های اتم‌های مجاور رخ می‌دهد. امواج برون‌گرا و امواج انتشار برگشتی تداخل می‌کنند که نتیجه تلفیق جذب به عنوان EXAFS معرفی می‌شود. از طریق تحلیل و بررسی ناحیه EXAFS، اطلاعاتی درباره نوع و فاصله نزدیک‌ترین اتم‌های همسایه می‌تواند فراهم شود. همچنین در موارد خاص، زاویه پیوند نیز به دست می‌آید.

XAFS به طور گسترده‌ای برای تعیین مکان هندسی اتم‌ها و یا ساختارهای الکترونی مواد، مورد استفاده قرار می‌گیرد که

تقارن ساختار مورد مطالعه مربوط می‌شود. موقعیت و تعداد قله‌ها به حالت اکسایش، عدد کثوردیناسیون، ویژگی پیوند کووالانسی و تقارن مربوط می‌شود؛ همچنین، با استفاده از این اطلاعات می‌توان نانو ذرات را مشخصه‌یابی کرد [۲۱]. به عنوان مثال، مشخصه‌یابی نانو ذرات اکسید آهن اصلاح شده با منگنز به عنوان کاتالیزور در شکل ۱۶ آمده است. طیف‌های استاندارد XANES استانداردهای اکسید آهن Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 به همراه Fe_5C_2 نمایش داده شده و طیف‌های نانو ذرات Fe_3O_4 به همراه مقادیر گوناگون Mn، مشخصه‌یابی شده است [۲۲]. ملاحظه می‌شود که تغییر درصد منگنز به سهولت قابل ردیابی است.

در XAS و به طور خاص در طیف‌سنجی XANES الکترون‌های حالت پایه به سطوح خالی از الکترون برانگیخته می‌شوند. از آنجا که XANES به محیط پیرامون اتم، مانند تعداد الکترون‌های ظرفیت و صورت‌بندی اسپینی آنها، بار قراردادی، تقارن، عدد کثوردیناسیون، و آرایش هندسی لیگاندها خیلی حساس است، اطلاعات ساختاری مفیدی در مورد تقارن الکترونی عناصر مورد نظر فراهم می‌کند [۲۳-۲۶]. مثالی دیگر از استفاده این فناوری در شکل ۱۷ آمده است. این شکل توزیع فضایی و شکل‌گیری نانوذرات TiO_2 در ریشه‌ها، برگ‌ها، و مویچه‌های بوته خیار توسط سینکروترون $\mu\text{-XRF}$ و $\mu\text{-XANES}$



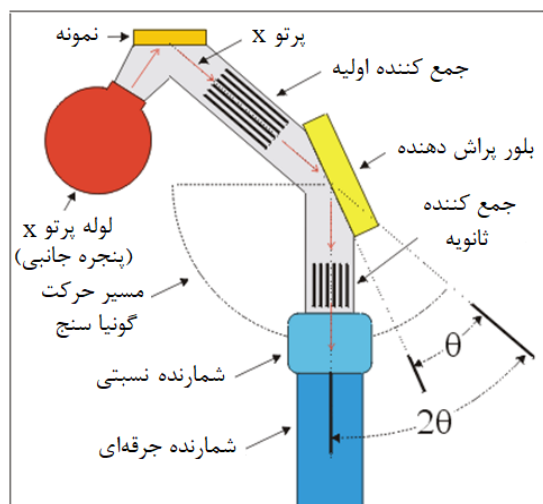
شکل ۱۷. تصاویری از ریشه گیاه خیار که با محلول TiO_2NPS ۵۰۰ g/l به مدت ۱۵ روز در تماس بوده است. تصویر میکروسکوپ ویدئویی از ریشه خیار. (الف) تصویر میکروسکوپ ویدئویی از برش عرضی ریشه گیاه جایی که علامت زده شده ناحیه‌ای است که با میکرو XANES به دست آمده است. نقشه به دست آمده در ۱/۵ keV با زمان ماندگاری ۲۰۰ میلی‌ثانیه و ابعاد ۰/۳ میکرومتر، (ب) بافت لیفی استوانه، (ج) طیف میکرو XANES (شکل‌های آناتاز و روتیل TiO_2NPS) و ترکیب خطی از مکان‌های مشخص شده در (الف) و (د) را نشان می‌دهد، (د) بافت لیفی سیلندر (اشاره شده در (ه)). (ه) تصویر سه رنگ میکرو XRF از ریشه گیاه خیار (اشاره شده در (ب)). (و) رنگ قرمز موضع تیتانیم، رنگ سبز موضع کلسیم، و رنگ آبی موضع پتاسیم را نشان می‌دهد. نقاط ۱ تا ۶ در حالت متمرکز به دست آمده (اندازه پرتو ۰/۶۵×۰/۳۳ میکرومتر مربع) و مکان ۷ و ۸ با استفاده از ۵۰ میکرومتر روزنه سوزنی [۲۷].

درک خواستگاه منحصربه‌فرد فعالیت کاتالیزوری نوری نانو ذرات TiO_2 . یک مطالعه دقیق از سطح و درون ساختار روتیل^۱ و آناتاز^۲ آن با استفاده از XAFS توسط لی و همکارانش انجام شده است. اندازه‌گیری XAFS همچنین برای مشخص کردن پیوندهای ویژه در مولکول، به‌علاوه وابستگی زاویه‌ای

معمولاً با پرتو X قابل تنظیم و با شدت بالای منابع تابش سینکروترون انجام می‌شود. نمونه می‌تواند در فاز گازی، مایع یا جامد باشد. برای مثال نانو ذرات TiO_2 که به طور گسترده‌ای در فرایند کاتالیزوری نوری مانند تجزیه ترکیبات آلی و تولید گاز هیدروژن با استفاده از انرژی خورشیدی کاربرد دارند، با این روش مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۸ و ۲۹]. همچنین، برای

۱. Rutile

۲. Anatase



شکل ۱۸. طرحی برای پراش پرتو X در دستگاه XRD [۴۱].

برخورد الکترون‌های پراثری با یک فلز هدف تولید می‌شود. تابشی که به وجود می‌آید وابسته به فلزهای هدف (Cu, Mo, Cr) بوده و یک تابش پیوسته است. شکل ۱۸ طرحی برای پراش پرتو X در دستگاه XRD را نشان می‌دهد.

در SR-XRD، پرتو X به وسیله SR تولید می‌شود. پراش پودر پرتو X سینکروترون (SR-XRPD) یک فناوری تعیین مشخصات ویژه است که از برهم‌کنش بین پرتو X سینکروترون و ماده برای تحقیق در مورد مواد با نظم خاص در ساختارهای نانو استفاده می‌کند. SR-XRPD به طور دقیق برای ارزیابی ترکیب فاز، اندازه بلورک‌ها، استحکام کششی و مطالعات طیف‌سنجی با زمان^۶ مناسب است. از داده‌های XRPD اطلاعات مختلفی می‌توان کسب کرد که شامل تحلیل کیفی (ترکیب فازها)، تحلیل کمی (فراوانی فازها)، تقارن شبکه براویس^۷ و پارامترهای شبکه، کرنش باقی‌مانده (کرنش ماکرو^۸)، ساختار بلوری، اندازه بلورک‌ها و کرنش میکرو است. همچنین می‌توان این تغییرات خواص را به عنوان تابعی از فشار، دما، محیط گازی و غیره مطالعه کرد. برای استخراج اطلاعات ساختاری فراوان از داده‌های XRPD، می‌توان نرم‌افزار پالایش ریتولد^۹ (برای مثال GSAS، FullProf، TOPAS و RIETAN) را به کار برد [۱].

اوربیتال‌های ویژه درگیر در نانولوله‌ها مانند C-C، C=C و C-O به کار برده می‌شود [۲].

مواد هترواتی دارای کربن آلیش شده^۱، کاربردهای فراوانی در قلمروهای مختلف مانند سوخت‌های تجدیدپذیر، مواد کاتالیزوری، حسگرهای گاز، مواد تصفیه‌کننده، مواد ذخیره کننده انرژی و جذب آب دارند [۳۰-۳۲]. به همین دلیل یک گسترده بزرگی از اتم‌های عناصر مختلف با استفاده از روش‌های مختلف مانند قوس الکتریکی، پیرولیز، کربن‌دار کردن گرمایی^۲ در مواد کربنی وارد شده‌اند [۳۲-۳۶]. در این میان استفاده از روش "کربن‌دار کردن گرمایی" به عنوان یک جایگزین برای روش‌های سنتزی با دمای بالا، به سرعت در حال توسعه است. کربنی که در این فرایند ساخته می‌شود به عنوان کربن هیدروترمال^۳ (HTC) معرفی می‌شود [۳۷]. مسلماً NMR حالت جامد، بینش قابل توجهی درباره ساختار HTC آلیش شده فراهم کرده است. اما هیچ اطلاعات ساختاری قابل استخراج درباره سطح HTC که جایگاه واکنش‌های مربوط به آن است، ارائه نمی‌کند. علاوه بر آن بینش ساختاری درباره سطح HTC در مواردی که عمدتاً وابسته به خواص سطح است (مانند کاتالیزورها و فرایند ذخیره‌سازی شارژ در خازن‌های الکتروشیمیایی)، حیاتی است [۳۸]. به همین دلیل فناوری سینکروترون بر پایه NEXAFS یک مکمل طیف‌سنجی بسیار مهم برای مطالعه سطح ترکیباتی است که از کربن‌های بی‌شکل^۴ ساخته می‌شوند [۳۹-۴۰].

۴. پراش پرتو X سینکروترون (XRD)

پرتو X وقتی از یک نمونه عبور می‌کند به وسیله اتم‌ها در زاویه‌های مختلفی پراکنده می‌شود که این فرایند پراش^۵ نام دارد. در آزمایشگاه پراش پرتو X (XRD)، پرتو X توسط

۱. Doped

۲. Hydrothermal

۳. Hydrothermal carbon

۴. Amorphous

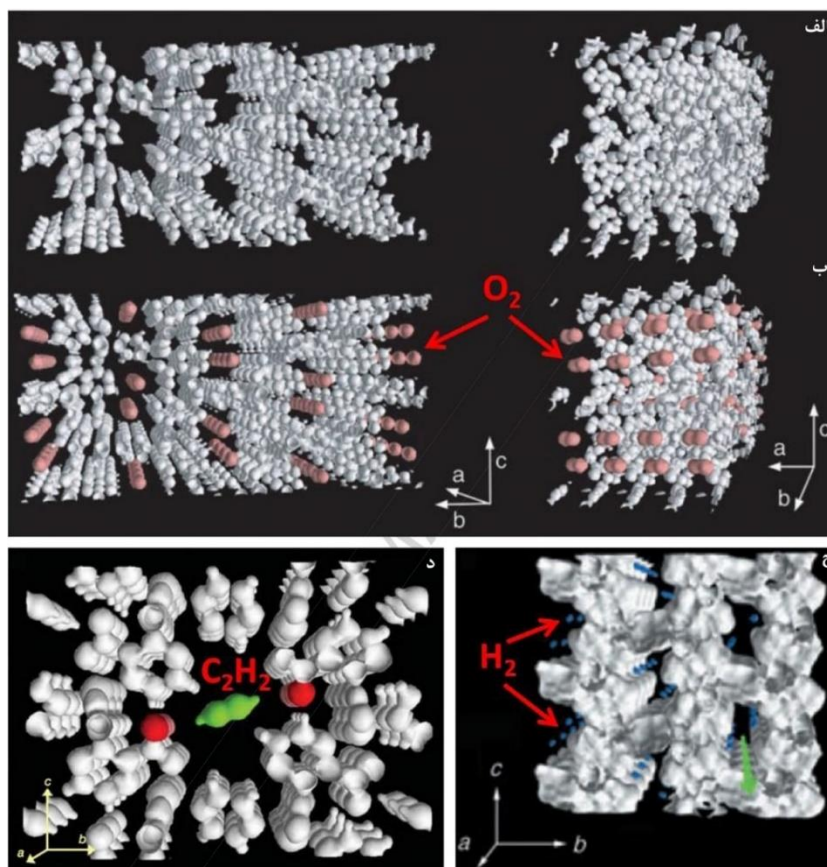
۵. Diffraction

۶. Time-resolved

۷. Bravais

۸. Macrostrain

۹. Rietveld



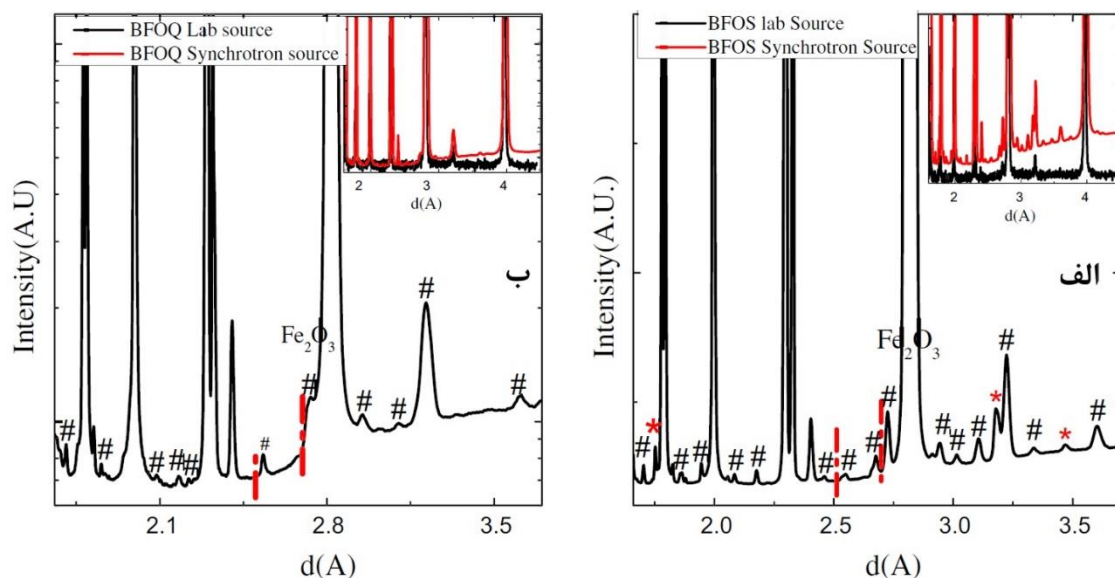
شکل ۱۹. استفاده از پرتو X سینکروترون در تعیین ساختار بلوری مواد نانو متخلخل آلی فلزی.

۵. بازتاب‌سنجی پرتو X سینکروترون (XRR)

بازتاب‌سنجی پرتو X (XRR) یک فناوری تفرق پرتو X سخت است که می‌تواند در محیط آزمایشگاه [۴۳ و ۴۴] و الکترولیت [۴۵ و ۴۶] به کار برده شود. به‌طور خلاصه، XRR محدوده کاملی از ویژگی‌های سطح فیلم را با آشکار کردن تداخل پرتوهای X بازتاب شده از سطوح مشترک نمونه، اندازه می‌گیرد. تاکنون، این روش بهترین روش برای تخمین ضخامت و ویژگی‌های ساختاری فیلم‌های نازک، براساس توزیع چگالی الکترون بوده است [۴۳ و ۴۷]. با استفاده از XRR می‌توان به کمک مدل‌سازی چگالی، ساختار الکترونی فیلم نازک را تعیین کرد [۴۸]. فناوری‌های اصلی برای تحقیق و بررسی ساختاری، شامل XRR و "پراش پرتو X برخورد خراشان" (GIXRD) هستند که اغلب آنها با "فلورسانس پرتو X برخورد خراشان" (GIXRF) کامل می‌شوند. GIXRF حساسیت عنصری را در

پرتو X حاصل از تابش سینکروترون که انرژی زیادی دارد، به افزایش صحت تحلیل ساختاری در مواد بلوری کمک می‌کند و مشاهده مستقیم مولکول‌های O_2 ، C_2H_2 و H_2 جذب شده به‌صورت فیزیکی در ترکیبات آلی فلزی با تخلخل میکرو را ممکن می‌سازد (شکل ۱۹) [۲].

الگوی پراش پرتو X دو نمونه ماده معدنی که با استفاده از منبع پرتو X سینکروترون فراهم شده، در مقایسه با الگوی پراش پرتو X همین مواد که از دستگاه‌های سنتی به‌دست آمده‌اند، در شکل ۲۰ مشخص شده است. در گوشه بالایی هر دو شکل، طیف‌ها برای مقایسه ارائه شده است. در هر دو نمونه، حضور شمار زیادی از قله‌ها از فاز دوم را می‌توان مشاهده کرد (علامت‌گذاری شده با #) در حالی که همان قله‌ها در نمودار مربوط به داده‌های پراش پرتو X آزمایشگاهی که با دستگاه‌های سنتی تهیه شده (نشان داده شده در گوشه بالایی شکل) به وضوح قابل مشاهده نیست [۴۲].



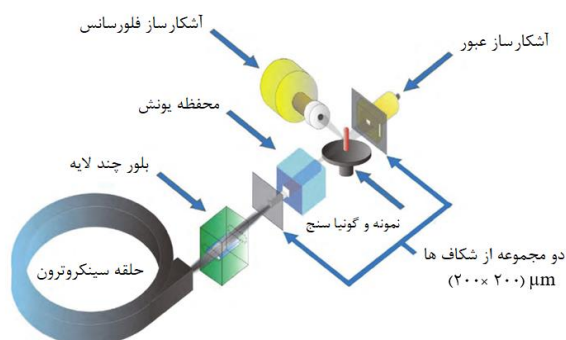
شکل ۲۰. الگوی پراش پرتو X نمونه‌های BiFeO_3 (BFOQ) و BiFeO_3 پس از پخته شدن BFOS که با استفاده از منبع پرتو X سینکروترون فراهم شده است. یک مقایسه از الگوی پراش پرتو X از هر دو نمونه با استفاده از منبع آزمایشگاهی مرسوم و منبع سینکروترون ارائه شده است. فقدان قله‌های Fe_2O_3 در شکل‌های (الف) و (ب) با خط چین نمایش داده شده است (عمودی). حضور قله‌های Bi_2O_3 در نمونه BFOS در شکل (الف) با "*" و جذب‌های فاز دوم با "#" نشان داده شده‌اند [۴۲].

بولز و همکارانش از پرتو X بازتابی برای توصیف ساختار فیلم نازک پلیمری حاوی مقادیر مختلف از عامل تخلخل‌زا، استفاده کردند. در این پژوهش آنها از شدت‌های بالای پرتو X سینکروترون به منظور به دست آوردن داده‌های XRR به وسیله بازتاب‌سنجی تا کمترین زاویه ممکن استفاده کرده که نتیجه آن آشکار شدن هر نوع ناهمگونی ممکن در فیلم حاصل با یک وضوح خوب بود [۵۱].

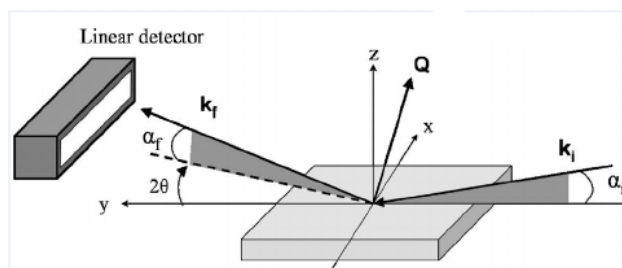
۶. فلورسانس پرتو X سینکروترون (XRF)

طیف‌سنجی فلورسانس پرتو X سینکروترون (μSXRF) به‌طور فزاینده‌ای در تحقیقات گوناگون جهت مطالعه توزیع عناصر در بسترهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. این فناوری همراه با فناوری‌های دیگر سینکروترون برای کشف حالت کئوردیناسیون و حالت شیمیایی عناصر مورد نظر نیز استفاده شده است [۵۲]. شکل ۲۲ طرحی از آشکارساز فلورسانس در مجموعه سینکروترون را نشان می‌دهد.

جهت عمود بر سطح مشترک فراهم می‌کند [۴۹]. در فناوری GIXRD معمولاً از یک ساختار بلوری با زوایای برخورد کوچک استفاده می‌شود تا این روش بتواند حساس به سطح باشد. این روش برای مطالعه سطوح و لایه‌ها استفاده می‌شود؛ زیرا که نفوذ امواج به ماده محدود بوده و می‌تواند فاصله‌های در حد نانومتر را متمایز کند. مزیت GIXR این است که میدان الکتریکی در زاویه بحرانی، تقویت شده و پیام دستگاه را قوی‌تر می‌کند. شکل ۲۱ طرحی را برای نمایش-GIXR با زوایای برخورد کوچک، به منظور مطالعه سطح نمونه را نشان می‌دهد. فناوری XRR برای تعیین ضخامت سطح فیلم و تخمین زدن ناهمواری‌ها و چگالی الکترونی فیلم استفاده می‌شود. به کمک این فناوری با اندازه‌گیری شدت پرتو بازتاب شده، در هنگامی که زاویه برخورد تغییر کند و زاویه خروجی ثابت نگه داشته شود، اثر نوسانات بر شدت بازتاب ثبت می‌شود. بسته به این‌که پرتو X بازتاب شده از سطح‌های مختلف تداخل مخرب یا سازنده داشته باشد، XRR تعیین دقیق ضخامت را ممکن می‌سازد [۴۸].



شکل ۲۲. طرحی از آشکارساز فلورسانس در مجموعه سینکروترون [۵۳].



شکل ۲۱. طرحی برای نمایش برخورد پرتو X خراشان (GIXR) با زوایای برخورد کوچک برای مطالعه سطوح [۵۰].

محیط تجزیه و تحلیل: μ -SXRF تجزیه و تحلیل در شرایط زیست محیطی را میسر می سازد.

قابلیت تنظیم انرژی پرتو: امکان تنظیم انرژی پرتو X از منابع تابش سینکروترون، قابلیت استفاده از سایر فناوری های دیگر سینکروترون مانند XAS را به صورت هم زمان با μ -SXRF فراهم می کند. این مزیت به افزایش کارآمدی و کاهش زمان تحلیل نمونه ها کمک می کند. تحلیل فلورسانس پرتو X سینکروترون به طور خاص برای تحقیق در مورد برهمکنش بین نانو ذرات و سامانه های زنده با تفکیک فضایی کمتر از یک میکرومتر و حد تشخیصی در گستره نانوگرم بر گرم مناسب است [۶۰]. در پژوهشی که دومونت و همکارانش انجام دادند، تحلیل سینکروترون XRF برای مشخص کردن توزیع عنصری در استخوان یک فسیل، استفاده شد که در نتیجه یک نقشه از توزیع عناصر با تفکیک فضایی قابل مقایسه با نتایجی که توسط EDX در SEM ارائه شده بود، را فراهم کرد. به دلیل سطح تشخیص بالاتر (در اندازه چند ppm)، در این روش می توان توزیع عنصرهایی مانند As، Pb، Sr و U را مشخص کرد که از نظر شاخص های تغذیه ای مهم هستند [۶۱ و ۶۲]. شکل ۲۳ تحلیل μ -SXRF عناصر موجود در ریشه گیاه برنج را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشخص شده، فراوانی عناصر مختلف مانند مس، آهن، منگنز، پتاسیم، کلسیم، فسفر، گوگرد و کلر بر حسب میکروگرم بر متر مکعب در ریشه برنج با این روش تعیین شده است.

مشخصات عمده μ -SXRF که به آن کمک کرده تا کاربرد گسترده تری در علوم مختلف در مقایسه با سایر فناوری های میکرو تحلیلی داشته باشد، شامل موارد زیر است [۵۴-۵۸]:

غیر مخرب بودن: در مقایسه با فناوری های میکرو تحلیلی دیگر مانند PIXE یا EPMA، μ -SXRF اتلاف انرژی کمتری به وسیله پرتو برخوردی مشاهده می شود. پرتو X بسیار کمتر از ذره باردار مانند الکترون مخرب است. این مزیت باعث کاهش آسیب نمونه به وسیله تابش برخوردی می شود.

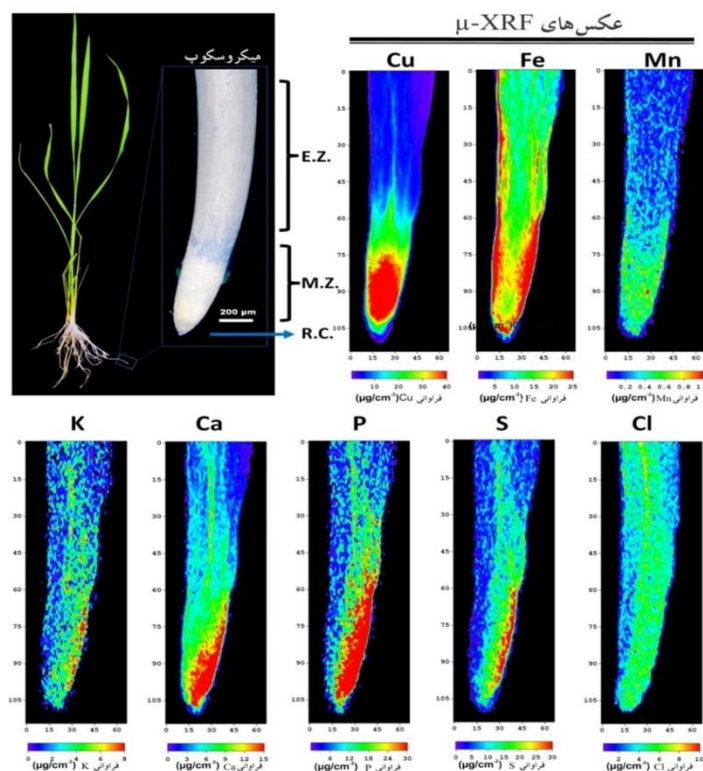
آماده سازی کمتر نمونه: نسبت به فناوری های دیگر μ -SXRF نیازی به آماده سازی پیچیده نمونه ندارد.

تصویربرداری چند عنصری: μ -SXRF می تواند تصویربرداری همزمان از چند عنصر را انجام دهد که با توجه به ناهمگونی نمونه های محیطی، یک نیاز اولیه است.

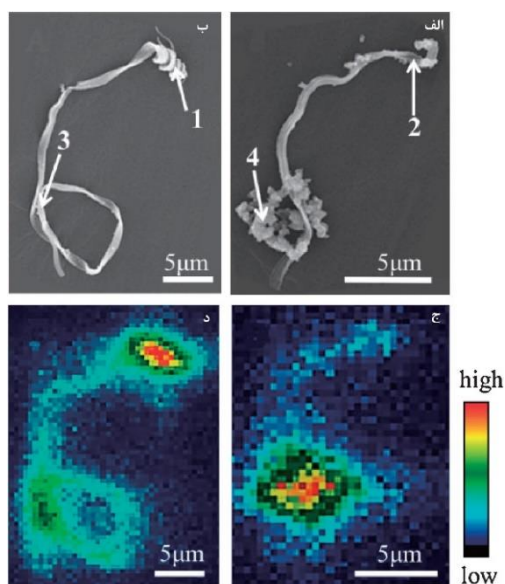
عمق نفوذ بیشتر: پرتو X می تواند به اندازه چند میکرون به داخل نمونه نفوذ کند، بنابراین اطلاعات سه بعدی را می تواند فراهم کند.

وضوح فضایی بالا: با رشد سریع فناوری سامانه های متمرکز شونده، وضوح فضایی به مقیاس زیر میکرو و در حد نانومتر رسیده است.

حساسیت بالا: درجه بالایی از قطبش تابش سینکروترون به μ -SXRF توانایی فراهم کردن نسبت پیام به نوفه بالاتری را داده است که موجب رسیدن به کمترین حد تشخیص می شود.



شکل ۲۳. نقشه μ -SXRF از نحوه توزیع عنصر مس و سایر عناصر ریز مغذی (آهن، منگنز، کلسیم، فسفر، پتاسیم، سولفور و کلر) در ریشه گیاه برنج [۵۹].



شکل ۲۴. تصویر SEM و میکرو XRF از نمونه ساقه یک گیاه، شکل (الف) و (ب) تصویر SEM از ساختار ساقه، اعداد نقاط اندازه‌گیری شده را نشان می‌دهند که با میکرو XANES به‌دست آمده است. (ج) و (د) تصویر میکرو XRF از توزیع آهن است [۶۳].

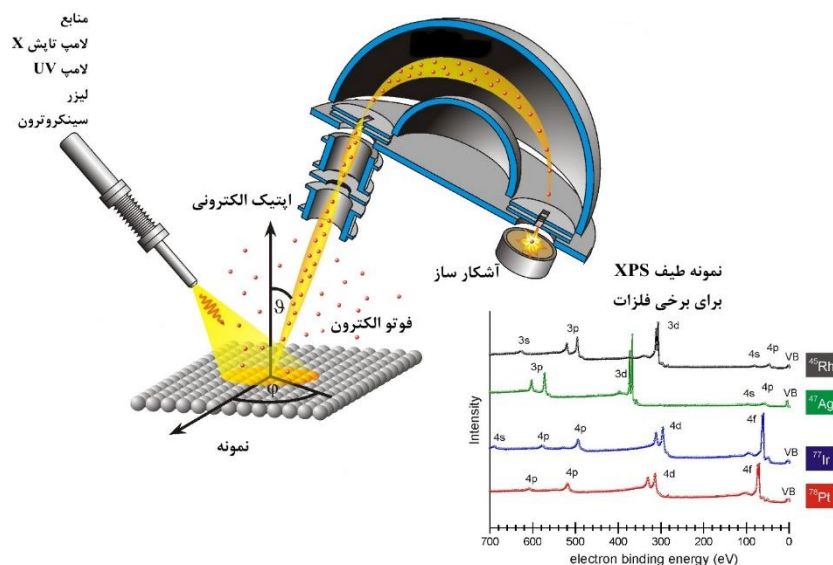
سینکروترون μ -XRF در مقایسه با XRF سنتی، اساساً یک تفکیک فضایی بالاتر و یک حد تشخیص پایین‌تر در گسترده ng/g را فراهم می‌کند. کیکوچی و همکاران به‌وسیله فناوری μ -XAFS، انواع اکسید آهن باکتریوژنیک^۱ (BIOS) را مورد بررسی قرار دادند. تجزیه و تحلیل توزیع آهن در ساختار ساقه یک گیاه با طیف‌سنجی μ -XRF در شکل ۲۴، توزیع گسترده آهن را در اطراف ساقه، نشان می‌دهد [۶۳].

۷. طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو X سینکروترون (XPS)

این فناوری، طیف‌سنجی الکترونی برای تحلیل شیمیایی^۲ نیز نامیده می‌شود (ESCA)، که یک فناوری طیف‌سنجی کیفی حساس به سطح است و ترکیب عنصری، فرمول تجربی، حالت شیمیایی و حالت الکترونی عناصر را مشخص می‌کند [۶۴].

۱. Bacteriogenic iron oxides (BIOS)

۲. Electron spectroscopy for chemical analysis

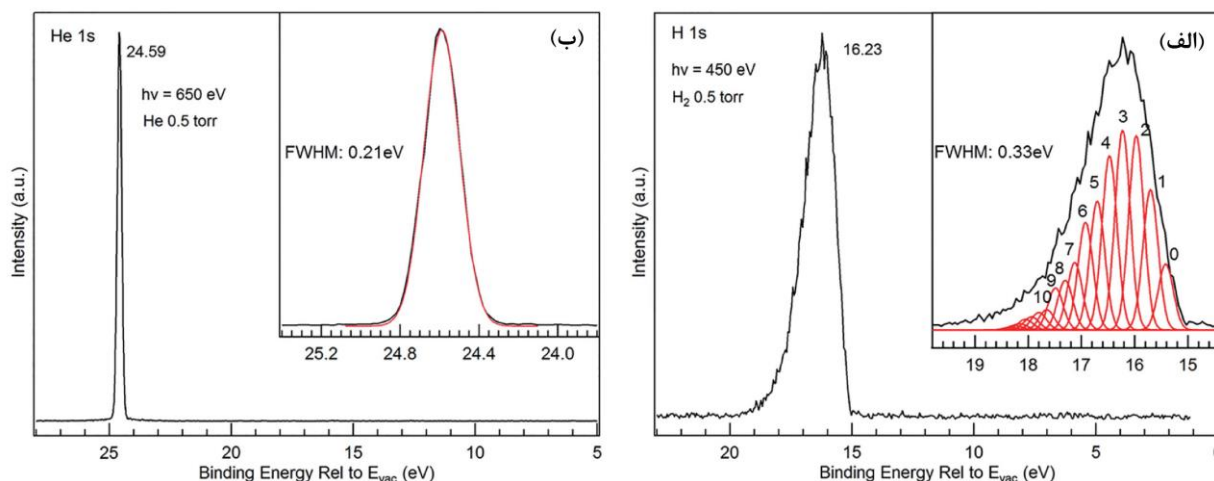


شکل ۲۵. طرحی از عملکرد فناوری XPS [۶۵].

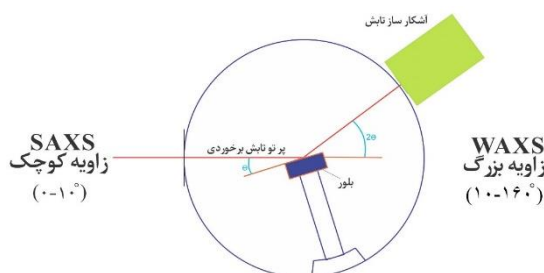
هلیوم می‌تواند انجام شود و قطعاً هر دو عنصر می‌توانند در XPS شناسایی شوند [۶۶]. از آنجا که این گزارش مخالف تصورات قبلی بود، ارزش تحقیقاتی فراوانی داشت [۶۷]. آنها از تابش X سینکروترون برای این آزمایش استفاده کردند و عنوان کردند که با استفاده از تابش X سینکروترون، مشاهده هیدروژن و هلیوم در XPS امکان‌پذیر است. طیف XPS هیدروژن و هلیوم به دست آمده در فشار ۵/۰ تور در شکل ۲۶ نشان داده شده است [۶۶]. همان طور که در شکل ۲۶- الف دیده می‌شود، قله پهن ۱s هیدروژن، نامتقارن است. این قله شامل ساختارهای ظریفی است که به صورت نسبتاً کوچک و نزدیک به یکدیگر ظاهر شده‌اند و همچنین نزدیک به اندازه نوبه زمینه هستند. این اندازه‌گیری چندین بار تکرار شده و موفقیت و فاصله ساختارهای ظریف تکرارپذیر هستند. بر اساس محاسبات نظری، ۱۹ حالت ارتعاشی متفاوت برای یون مولکولی هیدروژن وجود دارد که در بخش الحاقی شکل ۲۶- الف نشان داده شده است. اولین انرژی یونش در ۱۵/۴۱ الکترون ولت اتفاق افتاده که مربوط به کمینه انرژی لازم برای خارج شدن یک الکترون از حالت پایه مولکول است، در حالی که سایر انرژی‌های یونش مربوط به انتقال از حالت پایه به سایر حالت‌های ارتعاشی است ($\bar{v}=1, 2, 3, \dots$).

XPS نوعی از فناوری است که در تمامی علوم سطح، علوم مواد و تحقیقات کاتالیزوری استفاده شده است. طیف XPS با تحت تابش قرار گرفتن نمونه توسط پرتو X فراهم می‌شود. XPS نیاز به شرایط خلأ خیلی زیاد دارد. شکل ۲۵ طرحی برای عملکرد این فناوری و طیف XPS برخی از عناصر فلزی را نشان می‌دهد.

XPS به طور معمول برای تجزیه و تحلیل ترکیبات معدنی، آلیاژهای فلزی، نیمه‌رساناها، پلیمرها، کاتالیزورها، شیشه، سرامیک، رنگ‌ها، کاغذها، جوهر، چوب، اندام‌های گیاهی، مواد آرایشی و بسیاری از موارد دیگر، مورد استفاده قرار می‌گیرد. از لحاظ تئوری XPS همه عناصر را تشخیص می‌دهد اما در عمل با استفاده از منابع آزمایشگاهی XPS، تمامی عناصری که عدد اتمی بیشتر از سه دارند مشخص می‌شود و تشخیص هیدروژن و هلیوم با منابع آزمایشگاهی XPS، عملی نیست. همچنین ادعا می‌شود که هیدروژن به وسیله XPS غیر قابل شناسایی است. به دلیل اهمیت هیدروژن، وجود ابزار تجزیه و تحلیل برای تشخیص و سنجش آن ضروری است اما به دلیل داشتن یک الکترون، شدت پراش حاصل از اتم هیدروژن در اثر تابش X ضعیف است [۶۶ و ۶۷]. با این حال، زانگ و همکارانش نشان دادند آزمایش XPS برای هیدروژن و همچنین



شکل ۲۶. طیف AP-XPS از هیدروژن و هلیم به دست آمده با فناوری سینکروترون [۶۶].



شکل ۲۷. طرحی برای نمایش زاویه پرتو X برخورد کننده به نمونه در SAXS و WAXS [۶۹].

SAXS و WAXE در زاویه پرتو X برخورد کننده به سطح است که در شکل ۲۷ نمایش داده شده است:

اخیراً اسمیت و همکارانش ماهیت نانو ذرات کاتالیزوری پلاتین را با فناوری سینکروترون مطالعه کرده‌اند. این پژوهش منجر به آشکار شدن این حقیقت شد که با بارگذاری نانو ذرات پلاتین بر روی نانو ذرات کربن، اندازه ذرات به طور عمده‌ای افزایش می‌یابد. این نتیجه برای آینده سلول‌های سوختی خیلی مهم است، زیرا عمر سلول‌های سوختی با کوچک شدن نانو ذرات الکتروکاتالیزور پلاتین که سطح فعال الکتروشیمیایی را کاهش می‌دهد، تعیین می‌شود [۷۰].

فناوری SAXS/WAXS سینکروترون برای مطالعه ساختار پلیمرهای زیستی خیلی مفید است. مائو و همکاران اطلاعات ساختاری نانو الیاف سلولز (CNFS) در تعلیق شامل

به کمک طیف‌سنجی فوتوالکترون، تعیین انرژی‌های الکترون‌های والانس یا مرکزی نیز امکان‌پذیر است [۲۳]. XPS قابل‌اعتمادترین روش برای بررسی سطح مشترک فیلم‌هایی با ضخامت کمتر از ۵ نانومتر است. استفاده از منابع آزمایشگاهی مرسوم در این فناوری برای لایه‌های نازک به دلیل درخشندگی محدود، تفکیک انرژی پایین، حساسیت ضعیف و انرژی بالای فوتون منجر به ایجاد اشکالات جدی می‌شود، در حالی که تابش سینکروترون یک پرتو X قابل تنظیم را فراهم می‌کند و به تمامی این مشکلات غلبه می‌کند [۶۸].

۸. پراکندگی با زاویه کوچک و بزرگ پرتو X سینکروترون (SAXS/WAXS)

تابش سینکروترون بر پایه SAXS یک ابزار مهم با پراکندگی پرتو X در یک زاویه کوچک بین ۰/۱-۵ درجه است که ارزیابی شکل و اندازه، فاصله اتم‌ها، اندازه منافذ و داده‌های دیگر نانو ذرات با تفکیک فضایی کمتر از ۵ نانومتر را ممکن می‌سازد [۲]. SAXS اطلاعات ارزشمندی را درباره ساختارهای نامنظم در مقیاس نانو فراهم می‌کند. قدرت این روش در مطالعه ساختارهای کوچک به دلیل توانایی آن در پراکندگی پرتو در گستره یک نانومتر تا کسری از میکرومتر است. تفاوت میان

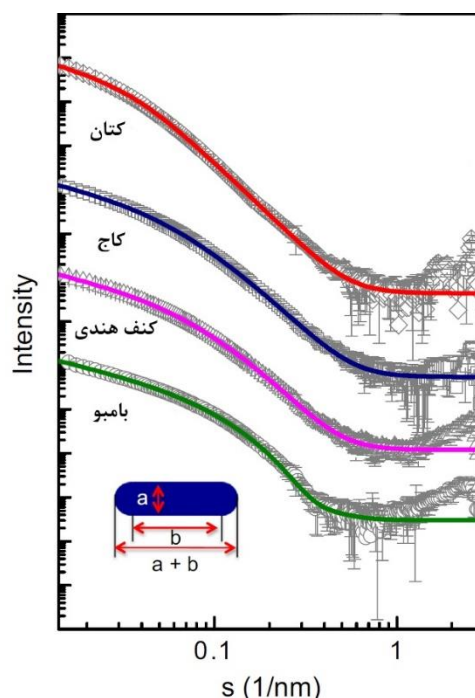
شکل طبیعی الیاف سلولز، ساختار بلورهای سلولز می‌توانند با استفاده از روش WAXS بررسی شوند [۷۱].

اطلاعات دینامیک ساختاری به وسیله مطالعات طیف‌سنجی وابسته به زمان پراش لاو^۱ و مطالعات وابسته به زمان تفرق پرتو X زاویه باز (WAXS) به دست می‌آید. برای مطالعه پروتئین‌ها، پراش وابسته به زمان لاو، از پالس‌های شدید و پلی‌کروماتیک پرتو X به دست آمده از سینکروترون بهره می‌گیرد تا داده‌های پراش لاو را از یک بلور پروتئین جمع‌آوری کند. این داده‌ها در نهایت یک مجموعه کامل و با تفکیک از فاکتورهای وابسته به زمان را فراهم می‌کنند که با استفاده از آنها تغییرات حالت صورت‌بندی پروتئین نسبت به زمان به دست می‌آید [۷۲]. مطالعات وابسته به زمان سینکروترون بر پایه WAXS از پروتئین‌های محلول، یک رویکرد مکمل برای بلورشناسی لاو را نیز فراهم کرده است. آزمایش‌های وابسته به زمان WAXS یک مزیت کلیدی دارند و آن این است که دینامیک صورت‌بندی به وسیله برهمکنش‌های بین‌مولکولی موجود در شبکه بلور محدود نشده است. این مزیت بیشتر از یک مزیت فنی ساده است، چون تغییرات بسیاری از سامانه‌های زیستی که از طریق تغییرات صورت‌بندی نسبتاً بزرگ در ساختارهای سوم و چهارم پروتئین اتفاق می‌افتد، ممکن است با حفظ یک ساختار بلوری منظم در شبکه، سازگار نباشد [۷۲].

۹. طیف‌سنجی نشری پرتو X سینکروترون (XES)

یک ابزار قدرتمند برای تجزیه و تحلیل ساختار در مقیاس اتمی و ارزیابی ساختار الکترونی، طیف‌سنجی نشری پرتو X نرم با استفاده از تابش سینکروترون است.

طیف‌سنجی نشری پرتو X با تفکیک بالا و طیف‌سنجی جذبی پرتو X با تفکیک بالا به‌طور خاص در ناحیه پرتو X نرم برای مطالعه و تجزیه و تحلیل ساختار الکترونی عناصر سبک مناسب هستند. این نوع طیف‌سنجی می‌تواند اطلاعات با ارزشی را با تفکیک بالا ارائه دهد که علت آن قاعده انتخاب گذار دو قطبی است. علاوه بر این، ترکیب طیف‌سنجی نشری و جذبی



شکل ۲۸. شدت پراکندگی پرتو x سینکروترون توسط نانو الیاف سلولز به دست آمده از منابع سلولزی گوناگون (چوبی و غیرچوبی) [۷۱].

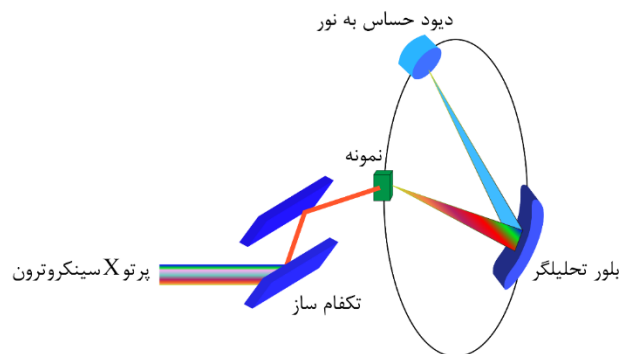
چهار زیست‌توده متفاوت را توسط فناوری SAXS تعیین کردند [۷۱]. شکل ۲۸ شدت پراکندگی پرتو X سینکروترون از نانو الیاف سلولز در تعلیق مشتق شده از کتان، کاج، کنف هندی، و الیاف بامبو را به ترتیب نشان می‌دهد. این شکل، مقایسه مقطع عرضی الیاف به دست آمده از گیاهان فوق را نشان می‌دهد. بزرگ‌ترین مقطع عرضی مربوط به بامبو و کوچک‌ترین آن مربوط به کتان است [۷۱].

مشخص شده است که مقاطع عرضی نانو الیاف مربوط به سلولز اندازه‌گیری شده از تصاویر TEM با مقادیر تعیین شده از تحلیل SAXS سازگار است. اعتقاد بر این است که داده‌های محلول SAXS، به عنوان یک نتیجه از میانگین آماری، به حالت واقعی نزدیک‌تر است و به این دلیل است که احتمالاً نانو الیاف در طی مرحله آماده‌سازی نمونه TEM در طی تبخیر حلال تجمع می‌یابند [۷۱]. نتایج پراکندگی پرتو X که ریخت‌شناسی واقعی نانو الیاف را نشان می‌دهند، به خوبی با تصاویر میکروسکوپی الکترونی همخوانی داشته است. همچنین در

متأثر از بار الکتریکی مواد نیست [۸۲]. از سوی دیگر طیف‌سنجی نشری پرتو X نرم، ابزار مورد استفاده معمول برای مطالعه ساختار الکترونی ماده است. یک دلیل برای این مطالعه در این واقعیت نهفته است که طیف پرتو X نرم به طور عمده از انتقالات بین حالت ظرفیت و حالت پایه سرچشمه می‌گیرد. تفاوت انرژی پیوستگی الکترون در حالت پایه در گونه‌های مختلف اتمی، طیف‌سنجی پرتو X نرم را به یک روش گزینش‌پذیر شیمیایی تبدیل کرده است [۸۳]. تفسیر طیف‌سنجی پرتو X نرم گاهی اوقات به علت برهمکنش خطوط مربوط به انتقالات پیرامونی^۱ یا لایه‌های نزدیک هسته دشوار می‌شود. همچنین ممکن است انتقالات غیر مرتبط درونی به طور تصادفی در طول موج مورد بررسی ظاهر شوند. این مشکلات که اغلب برای طیف‌های برانگیخته با منابع الکترونی یا منابع فوتونی با نوار پهن به وجود می‌آید، می‌تواند با تابش سینکروترون تک‌رنگ برطرف شود. از مزایای دیگر طیف سنجی نشری پرتو X سینکروترون، توانایی مطالعه رفتارهای رزونانس و پدیده‌های آستانه است. جنبه مهم دیگر استفاده از تابش سینکروترون، تحریک ملایم است که بررسی ترکیبات شیمیایی شکننده را امکان‌پذیر می‌سازد [۸۳].

۱۰. نتیجه‌گیری

در این مقاله، خواص منحصر به فرد پرتو X سینکروترون ارائه شد که با فاصله زیادی، ابزارهای معمول طیف‌سنجی و تصویربرداری پرتو X را پشت سر گذاشته است. همچنین خلاصه‌ای از فناوری‌های متفاوت و پرکاربرد از پرتو X سینکروترون در طیف‌سنجی و تصویربرداری به همراه مثال‌هایی آورده شد. با توجه به مزایای بسیار زیاد سینکروترون، در آینده شاهد استفاده روزافزون از این فناوری در زمینه‌های مختلف، چه در آنهایی که با ابزار معمول قابل انجام هستند و چه در آنهایی که با استفاده از ابزار معمول دارای محدودیت هستند، خواهیم بود.



شکل ۲۹. طرحی برای طیف‌سنجی نشری پرتو X سینکروترون [۸۱].

پرتو X می‌تواند اطلاعات فاصله نوارها را به دست دهد و این روش‌ها می‌توانند مستقیماً نوارهای ظرفیت و رسانایی را شناسایی کنند [۷۳]. طرحی از طیف سنجی نشری پرتو X سینکروترون در شکل ۲۹ نشان داده شده است. برای مثال ساختار مواد کربنی شامل بور و کربن [۷۴]، نانو کربن‌ها [۷۵]، انواع پلیمرها [۷۶]، نیمه‌رساناهای آلی [۷۷] و نوارهای دوتایی DNA [۷۵] با موفقیت با این فناوری مطالعه و بررسی شده‌اند. علاوه بر این، هانافوسا و همکارانش ساختار الکترونی بور به دام انداخته شده در الماس [۷۸] و آلیاژهای B/C/N [۷۹] را با استفاده از طیف‌سنجی نشری پرتو X نرم و طیف‌سنجی جذبی بررسی کرده و سپس تجزیه و تحلیل مباحث تئوری آن را از طریق روش متغیر گسسته (DV)-XA بررسی کرده‌اند [۸۰].

مولکول‌های جذب شده روی سطوح فلزی به طور گسترده با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی حساس به سطح مانند PES، NEXAFS و پراش فوتوالکترون مورد بررسی قرار می‌گیرند. تعداد مطالعات معدودی روی جذب مولکول‌ها در مواد میکرو متخلخل، به علت مشکلات فنی مشاهده مستقیم و درجا در بستر توده انجام شده است. به منظور مشاهده مستقیم جاذب‌های مولکولی در مواد میکرو متخلخل، بایستی از روش‌های طیف‌سنجی با حساسیت بالا و وضوح و کارایی بالا استفاده کنیم. یک روش مناسب، طیف‌سنجی نشر پرتو X نرم با استفاده از پرتو X سینکروترون است. به علت انتقال طولانی‌تر پرتو X نرم در مواد جامد، این فناوری می‌تواند هم مواد رسانا و هم نارسانا را بررسی و مطالعه کند، چون فرایند نشر پرتو X

۱. Satellite transitions

جدول اختصارات

علائم اختصاری	معادل انگلیسی	معادل فارسی
AP-XPS	Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy	طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتو X در فشار محیط
C-μCT	Conventional micro Computed Tomography	میکروتوموگرافی رایانه‌ای سنتی
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction	پراش پرتو X برخورد خراشان
GIXRF	Grazing Incidence X-Ray Fluorescence	فلورسانس پرتو X برخورد خراشان
NEXAFS	Near Edge XAFS	جذب پرتو X ساختار ظرف لبه نزدیک
PES	Photo-Electron Spectroscopy	طیف‌سنجی فوتوالکترون
PIXE	Particle Induced X-ray Emission	نشر پرتو X ذره تحریک شده
PPC-SR-μCT	Propagation Phase Contrast X-ray Synchrotron Micro-Tomography	میکروتوموگرافی پرتو X سینکروترون بر پایه تضاد فاز پخششی
PX	Protein X-ray crystal diffraction	پراش پرتو X بلوری پروتئین
SAXS	Small-Angle X-ray Scattering	پراکندگی پرتو X زاویه باریک
SR	Synchrotron Radiation	تابش سینکروترون
SR-XRPD	Synchrotron Radiation X-ray Powder Diffraction	پراش پودر پرتو X سینکروترون
UHV	Ultrahigh Vacuum	خلأ خیلی زیاد
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering	پراکندگی زاویه باز پرتو X
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure	جذب پرتو X ساختار ظرف
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure	جذب پرتو X ساختار لبه نزدیک
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy	طیف‌بینی جذبی پرتو X
XES	X-ray Emission Spectroscopy	طیف‌بینی نشری پرتو X
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتو X
XRD	X-Ray Diffraction	پراش پرتو X
XRF	X-Ray Fluorescence	فلورسانس پرتو X
XRPD	X-Ray Powder Diffraction	پراش پرتو X پودری
XRR	X-Ray Reflectometry	بازتاب‌سنجی پرتو X
XRS	X-Ray Scattering	پراکندگی پرتو X
μ-SXRF	Synchrotron micro-X-Ray Fluorescence	میکرو فلورسانس پرتو X سینکروترون
μ-XRF	Micro-X-Ray Fluorescence	میکرو فلورسانس پرتو X

مراجع

1. H Cheng, C Lu, and J Liu, *et al.*, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **27** (2017) 66.
2. Y F Li, J. Zhao, and Y Qu, *et al.*, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **11** (2015) 1531.
3. A Bharti, and N Goyal, "Fundamental of Synchrotron Radiations, in *Synchrotron Radiation - Useful and Interesting Applications*", IntechOpen (2019).
4. I Snigireva and A Snigirev, *J. Environ. Monit.* **8** (2006) 33.
5. B S Twining, S B Baines, N S Fisher, *et al.*, *Anal. Chem.* **75** (2003) 3806.

- 239 (2013) 81.
34. M Glerup, J Steinmetz, D Samaille, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **387** (2004) 193.
35. T Tsubota, K Takenaka, N Murakami, *et al.*, *J. Power Sources* **196** (2011), 10455.
36. K G Latham, G Jambu, S D Joseph, *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2** (2014), 755.
37. K G Latham, M I Simone, W M Dose, *et al.*, *Carbon N. Y.* **114** (2017), 566.
38. M J Bleda-Martínez, J A Maciá-Agulló, D Lozano-Castelló, *et al.*, *Carbon N. Y.* **43** (2005), 2677.
39. C Lenardi, P Piseri, V Briois, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 7159.
40. R McCann, S S Roy, P Papakonstantinou, *et al.*, *Diam. Relat. Mater.* **14** (2005) 1057.
41. A A Bunaciu, E G Udriștioiu, and H Y Aboul-Enein, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **45** (2015) 289.
42. A Sagdeo, P Mondal, A Upadhyay, *et al.*, *Solid State Sci.* **18** (2013) 1.
43. J Evertsson, F Bertram, F Zhang, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **349** (2015) 826.
44. W Wu, W E Wallace, E K Lin, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **87** (2000), 1193.
45. F Bertram, F Zhang, J Evertsson, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **116** (2014), 034902.
46. B M Ocko, J Wang, A Davenport, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 1466.
47. J Bolze M. Ree, H S Youn, *et al.*, *Langmuir* **17** (2001) 6683.
48. F Zhang, J Evertsson, F Bertram, *et al.*, *Electrochim. Acta* **241** (2017) 299.
49. L Cristofolini, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **19** (2014), 228.
50. Y Wang, A S Özcan, G Özyaydin, *et al.*, *Phys. Rev. B* **74** (2006), 235304.
51. J Bolze, M Ree, H S Youn, *et al.*, *Langmuir* **17** (2001) 6683.
52. S Majumdar, J R Peralta-Videa, H Castillo-Michel, *et al.*, *Anal. Chim. Acta* **755** (2012) 1.
53. G R. and R. T. Lopes, "X-ray fluorescence microtomography in biological applications", in *Computed tomography-special applications*, (2011).
54. M West, A T Ellis, P J Potts, *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **26** (2011) 1919.
55. U E A Fittschen, and G Falkenberg, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **66** (2011) 567.
56. E Lombi, K G Scheckel, and I M Kempson, *Environ. Exp. Bot.* **72** (2011) 3.
57. E Lombi, M D de Jonge, E Donner, *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.* **400** (2011) 1637.
58. E Lombi, and J Susini, *Plant Soil* **320** (2009) 1.
59. L Lu, R Xie, T Liu, *et al.*, *Chemosphere* **175** (2017) 356.
60. Y Zhu, X Cai, J Li, *et al.*, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **10** (2014) 515.
61. J A Ezzo, *J. Anthropol. Archaeol.* **13** (1994) 34.
62. A L Rheingold, S Hues, and M N Cohen, *J. Chem. Educ.* **60** (1983) 233.
6. L Bertrand, M Cotte, and M Stampanoni, *et al.*, *Phys. Rep.* **519** (2012) 51.
7. J J Socha, T D Förster, and K J Greenlee, *Respir. Physiol. Neurobiol.* **173** (2010) S65.
8. J Y Buffiere, E Maire, J Adrien, *et al.*, *Proc. Soc. Exp. Mech. Inc.* **67** (2010) 289.
9. P Cloetens, M Pateyron-Salomé, J Y Buffière, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 5878.
10. A de Pannemaecker, J Y Buffiere, S Fouvry, *et al.*, *Int. J. Fatigue* **97** (2017) 56.
11. K Dong, H Markötter, F Sun, *et al.*, *ChemSusChem* **12** (2019) 261.
12. T Mitsch, Y Krämer, J Feinauer, *et al.*, *Materials (Basel)*. **7** (2014) 4455.
13. M W Westneat, J J Socha, and W K Lee, *Annu. Rev. Physiol.* **70** (2008) 119.
14. C Chappard, A Basillais, L. Benhamou, *et al.*, *Med. Phys.* **33** (2006) 3568.
15. O Betz, U Wegst, D Weide, *et al.*, *J. Microsc.* **227** (2007) 51.
16. V Fernandez, E Buffetaut, E Maire, *et al.*, *Microsc. Microanal.* **18** (2012) 179.
17. R L Johnston, Metal nanoparticles and nanoalloys, in *Frontiers of Nanoscience, Elsevier Ltd* (2012) 1.
18. R M Ormerod, Surface Chemistry: Electron Yield Spectroscopy, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier* (2001) 9006.
19. R Ferrando, *Front. Nanosci.* **10** (2016) 47.
20. C Garino, E Borfecchia, R Gobetto, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **277** (2014) 130.
21. J Kowalska and S Debeer, *BBA - Mol. Cell Res.* **1853** (2015) 1406.
22. Y Liu, J F Chen, J Bao, *et al.*, *ACS Catal.* **5** (2015) 3905.
23. R M R Luciana C Juncal, José Avila, Maria Carmen Asensio, and Carlos O. Della Védova, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **180** (2017) 183.
24. A Vairavamurthy, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **54** (1998) 2009.
25. B Flemmig, H Modrow, K Heinz Hallmeier, *et al.*, *Chem. Phys.* **270** (2001) 405.
26. A Dey, S P Jeffrey, M Darensbourg, *et al.*, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 4989.
27. A D Servin, H Castillo-Michel, J A Hernandez-Viezcas, *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **46** (2012) 7637.
28. S Bordiga, E Groppo, G Agostini, *et al.*, *Chem. Rev.* **113** (2013) 1736.
29. M Ceotto, L Lo Presti, G Cappelletti, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 1764.
30. T Horikawa, N Sakao, J Hayashi, *et al.*, *Adsorpt. Sci. Technol.* **31** (2013) 135.
31. P Ayala, R Arenal, M Rummeli, *et al.*, *Carbon N. Y.* **48** (2010) 575.
32. S Majeed, J Zhao, L Zhang, *et al.*, *Nanotechnol. Rev.* **2** (2013) 615.
33. C Wang, Y Zhou, L Sun, *et al.*, *J. Power Sources*

74. I Jiménez, L Terminello, F Himpsel, *et al.*, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **101–103** (1999) 611.
75. J H Guo, S Kastanov, J Soderstrom, *et al.*, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **181** (2010) 197.
76. M Magnuson, J H Guo, S M Butorin, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 4756.
77. Y Zhang, J E Downes, S Wang, *et al.*, *Thin Solid Films* **515** (2006) 394.
78. J Iihara, Y Muramatsu, T Takebe, *et al.*, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **44** (2005) 6612.
79. M Kawaguchi, S Kuroda, and Y Muramatsu, *J. Phys. Chem. Solids* **69** (2008) 1171.
80. H Adachi, M Tsukada, and C Satoko, *J. Phys. Soc. Japan* **45** (1978) 875.
81. R Kopelent, J A Van Bokhoven, M Nachtegaal, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 32486.
82. Y Ueno, Y Muramatsu, M M Grush, *et al.*, *Environ. Technol.* **38** (2000) 2.
83. J Nordgren, G Bray, S Cramm, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 1690.
63. S Kikuchi, H Makita, S Mitsunobu, *et al.*, *Chem. Lett.* **40** (2011) 680.
64. K Siegbahn, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **268** (1970) 33.
65. D. Wotton, "Functionalisation of graphite surfaces with varying concentrations of nitric acid and aqua regia, and their effect on the deposition of gold nanoparticles", MPhil Thesis, Cardiff University, (2017).
66. J Q Zhong, M Wang, W H Hoffmann, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **112** (2018).
67. N. Stojilovic and *J. Chem. Educ.* **89** (2012), 1331.
68. O Renault, D Samour, J F Damlencourt, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3627.
69. E B Manaia, M P Abuçafy, B G Chiari-Andréo, *et al.*, *Int. J. Nanomedicine* **12** (2017) 4991.
70. R De Marco, and J P Veder, *TrAC Trends Anal. Chem.* **29** (2010) 528.
71. Y Mao, Y Su, and B S Hsiao, *Eur. Polym. J.* **81** (2016) 433.
72. R Neutze and K Moffat, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **22** (2012) 651.
73. A Hanafusa, Y Muramatsu, Y Kaburagi, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 1.