

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

محاسبه طیف‌های فوتوالکترون برخی از مولکول‌های مهم زیستی با استفاده از
روش برهم‌کنش پیکربندی خوشه‌های تقارن سازگار شده

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

مریم قندهاری

استاد راهنما
دکتر حسین فرخ پور



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک خانم مریم قندهاری
تحت عنوان

محاسبه طیف های فوتوالکترون برخی از مولکول های مهم زیستی با استفاده از روش
برهم کنش پیکربندی خوشه های تقارن سازگار شده

در تاریخ ۱۳۹۲/۰۶/۲۷ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

دکتر حسین فرخ پور

۱- استاد راهنمای پایان نامه

پروفسور محمود تبریزچی

۲- استاد مشاور پایان نامه

پروفسور حسن حداد زاده

۳- استاد داور

دکتر مهدی رنجبر

۴- استاد داور

دکتر حسین توکل

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش مرخصی راجل و جلالت که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، در فشان. آفریدگاری که خویش را به ما شناساند و درهای نانتاهی علمش را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید. خدایا، داده‌هایت را، نداده‌هایت را و کفر قیامت را دوست می‌دارم که داده‌هایت نعمت، نداده‌هایت حکمت و کفر قیامت و سیدای ست برای امتحان.

صمیمانه‌ترین سپاس‌ها را بنابر حامیان زندگی‌م، پدر و مادر مهربانم می‌کنم و می‌دانم که هرگز جبران این بزرگواری را نتوانم. والاترین سرور و نیکی را از خداوند برای آنها خواستارم...

از استاد راهنمای بزرگووارم، جناب آقای دکتر حسین فرخ پور که به‌مراجه در مراحل انجام پژوهش از راهنمایی‌های ارزنده ایشان بهره‌مند بودم، نهایت تشکر و سپاس را دارم. آرزو مندم که ایشان در تمامی مراحل زندگی موفق و سربلند باشند. همچنین از جناب آقای پروفیسور محمود تبریزی که مشاوره‌ی این پایان‌نامه را بر عهده داشتند و جناب آقای دکتر مهدی رنجبر و پروفیسور حسن حدادزاده که زحمت مطالعه و داوری پایان‌نامه را بر عهده گرفتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از تمام دوستانم در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی فیزیک به خاطر کمک و هم‌فکری‌شان به‌خصوص، دوست عزیزم خانم فاطمه آبیاری بنیادیت سپاسگزارم.

تنها راه کشف محدوده و مرز ممکن‌ها، وارد قلمرو ناممکن‌ها شدن است. (آرتور سی کلارک)

مریم قدمداری

شهریور ۹۲

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	نه
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه‌ای بر طیف‌سنجی فوتوالکترون	
۱-۱- مبانی طیف‌سنجی فوتوالکترون، تاریخچه و کاربردها	۲
۲-۱- انواع مختلف طیف‌سنجی فوتوالکترون	۴
۳-۱- انواع برهم‌کنش نور با ماده	۵
۴-۱- دستگاه‌وری عمومی طیف‌سنجی فوتوالکترون	۷
۴-۱-۱- معرفی تابش سینکروترون	۹
۴-۱-۲- تجزیه‌گر انرژی الکترون	۱۰
۵-۱- قوانین انتخاب در طیف‌سنجی فوتوالکترون	۱۱
۶-۱- اهمیت محاسبه پتانسیل یونش برای مولکول‌های زیستی	۱۲
فصل دوم: مروری بر روش‌های مکانیک کوانتومی	
۱-۲- شیمی محاسباتی	۱۴
۱-۱-۲- روش مکانیک مولکولی	۱۵
۲-۱-۲- روش‌های نیمه تجربی	۱۶
روش اوربیتال مولکولی هوکل (HMO)	۱۶
۳-۱-۲- روش‌های ازاساس	۱۹
۲-۲- روش هارتری-فاک (HF)	۱۹
۳-۲- همبستگی الکترونی	۲۲
۱-۳-۲- روش برهم‌کنش پیکربندی (CI)	۲۳
۲-۳-۲- روش خوشه-جفت شده (CC)	۲۳
۳-۳-۲- نظریه تابعی چگال (DFT)	۲۵

۲۷	۴-۲- توابع پایه.....
۲۹	۴-۲-۱- مجموعه‌های پایه حداقل.....
۲۹	۴-۲-۲- مجموعه پایه زتایدوگانه (DZ).....
۲۹	۴-۲-۳- مجموعه پایه ظرفیتی شکافته (SV).....
۳۰	۴-۲-۴- مجموعه پایه قطبیده.....
۳۰	۴-۲-۵- مجموعه‌های پایه نفوذی.....
۳۰	۴-۲-۶- مجموعه‌های همبستگی- سازگار.....
۳۱	۴-۲-۵- قضیه کوپمن.....
۳۲	۴-۲-۶- برهم کنش پیکربندی خوشه‌های تقارن سازگار شده (SAC-CI).....
۳۴	۴-۲-۷- روش اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO).....

فصل سوم: محاسبات و نتایج

۳۷	۳-۱- بهینه‌سازی ساختار مولکولی.....
۳۹	۳-۲- محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی.....
۴۰	۳-۳- محاسبه نوارهای فوتوالکترون مولکول‌ها.....
۴۲	۳-۴- روش محاسبه طیف فوتوالکترون ظرفیتی مولکول‌ها.....
۴۶	۳-۵- ارائه نتایج به دست آمده از محاسبات و تجزیه و تحلیل آن‌ها.....
۴۷	۳-۵-۱- ۲ و ۴-دی‌نیترو فنول (DNP) و ۲ و ۴-دی‌نیترو آنیسول (DNAN).....
۵۳	۳-۵-۲- نیکوتینیک اسید (NA) و نیکوتینیک اسید متیل استر (NAME).....
۶۱	۳-۵-۳- نیکوتین آمید (NAM) و N و N-دی اتیل نیکوتین آمید (DNAM).....
۷۱	۳-۵-۴- اوریک اسید (UA).....
۷۵	۳-۵-۵- باریتوریک اسید (BA).....
۷۸	۳-۵-۶- سیتوزین (Cyt).....
۸۴	۳-۵-۷- بتاکاروتن.....
۸۹	۳-۵-۸- ارتباط نظری بین انرژی یونش اول و نمایه $\lambda_{\text{هوکل}}$

۹۴..... نتیجه گیری ۳-۶

۹۵..... مراجع

چکیده

یکی از مهم‌ترین خواص فیزیکی شیمیایی مولکول‌های زیستی، پتانسیل یونش آن‌ها است. به عنوان مثال، وقتی یک فرایند جذب یا یونش نوری در سیستم زیستی اتفاق می‌افتد، ممکن است باعث اثرات نورزیستی مختلفی روی سیستم مانند آسیب، مرگ یا جهش گردد. داشتن مقادیر انرژی‌های یونش مولکول‌های زیستی در کشف سازوکار آسیب‌های وابسته به یونش نوری در مورد سلول‌ها، DNA و پروتئین‌ها اهمیت دارد. در میان روش‌های مختلف، طیف‌سنجی فوتوالکترون یک روش قدرتمند برای تعیین انرژی یونش اتم‌ها و مولکول‌ها می‌باشد. با این وجود محدودیت‌هایی برای استخراج مستقیم انرژی‌های یونش از قله‌های به‌دست آمده در طیف فوتوالکترون ثبت شده به‌خصوص برای مولکول‌های زیستی وجود دارد. اولین محدودیت مربوط به همپوشانی نوارهای یونش است، به‌طوری‌که هر قله مشاهده شده در طیف فوتوالکترون می‌تواند از بیش از یک نوار یونش تشکیل شده باشد. بنابراین تحلیل یک طیف فوتوالکترون تنها براساس انرژی‌های یونش به‌دست آمده از قله‌های موجود در آن پیچیده و مبهم می‌باشد. محدودیت دوم مربوط به مولکول‌هایی با بیش از یک صورت‌بندی یا توتومر پایدار است. در مورد این مولکول‌ها طیف ثبت شده، جمع وزن‌دار شده از توتومرها و صورت‌بندی‌های سهم در آن مولکول براساس درصد جمعیت آن‌ها می‌باشد. برای برطرف کردن این محدودیت‌ها، محاسبات از اساس در سطح بالا برای توصیف و تجزیه و تحلیل طیف‌های فوتوالکترون و همچنین آشکار کردن تفاوت‌های جزئی بین طیف‌های فوتوالکترون که در اثر تفاوت در محیط‌های شیمیایی و همچنین به دلیل اثرات صورت‌بندی و توتومرها ظاهر می‌شوند، لازم می‌باشد. در این کار، روش برهم‌کنش پیکربندی - خوشه‌های تقارن سازگار شده (SAC-CI) برای محاسبه پنج انرژی اول یونش عمودی ظرفیتی تعدادی از مولکول‌های مهم زیستی شامل ۲ و ۴-دی‌نیتروفنول (DNP)، ۲ و ۴-دی‌نیتروآنیسول (DNAN)، نیکوتینیک اسید (NA)، نیکوتینیک اسید متیلاستر (NAME)، نیکوتین آمید (NAM)، N و N-دی‌اتیل نیکوتین آمید (DNAM)، باربیتوریک اسید (BA)، اوریک اسید (UA)، سیتوزین (Cyt) و بتاکاروتن در فاز گازی به‌کاربرده شد. موقعیت‌های انرژی و شدت‌های محاسبه شده برای نوارهای یونش هر مولکول برای محاسبه طیف فوتوالکترون آن مولکول استفاده شدند. نسبت جمعیتی بولتزمن هر توتومر یا صورت‌بندی چرخشی یک مولکول که با استفاده از محاسبات ترموشیمی به دست می‌آید در محاسبه طیف فوتوالکترون هر مولکول در نظر گرفته شد. همچنین محاسبات اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) برای تجزیه و تحلیل نوارهای یونش در طیف فوتوالکترون هر مولکول به‌کاربرده شد. در بین مولکول‌های مورد بررسی تنها در مورد بتاکاروتن بین طیف فوتوالکترون تجربی و محاسبه شده از روش SAC-CI توافق خوبی مشاهده نمی‌شود که این عدم همخوانی با توجه به بررسی‌های تجربی و نظری انجام گرفته در این کار به تجزیه شدن یا شکستن بتاکاروتن در دمای ثبت طیف فوتوالکترون تجربی (300°C) نسبت داده شد. در نهایت رابطه‌ای بین اولین انرژی یونش محاسبه شده برای مولکول‌های مورد بررسی با مقادیر نمایه k هوکل آن‌ها برای به‌دست آوردن مقادیر انتگرال کولنی (α) و انتگرال رزونانسی (β) مربوط به این مولکول‌ها، به‌دست آورده شد.

کلمات کلیدی: انرژی یونش، طیف‌سنجی فوتوالکترون، روش SAC-CI، مولکول‌های زیستی، نظریه هوکل

فصل اول

مقدمه‌ای بر طیف‌سنجی فوتوالکترون^۱

۱-۱- مبانی طیف‌سنجی فوتوالکترون، تاریخچه و کاربردها

تأحدود سال ۱۹۶۰ میلادی دانشمندان برای مطالعه ساختار اتم‌ها و مولکول‌ها عمدتاً از روش‌های طیف‌سنجی جذبی، روش‌های پراش، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی و طیف‌سنجی جرمی استفاده می‌کردند. تا این که به تدریج طیف‌سنجی فوتوالکترون به‌عنوان یک ابزار قدرتمند و کارآمد به کمک این روش‌ها شناخت [۱]. طیف‌سنجی فوتوالکترون یکی از پرکاربردترین انواع طیف‌سنجی است که به مطالعه ساختار الکترونی اتم‌ها، مولکول‌های پایدار، گونه‌های ناپایدار و یون‌ها می‌پردازد [۲].

این روش که به آن طیف‌سنجی نشر فوتونی^۲ نیز گفته می‌شود، اولین بار توسط هرتز^۳ در سال ۱۸۸۷ مشاهده شد. هرتز نشان داد که تابش فرابنفش، آستانه اختلاف پتانسیل الکتریکی جرقه زنی روی الکترودهایی که بین آن‌ها قوس الکتریکی ایجاد می‌شود را تغییر می‌دهد. با وجود این که این طیف‌سنجی بسط ساده اثر شناخته‌شده فوتوالکتریک^۴ است و انیشتین این پدیده را در سال ۱۹۰۶ با استفاده از مفهوم کوانتیزه بودن نور تشریح کرد، ولی این روش تقریباً تا اوایل دهه ۱۹۶۰ پیشرفت خاصی نکرد [۳]. پروفسور کای سیگبان^۵ و همکارانش در دانشگاه آپسالا^۶ آغازگر مطالعات

^۱Photoelectron spectroscopy

^۲Photoemission spectroscopy

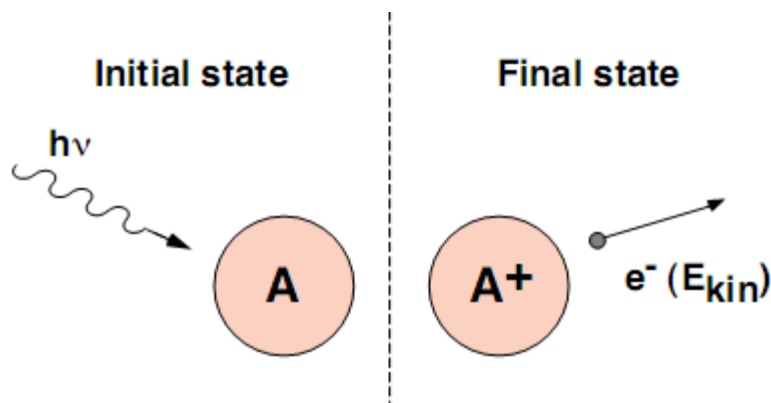
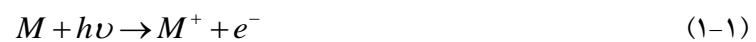
^۳Hertz

^۴Photoelectric effect

^۵Kai Siegbahn

^۶Uppsala

فوتوالکترون با استفاده از اشعه ایکس بودند و نخستین مقالات علمی در این زمینه را در سال‌های ۱۹۵۶ و ۱۹۵۷ به چاپ رساندند [۴، ۵]. استفاده از تابش فرابنفش در مطالعات فوتوالکترون نیز در سال ۱۹۶۱ توسط پروفیسور ترینین [۶] آغاز شد و با تلاش‌های پروفیسور ترنر^۲ و گروهش در کالج سلطنتی لندن (در سال ۱۹۶۳) توسعه یافت [۷، ۸، ۹، ۱۰]. در طیف‌سنجی فوتوالکترون فوتون‌های تکفام با انرژی $h\nu$ با نمونه اتمییا مولکولی برهم‌کنش می‌کنند. در این برهم‌کنش قسمتی از انرژی فوتون صرف جدا کردن الکترون از نمونه شده و بخش دیگر به‌صورت انرژی جنبشی به محصولات به‌جامانده از این برهم‌کنش منتقل می‌شود. باید توجه داشت این پدیده در صورتی اتفاق می‌افتد که انرژی فوتون‌ها بیشتر از انرژی یونش نمونه باشد. برهم‌کنش نور با ماده در رابطه (۱-۱) خلاصه شده است. شکل (۱-۱) نیز این برهم‌کنش را به‌طور ساده نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱- نمایشی ساده از برهم‌کنش نور با ماده (حالت اولیه^۳ نشان‌دهنده گونه (نمونه اتمییا مولکولی) خنثی و حالت نهایی^۴ گونه با یک بار مثبت را نشان می‌دهد). [۱۳].

با استفاده از قانون بقای انرژی، رابطه انرژی نور ($h\nu$)، انرژی پتانسیل یونش الکترون در گونه اتمییا مولکولی (IE_i)، انرژی جنبشی فوتوالکترون جدا شده از نمونه (T_e) و انرژی جنبشییون به‌جامانده از این برهم‌کنش (T_{ion}) به‌صورت رابطه (۲-۱) نوشته می‌شود:

$$h\nu = IE_i + T_e + T_{ion} \quad (2-1)$$

حدود دوهزار بار از سبک‌ترین اتم‌ها جرم کمتری دارند، بقای اندازه حرکت خطی ایجاب می‌کند که سرعت پس‌زنیون خیلی کم باشد و سهم بیشتر باقیمانده انرژی، به‌صورت انرژی جنبشی الکترون در آید. از این‌رو می‌توان از عبارت T_{ion} در رابطه (۲-۱) صرف‌نظر کرد و در نهایت با کاربرد تابش تکفام و اندازه‌گیری انرژی جنبشی

^۱A. N. Terenin

^۲David W. Turner

^۳Initial state

^۴Final state

فوتوالکترون (T_e)، انرژیونش الکترون را محاسبه نمود. بر اساس شرح بالا باید خاطرنشان کرد که طیف‌سنجی فوتوالکترون، یک ابزار قدرتمند برای تعیین انرژیونش اتم‌ها و مولکول‌ها به حساب می‌آید [۲].

وجه تمایز طیف‌سنجی فوتوالکترون از سایر طیف‌سنجی‌های معمول، ردیابی الکترون‌ها به جای فوتون‌ها است که موجب مزیت این روش در ارائه اطلاعات بنیادی درباره اتم‌ها و مولکول‌ها می‌شود. الکترون‌ها سطوح انرژی متفاوتی درون یک اتم یا مولکول اشغال می‌کنند. این سطوح انرژی با اوربیتال‌های مختلف اتمی و مولکولی مطابقت دارند. برجسته‌ترین ویژگی طیف‌سنجی فوتوالکترون، توانایی آن برای جدا کردن الکترون به صورت جداگانه از اوربیتال‌های مختلف است. بنابراین با استفاده از یک منبع تابش با انرژی کافی می‌توان انرژیونش الکترون‌ها را در تمام اوربیتال‌های اتمی و مولکولیهدست آورد. طبق نظریه کوپمن^۱ [۱۱] انرژیونش معادل منفی ویژه مقادیرهای اوربیتال‌های اتمی و مولکولی سیستم مورد مطالعه است (در فصل دو به این نظریه بیشتر خواهیم پرداخت). بنابراین، با استفاده از این طیف‌سنجی و تقریب نظریه کوپمن، می‌توان دیاگرام اوربیتال مولکولی را به صورت تجربی تعیین کرد. همچنین با بررسی دقیق‌تر طیف، می‌توان اطلاعاتی در مورد ساختار هندسی، فرکانس‌های ارتعاشی و خواص پیوندی و استقرار^۲ اوربیتال‌های مولکولیهدست آورد [۲].

طیف‌سنجی فوتوالکترون همچنین به عنوان یک ابزار منحصربه‌فرد با حساسیت مکانی و عنصری برای مطالعه سطح و تحقیقات مربوط به کاتالیزورها مورد استفاده قرار می‌گیرد. خواص حالات گذار و یا حدواسط‌های واکنش که تولید و نگهداری آن‌ها در فاز محلول یا نیمه جامد غیرممکن است، اغلب به کمک این طیف‌سنجی جمع‌آوری می‌شود. در حقیقت اغلب مولکول‌ها با اندازه متوسط می‌توانند به آسانی توسط نوارهایی که در طیف فوتوالکترون آن‌ها ظاهر می‌گردد، شناسایی و متمایز شوند. بنابراین، این طیف‌سنجی مانند اثرانگشتی است که برای مطالعه اتم‌ها و مولکول‌ها در محیط عاری از برهم‌کنش قابل توجه بین مولکولیبه‌کار می‌رود [۱۲].

۱-۲- انواع مختلف طیف‌سنجی فوتوالکترون

انواع مختلف طیف‌سنجی فوتوالکترون بر اساس منبع تابشی که در آن‌ها به‌کار گرفته می‌شود، نام‌گذاری می‌شوند. طیف‌سنجی فوتوالکترون فرابنفش^۳ (UPS) از تابش فرابنفش به عنوان منبع تابش استفاده می‌کند. انرژی این تابش تنها برای کندن الکترون‌ها از لایه ظرفیت^۴ کافی است و در نتیجه این روش محدود به مطالعه لایه ظرفیت می‌باشد. حد تفکیک بسیار خوب قابل‌دسترس با منابع تابش فرابنفش (کمتر از ۱۰ میلی‌الکترون‌ولت) مطالعه ساختارهای ارتعاشی و حتی چرخشی را در باندهای طیفی امکان‌پذیر می‌سازد. اشعه ایکس به عنوان منبع تابش در نوع دیگری از طیف‌سنجی فوتوالکترون، به نام طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس^۵ (XPS) به کار برده می‌شود. به دلیل بالا بودن

^۱Koopman's theorem

^۲Localization

^۳Ultraviolet photoelectron spectroscopy

^۴Valence

^۵X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

انرژی این منبع، این روش قادر به جداسازی الکترون‌ها از لایه‌های نزدیک به هسته نیز بوده و مطالعه لایه درونی^۱ را علاوه بر لایه ظرفیتی امکان‌پذیر می‌کند. به این طیف‌سنجی گاهی طیف‌سنجی الکترونی جهت تشخیص شیمیایی^۲ (ESCA) نیز گفته می‌شود [۳]. حد تفکیک قابل دسترس با استفاده از منابع اشعه ایکس در حدود ۵۰۰ میلی‌الکترون‌ولت می‌باشد. در این پایان‌نامه تنها به طیف‌سنجی فوتوالکترون فرابنفش پرداخته شده است.

۱-۳- انواع برهم‌کنش نور با ماده

همان‌طور که در بخش قبل گفته شد، در برهم‌کنش نور با اتم یا مولکول بسته به انرژی فوتون به کاررفته، می‌توان یک الکترون از اوربیتال‌های ظرفیتی اوربیتال‌های درونی اتم یا مولکول خارج نمود و در نهایت یون یک بار مثبت ایجاد کرد. اما علاوه بر این دو فرایند یونش (یونش از اوربیتال‌های درونی^۳ و یونش از اوربیتال‌های ظرفیتی^۴) اتفاق دیگری که تحت تأثیر تابش (بسته به انرژی تابش به کاررفته) می‌تواند برآید، برانگیختن یکی از الکترون‌های اوربیتال‌های داخلی به اوربیتال‌های ظرفیتی خالی می‌باشد. در این صورت اتم یا مولکول خنثی در حالت خیلی برانگیخته^۵ ایجاد می‌شود. موارد گفته‌شده (یونش از اوربیتال‌های ظرفیتی و درونی و برانگیختگی از اوربیتال‌های درونی) در شکل (۱-۲) نشان داده شده است [۱۳].

همان‌طور که در شکل (۱-۲) نشان داده شده است، یونیزاسیون یا برانگیخته کردن یکی از الکترون‌های لایه‌های داخلی اتم یا مولکول، پیکربندی الکترونی را ایجاد می‌کند که یک جای خالی در یکی از اوربیتال‌های داخلی دارد. اتم یا مولکول با این پیکربندی الکترونی طول عمر بسیار کوتاهی دارد که مقیاس زمانی آن از مرتبه فمتوثانیه است. در این صورت جای خالی مورد نظر توسط یکی از الکترون‌های اوربیتال‌های ظرفیتی پر می‌شود و انرژی آزادشده به دو صورت خود را نشان می‌دهد. در اولین شکل، انرژی به صورت فوتون با طول موج در ناحیه ایکس آزاد می‌شود که به این کانال آزاد شدن انرژی، کانال تابشی^۶ گفته می‌شود که به فرایند فلورسانس اشعه ایکس^۷ (XRF) معروف می‌باشد. در دومین شکل، انرژی آزادشده باعث یونیزاسیون اتم یا مولکول گردیده و یک الکترون از اوربیتال‌های ظرفیتی اتم یا مولکول به بیرون پرتاب می‌شود. این نوع آزاد شدن انرژی که معمولاً کانال غیرتابشی^۸ نامیده می‌شود در سال ۱۹۲۵ توسط فردی به نام اوژه^۹ کشف شد [۱۴] و به همین دلیل به فرایند اوژه^{۱۰} (AES) معروف گردید [۱۳].

^۱Core

^۲Electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA)

^۳Core ionization

^۴Valence ionization

^۵Core excitation

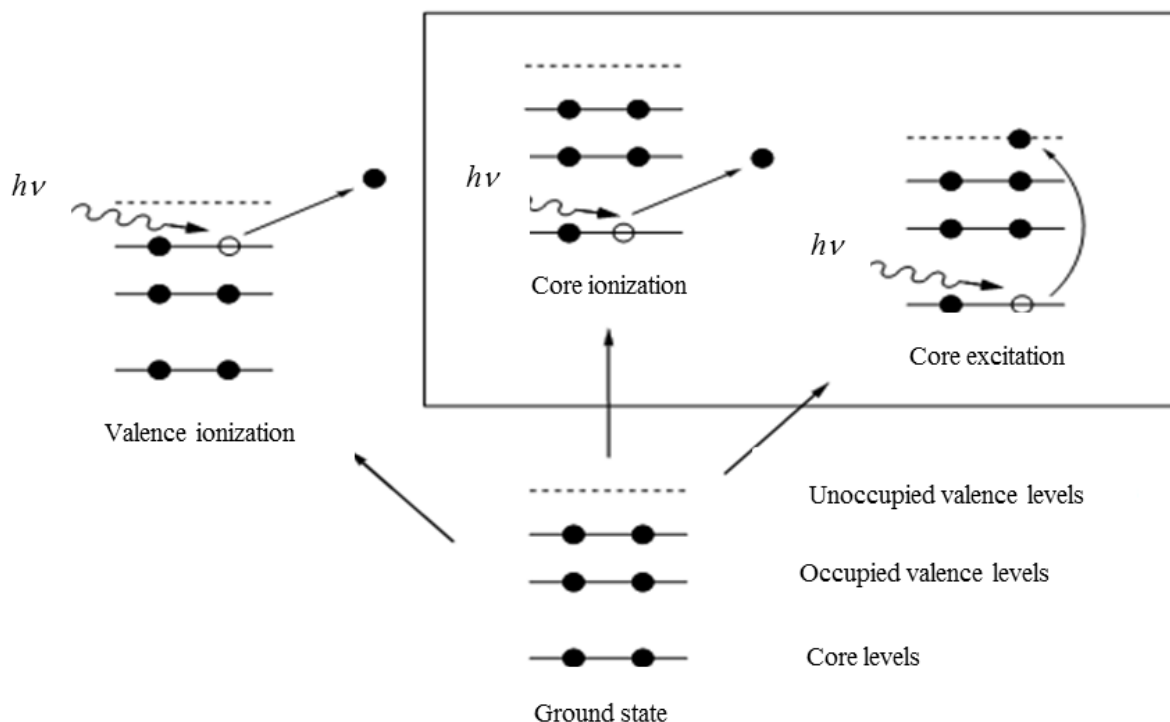
^۶Radiative decay

^۷X-ray fluorescence

^۸Non-radiative decay

^۹Auger

^{۱۰}Auger electron spectroscopy



شکل ۱-۲- فرایندهای مختلفی که بسته به انرژی فوتون در ساختار الکترونی اتم یا مولکول ایجاد می‌شود [۱۸].

فرایند اوژه به دو دسته فرایند اوژه معمولی^۱ و فرایند اوژه تشدیدی^۲ تقسیم‌بندی می‌شود. در فرایند اوژه معمولی یکی از الکترون‌های لایه ظرفیت جای خالی ایجادشده در اوربیتال درونی که در اثر یونش از این اوربیتال ایجاد گردیده را پر می‌کند. انرژی آزادشده از سقوط این الکترون باعث خارج شدن یکی دیگر از الکترون‌های اوربیتال‌های ظرفیت شده و یونی با دو بار مثبت ایجاد می‌گردد. فرایند اوژه تشدیدیا خود یونشی به دنبال برانگیختگی الکترون از اوربیتال‌های داخلی اتم یا مولکول به یکی از اوربیتال‌های لایه ظرفیت اتفاق افتاده و معمولاً به دو صورت زیر انجام می‌پذیرد:

الف) در این نوع از فرایند اوژه تشدید، الکترونی که به یکی از اوربیتال‌های ظرفیتی، برانگیخته شده است خود به جای خالی ایجادشده در مرحله اول (برانگیختگی الکترون از لایه درونی) منتقل می‌شود و به دنبال آن یکی از الکترون‌های اوربیتال‌های ظرفیتی به خارج پرتاب شده و یک یون یک بار مثبت ایجاد می‌گردد. به این فرایند اوژه تشدید معمولاً شرکت‌کننده^۳ گفته می‌شود.

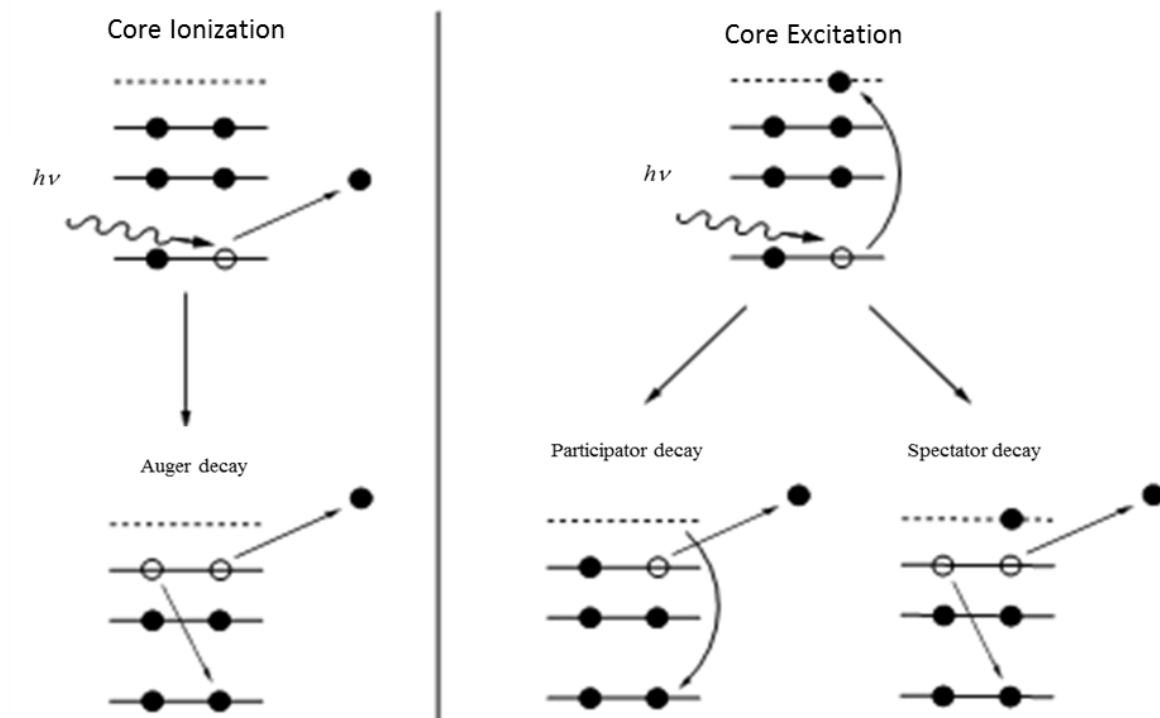
ب) در نوع دوم از فرایند اوژه تشدید، الکترونی که به یکی از اوربیتال‌های ظرفیتی برانگیخته شده است در جای خود باقی می‌ماند و الکترونی غیر از الکترون برانگیخته شده جای خالی موجود در اوربیتال داخلی را پر می‌کند. به دنبال

^۱Normal auger

^۲Resonance auger

^۳Participator decay

سقوط این الکترون، الکترون دیگری از اوربیتال‌های ظرفیتیه خارج پرتاب شده و در نهایت یون یک بار مثبت ایجاد می‌گردد. به این فرایند، اوژه تشدید می‌گردد [۱۵]. شکل (۱-۳) انواع فرایند اوژه را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳- فرایندهای اوژه معمولی و اوژه تشدید می (شرکت کننده و تماشاگر) [۱۸].

۱-۴- دستگاهوری عمومی طیف‌سنجی فوتوالکترون

در طیف‌سنج فوتوالکترون ابتدا نمونه در اتاقک هدف^۲ توسط فوتون‌های تکفام حاصل از منبع تابش بمباران می‌شود. نمونه در اثر برهم‌کنش با تابش، یونیزه شده و فوتوالکترون‌ها در تمام جهات پرتاب می‌شوند. برخی از این فوتوالکترون‌ها از درون شکاف^۳ عبور کرده و وارد تجزیه‌گر انرژی الکترون^۴ می‌گردند. وظیفه تجزیه‌گر انرژی الکترون، جداسازی الکترون‌های حاصل از یونش برحسب انرژی جنبشی آن‌ها است. الکترون‌هایی که از تجزیه‌گر سرعت الکترون خارج می‌شوند به یک آشکارساز الکترونی^۵ برخورد می‌کنند و در نهایت طیف فوتوالکترون ثبت می‌شود. طیف فوتوالکترون در واقع نمایش تعداد الکترون‌ها در واحد زمان برحسب تابعی از انرژی یا انرژی جنبشی فوتوالکترون‌ها است.

به دلیل این که در ناحیه ظرفیت کمترین انرژی یونش یک اتم یا مولکول ۸ الکترون ولت است، بنابراین منبع تابش قادر به تولید تابش فرابنفش باید حداقل دارای انرژی ۲۰ و ترجیحاً ۵۰ الکترون ولت باشد. برای دستیابی به چنین

^۱Spectator

^۲Target chamber

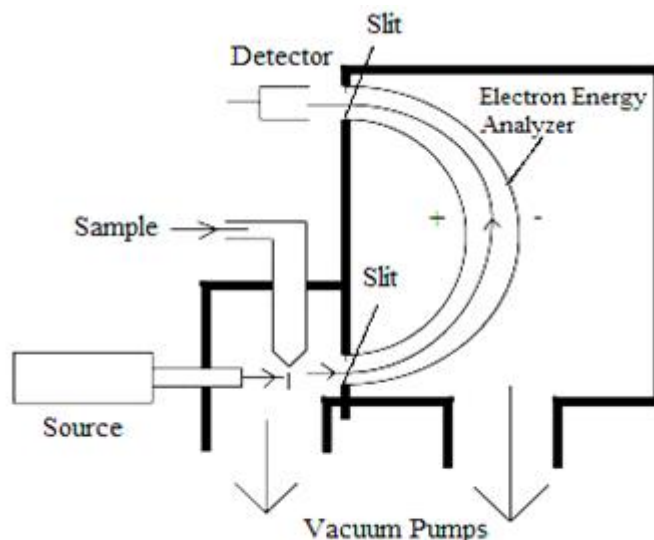
^۳Slit

^۴Electron energy analyzer

^۵Electron detector

تابشی می‌توان از تخلیه جریان مستقیم (DC) گاز هلیوم استفاده کرد که عمدتاً تابشی با انرژی ۲۱/۲۲ الکترون ولت فراهم می‌سازد. چنانچه یونش از لایه درونی اتم یا مولکول صورت بگیرد، منبع تابشی در ناحیه اشعه ایکس لازم است. منابع متداول اشعه ایکس $Mg K\alpha$ و $Al K\alpha$ هستند. $K\alpha$ نشانگر آن است که با برخورد الکترون به سطوح Mg و Al یک الکترون از لایه K کنده می‌شود. تابش سینکروترون نیز یک منبع تابش بسیار مهم در ناحیه اشعه ایکس و فرابنفش دور است که در بخش (۱-۱-۲) بیشتر به آن خواهیم پرداخت [۳].

در نهایت باید به این نکته توجه داشت که آزمایش فوتوالکترون در فشار اتمسفری انجام نمی‌شود و یک سیستم خلأکننده برای تخلیه کردن محفظه یونش و تجزیه‌گر انرژی مورد نیاز است. این سیستم خلأکننده فشاری در حدود 10^{-6} mbar را فراهم می‌کند. این فشار کم برای اطمینان از این که فقط نمونه تحت بررسی در برهم‌کنش با فوتون‌های تابشی است، مورد نیاز می‌باشد [۱۶]. چیدمان اجزای یک آزمایش طیف‌سنجی فوتوالکترون در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.



شکل ۱-۴-۱ اجزای اصلی یک طیف‌سنج فوتوالکترون.

۱-۴-۱- معرفی تابش سینکروترون^۱

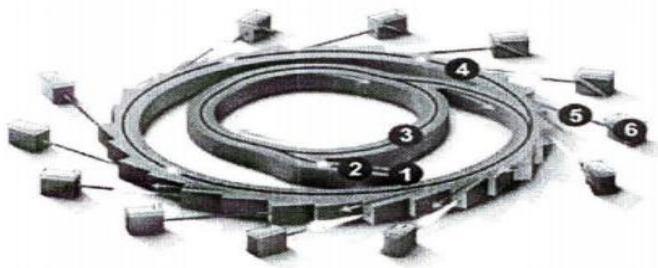
تابش سینکروترون به‌عنوان یک منبع نور منحصربه‌فرد باشد تفوق‌العاده بالا، قدرت تفکیک بسیار عالی و قطبیده بودن برای انجام بسیاری از آزمایش‌های پرتوهای اتمی-مولکولی و طیف‌سنجی فوتوالکترون به‌کار می‌رود. یکی از مزیت‌های ویژه تابش سینکروترون محدوده تابش وسیع آن است که از مادون‌قرمز تا اشعه ایکس سخت را می‌پوشاند. تابش سینکروترون در واقع تابش الکترومغناطیسی است که توسط ذرات باردار که با سرعتی نزدیک به سرعت نور بر روی مسیر خمیده در حال حرکت هستند تولید می‌شود. برای ایجاد خمش در مسیر ذرات باردار می‌توان از

^۱Synchrotron radiation

میدان‌های مغناطیسی استفاده کرد. در صورت اعمال میدان مغناطیسی، ذرات باردار دارای شتاب می‌شوند و بنا بر قانون لورنتز^۱ مقداری از انرژی جنبشی خود را به صورت تابش الکترومغناطیس از دست می‌دهند که به آن تابش سینکروترون می‌گویند.

الکترون‌ها در یک مسیر حلقوی بسته در حال گردش هستند که به آن حلقه ذخیره الکترون^۲ می‌گویند و در شکل (۵-۱) نشان داده شده است. انرژی جنبشی الکترون‌ها با تابش امواج الکترومغناطیسی کاهش می‌یابد و بنابراین در حلقه ذخیره شتاب‌دهنده‌هایی وجود دارند که الکترون‌ها را با سرعت نزدیک به سرعت نور در حال حرکت دائمی نگه می‌دارند. حلقه ذخیره متشکل از مسیرهای مستقیمی است که با زوایای مختلف به هم دیگر متصل شده‌اند و در انتهای هر مسیر مستقیم خطی یک مغناطیس خم کننده^۳ وجود دارد که با خم کردن مسیر الکترون‌ها آن‌ها را به مسیر مستقیم دیگری هدایت می‌کند. در کنار حلقه ذخیره یک سیستم تزریق کننده الکترون^۴ وجود دارد که وظیفه آن تولید الکترون با شتاب اولیه و تزریق آن به حلقه ذخیره الکترون است.

برای استفاده از تابش سینکروترون باید تابش را به خارج از حلقه ذخیره و به طرف محل انجام آزمایش هدایت کرد. این عمل توسط لوله خلأ متصل به حلقه ذخیره صورت می‌گیرد که به آن خط باریکه^۵ گفته می‌شود. میزان فشار در خط اشعه باید تا حد ممکن پایین باشد تا از جذب تابش سینکروترون جلوگیری شود. علاوه بر این در حلقه ذخیره فشار پایین است، پس بایستی در خط اشعه نیز فشار پایین باشد تا بین حلقه ذخیره و خط اشعه از لحاظ مقدار خلأ سازگاری وجود داشته باشد [۱۷].



۱- تفنگ الکترونی

۲- شتاب‌دهنده خطی

۳- حلقه تقویت کننده^۶

۴- حلقه ذخیره

۵- خط باریکه

۶- آزمایشگاه

شکل ۵-۱- یک طرح ساده از حلقه ذخیره الکترون.

^۱Lorentz law

^۲Storage ring

^۳Bending magnet

^۴Injector system

^۵Beam line

^۶Booster ring

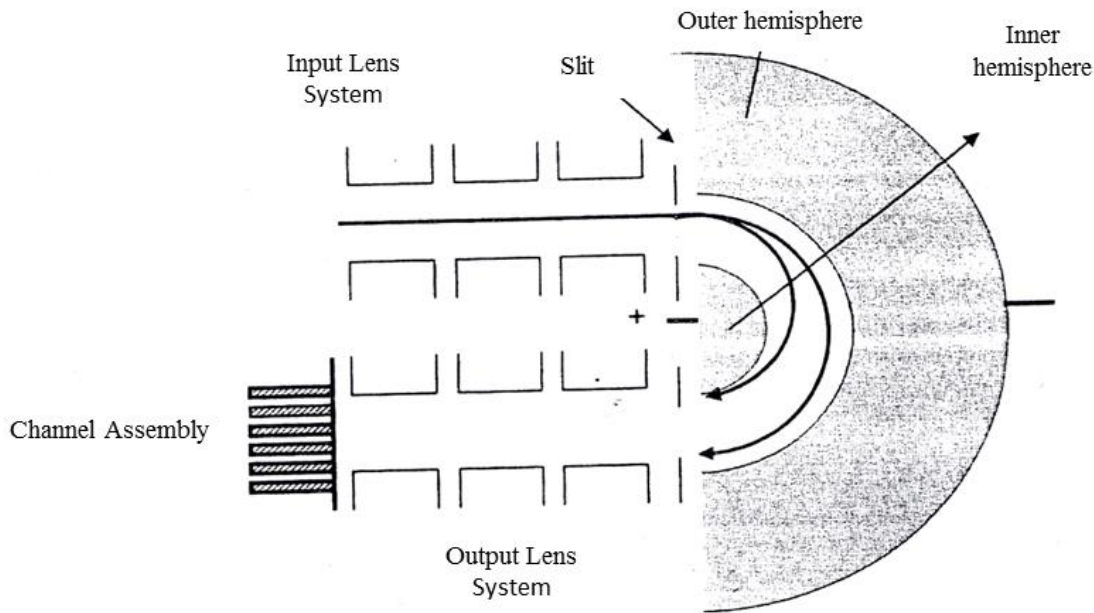
۱-۴-۲- تجزیه گر انرژی الکترون

یک تجزیه گر انرژی الکترون بهطور ساده الکترونهای حاصل از یونیزاسیون یک نمونه (جامد یا گاز) را بر اساس سرعت یا انرژی جنبشی آنها از یکدیگر جدا می کند. تجزیه گرهای انرژی الکترون معمولاً به دو دسته عمده تقسیم بندی می شوند. دسته اول تجزیه گرهایی هستند که جداسازی الکترونها را با استفاده از یک پتانسیل بازدارنده^۱ انجام می دهند و دسته دوم جداسازی الکترونها را براساس انحراف^۲ مسیر الکترونها با توجه به سرعت یا انرژی جنبشی آنها انجام می دهند. کج کردن مسیر الکترونها در این دسته از تجزیه گرها با استفاده از یک پتانسیل الکتريکیا مغناطیسی صورت می گیرد. در دسته اول قبل از رسیدن الکترونها به شکاف ورودی تجزیه گر یک پتانسیل بازدارنده وجود دارد، به طوری که آن دسته از الکترونهایی که انرژی جنبشی آنها بزرگتر از پتانسیل بازدارنده باشد، می توانند از این سد پتانسیل عبور کنند و خود را به آشکارگر الکترون برسانند. در دسته دوم با استفاده از یک پتانسیل الکتريکیا مغناطیسی می توان الکترونها را بر حسب انرژی جنبشی آنها بر روی مسیرهای متفاوتی قرار داد. به عنوان مثال در تجزیه گر انرژی الکترون با الکترودهای نیم کروی این مسیرها نیم بیضی با شعاعهای متفاوت می باشد. تجزیه گر انرژی الکترون با الکترودهای نیم کروی یکی از تجزیه گرهای معمول در طیف سنجی فوتوالکترون می باشد که ساختار آن به طور ساده در شکل (۱-۶) نشان داده شده است. این تجزیه گر شامل دو الکتروود نیم کروی می باشد که نیم کره های داخلی و خارجی نامیده می شوند. الکترونها قبل از رسیدن به شکاف ورودی تجزیه گر تحت تأثیر عدسی های^۳ ورودی تجزیه گر قرار می گیرند. وظیفه عدسی های ورودی، کانونی کردن باریکه الکترون بر روی شکاف ورودی تجزیه گر و افزایش و کاهش دادن سرعت الکترونها است. یک میدان الکتريکی بین دو نیم کره داخلی و خارجی تجزیه گر برقرار می شود. باریکه الکترونی که در فضای بین دو نیم کره داخلی و خارجی حرکت می کند تحت تأثیر نیروی الکتريکی قرار می گیرد و مسیر حرکت الکترونها را تا قبل از رسیدن به آشکارگر الکترون، بیضوی می شود. الکترونهایی که انرژی جنبشی آنها زیاد است کمتر تحت تأثیر میدان الکتريکی قرار می گیرند و میزان خمش در مسیر آنها کمتر است. در این صورت تنها الکترونهایی که میزان خمش در مسیر آنها طوری است که در محدوده وسط فضای دو نیم کره حرکت کنند، می توانند خود را به شکاف خروجی تجزیه گر الکترون برسانند. بقیه الکترونها به دیواره الکترودهای نیم کروی برخورد کرده و نمی توانند خود را به شکاف خروجی تجزیه گر برسانند. انتخاب الکترودهای تجزیه گر به شکل نیم کره دارای این مزیت است که الکترونهای دارای انرژی جنبشی یکسان در هنگام عبور از میدان الکتريکی در فاصله یکسان از نیم کره داخلی قرار می گیرند و متفرق نمی شوند [۱۸].

^۱Retarding potential

^۲Deflection

^۳Lens



شکل ۱-۶- ساختار یک تجزیه گر انرژی الکترون با الکترودهای نیم کروی [۱۸].

۱-۵- قوانین انتخاب در طیف سنجی فوتوالکترون

در طیف سنجی فوتوالکترون هنگامیکه انتقال الکترونی صورت می گیرد که از لحاظ مکانیک کوانتومی مجاز باشد. مجاز بودن یا غیرمجاز بودن این انتقال الکترونی بستگی به مقدار انتگرال ممان انتقال دارد. اگر این انتگرال برای دو حالت الکترونی که انتقال بین آنها صورت بگیرد برابر صفر شود، این انتقال غیرمجاز است و اگر غیر صفر شود، این انتقال مجاز است. انتگرال ممان انتقال با رابطه زیر تعریف می شود:

$$M = \langle \Psi' | D | \Psi'' \rangle \quad (3-1)$$

در معادله (۳-۱) Ψ'' تابع موج مولکول خنثی و Ψ' تابع موج حالت نهایی است که تابع موج یون و فوتوالکترون را شامل می شود. Ψ' و Ψ'' توابعی از مختصات الکترون ها و مختصات هسته ها هستند. D نیز عملگر ممان دوقطبی می باشد. با استفاده از قانون بقای اندازه حرکت زاویه ای می توان نشان داد که:

$$\Lambda' = \Lambda'' \quad (4-1)$$

$$M'_s = M''_s + m_s \quad (5-1)$$

رابطه (۴-۱) و (۵-۱) قواعد انتخاب در طیف سنجی فوتوالکترون را بیان می کنند. در این روابط Λ'' و M''_s به ترتیب نشان دهنده ی اعداد کوانتومی مربوط به مؤلفه اندازه حرکت زاویه ای و اسپینی مولکول خنثی، Λ' و M'_s اعداد کوانتومی مربوط به یون و λ و m_s اعداد کوانتومی مربوط به فوتوالکترون هستند. در این رابطه $m_s = \pm 1/2$ می باشد. به عنوان مثال برای مولکول هایی که تمام اوربیتال های مولکولی آنها پر است مقادیر Λ'' و M''_s برابر صفر می باشد. پس طبق معادلات بالا $\Lambda' = \lambda$ و $M'_s = m_s$ را برای این مولکول ها خواهیم داشت. بنابراین خروج یک الکترون از این نوع مولکول ها، یون هایی ایجاد می کند که چندگانگی اسپین آنها برابر ۲ و مؤلفه اندازه حرکت زاویه ای بر