



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

第3章、结合能与化学位移

1. 结合能理论
2. 化学位移
3. 终态效应
4. 结合能的参考基准

3.1、结合能理论

3.1.1、结合能原理:

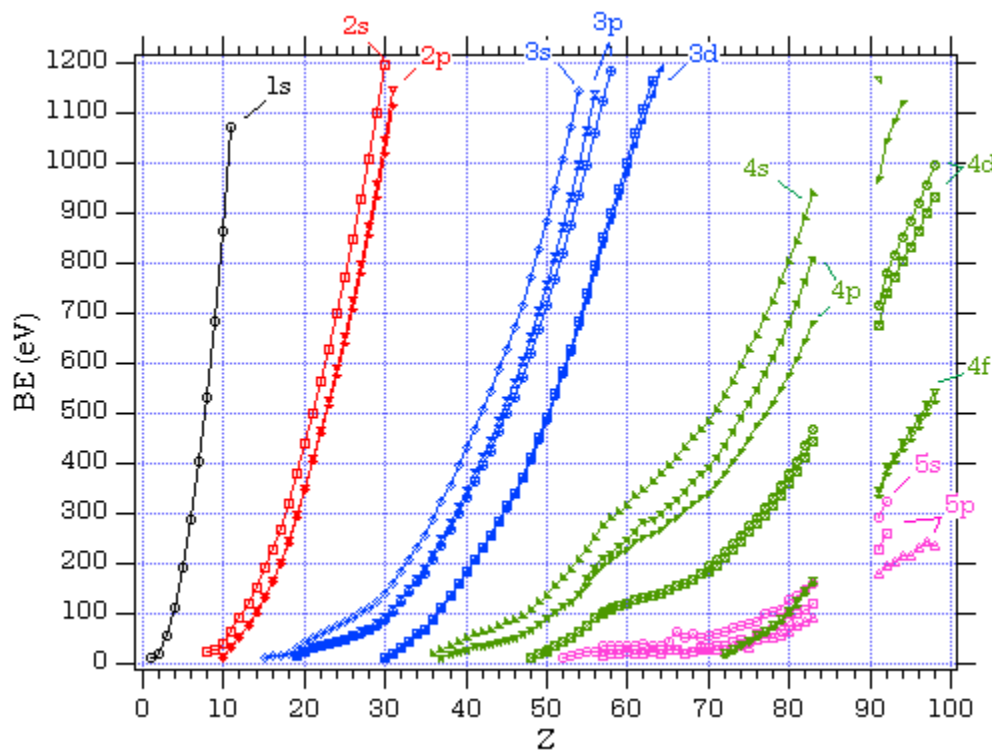
电子的结合能(E_B)代表了原子中电子(n, l, s)与核电荷(Z)之间的相互作用强度,可用XPS直接实验测定,也可用量子化学从头计算方法进行计算。理论计算结果可以和XPS测得的结果进行比较,更好地解释实验现象。

- 电子的结合能是原子体系的初态(原子有 n 个电子)和终态(原子有 $n-1$ 个电子(离子)和一自由光电子)间能量的简单差。

$$E_B = E^f(n-1) - E^i(n)$$

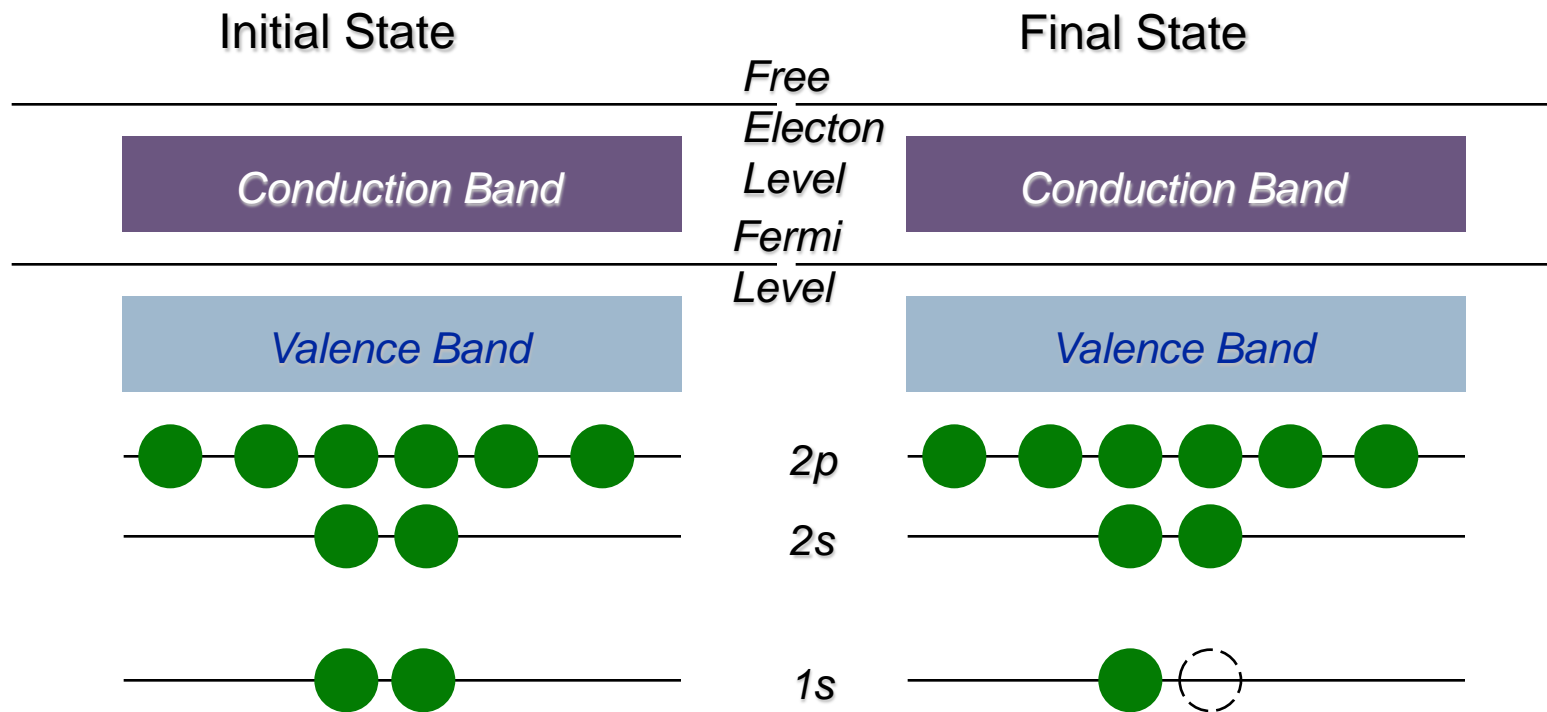
- 若无伴随光电发射的弛豫存在,则

$E_B = -$ 轨道能量,
它可用非相对论的Hartree-Fock自洽场(HF-SCF)方法计算出来。



结合能的确定

- 光电子的结合能建立在元素终态构型基础上。



3.1.2、结合能的理论计算

(1)、Koopman定理(突然近似)

- ▶ 原子体系发射光电子后，原稳定的电子结构被破坏，这时求解状态波函数和本征值遇到很大的理论困难。**Koopman**认为在发射电子过程中，发射过程是如此突然，以至于其它电子根本来不及进行重新调整。即电离后的体系同电离前相比，除了某一轨道被打出一个电子外，其余轨道电子的运动状态不发生变化，而处于一种“冻结状态”(突然近似(**Sudden Approximation**))。这样，电子的结合能应是原子在发射电子前后的总能量之差。由于终态N-1个电子的能量和空间分布与电子发射前的初态相同，则

$$E_B^{KT}(n, l, j) = -E^{SCF}(n, l, j)$$

此即**Koopmans**定理。

- ▶ 测量的 E_B 值与计算的轨道能量有10-30 eV的偏差，这是因为这种近似完全忽略了电离后终态的影响，实际上初态和终态效应都会影响测量的 E_B 值。这种方法只适用于闭壳层体系。



(2)、绝热近似(Adiabatic Approximation)

- ▶ 实际上初态和终态效应都会影响测量的 E_B 值。
- ▶ 绝热近似认为，电子由内壳层出射，结果使原来体系的平衡场破坏，形成的离子处于激发态。其余轨道的电子将作重新调整，电子轨道半径会出现收缩或膨胀，这种电子结构的调整，称为电子弛豫。
- ▶ 弛豫结果使离子回到基态，并释放出弛豫能 δE_{relax} 。由于弛豫过程大体和光电发射同时进行，所以弛豫使出射的光电子加速，提高了光电子动能。此外，还应考虑到相对论效应和电子相关作用，综合考虑这些效应进行修正后得到：

$$E_B^{ad} = E_B^{KT} - \delta E_{relax} + \delta E_{relat} + \delta E_{corr}$$

- ▶ 这样就和实验测的值符合一致了



弛豫能计算值

原子	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$
He	1.5						
Li	3.8	0.0					
Be	7.0	0.7					
B	10.6	1.6	0.7				
C	13.7	2.4	1.6				
N	16.6	3.0	2.4				
O	19.3	3.6	3.2				
F	22.1	4.1	3.9				
Ne	24.8	4.8	4.7				
Na	24.0	4.1	4.4				



不同方法求得的Ne1s和Ne2s轨道结合能对比

计算方法	$E_B(\text{eV})$	
	1s	2s
Koopmans定理 SCF理论方法	891.7	52.5
直接计算方法 SCF理论方法(绝热近似)	868.6	49.3
考虑相对论校正	869.4	49.3
考虑相对论校正及相关作用校正	870.8	48.3
实验测量值	870.2	48.4



元素的电子结合能 (E_b/eV)

	1s _{1/2} K	2s _{1/2} L _I	2p _{1/2} L _{II}	2p _{3/2} L _{III}	3s _{1/2} M _I	3p _{1/2} M _{II}	3p _{3/2} M _{III}
1- H	14						
2- He	25						
3- Li	55						
4- Be	111						
5- B	188						
6- C	284			7			
7- N	399			9			
8- O	532	24		7			
9- F	686	31		9			
10- Ne	867	45		18			
11- Na	1072	63		21	1		
12- Mg	1305	89		52	2		
13- Al	1560	118	74	73	1		
14- Si	1839	149	100	99	8		3
15- P	2149	189	136	135	16		10

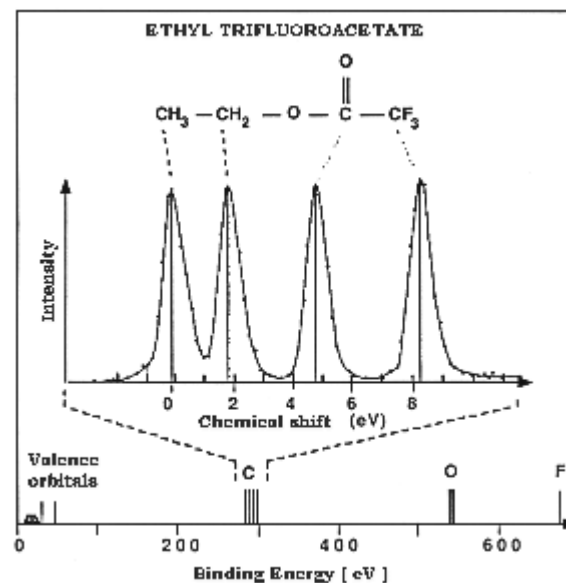
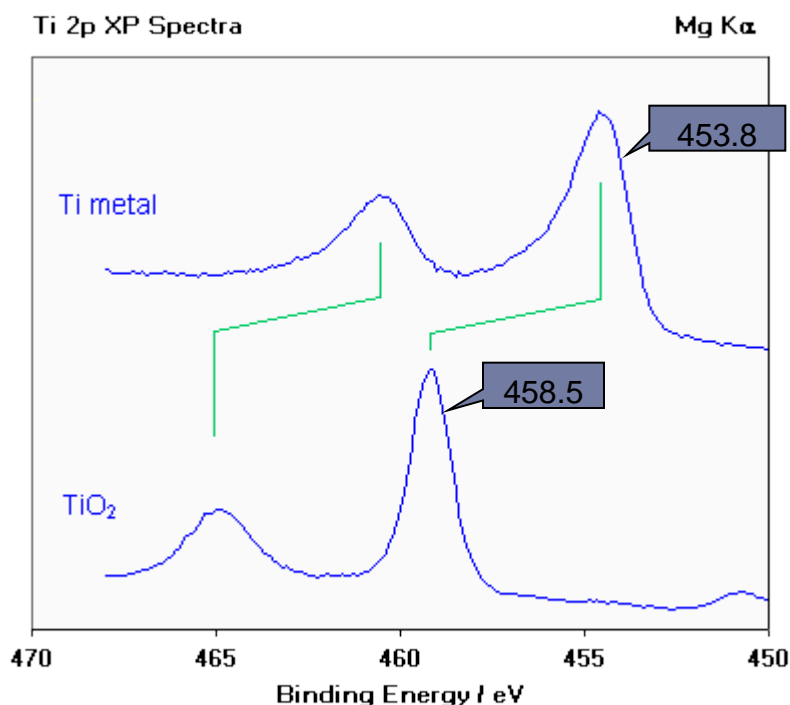
3.2、化学位移

- ▶ 如方程 $E_B = E^f(n-1) - E^i(n)$ 所表明，初态和终态效应都对观察的结合能 E_B 有贡献。初态即是光电发射之前原子的基态。如果原子的初态能量发生变化，例如与其它原子化学成键，则此原子中的电子结合能 E_B 就会改变。 E_B 的变化 ΔE_B 称为化学位移。
- ▶ 原子因所处化学环境不同（化合物结构的变化和元素氧化状态的变化）而引起的内壳层电子结合能变化，在谱图上表现为谱峰有规律的位移，这种现象即为化学位移。
- ▶ 所谓某原子所处化学环境不同有两方面的含义：一是指与它相结合的元素种类和数量不同；二是指原子具有不同的化学价态。



化学位移

- 除少数元素(如Cu、Ag等)芯电子结合能位移较小在XPS谱图上不太明显外，一般元素化学位移在XPS谱图上均有可分辨的谱峰。



【例】三氟醋酸酯中C1s轨道电子结合能位移。
聚合物中碳C 1s轨道电子结合能大小顺序：
C-C < C-O < C=O < O-C=O < O-(C=O)-O
这与初态效应是一致的。由于随氧原子与碳原子成键数目的增加，碳将变得更加正荷电，导致C1s结合能 E_B 的增加。



化学位移

- ▶ XPS中的化学位移可解释为初态效应和弛豫的混合效应。
$$\Delta E_B = \Delta E^i - \Delta E_R$$

- ▶ 通常认为初态效应是造成化学位移的原因。所以随着元素形式氧化态的增加，从元素中出射的光电子的 E_B 亦会增加。对大多数样品而言， ΔE_B 仅以初态效应项表示是足够的。

- ▶ 在初级近似下，元素的所有芯能级 E_B 具有相同的化学位移。这假设像弛豫这样的终态效应对不同的氧化态有相似的大小。

$$\Delta E_B = -\Delta \varepsilon_k$$

- ▶ 仅用初态效应解释化学位移必须谨慎，在一些例子中终态效应可极大地改变形式氧化态与 E_B 的关系。



3.2.1、原子势能模型(Atom Potential Model) — 化学位移的定性图象

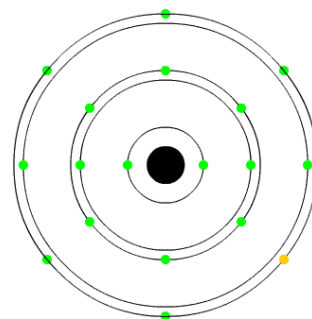
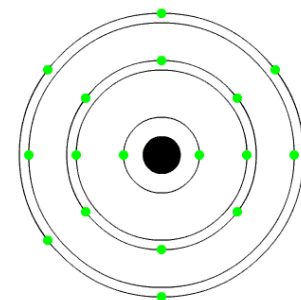
- ▶ 内层电子一方面受到原子核强烈的库仑作用而具有一定的结合能，另一方面又受到外层电子的屏蔽作用。

- ▶ 原子势能模型： $E_B = V_n + V_v$

这里： E_B 为内层电子结合能； V_n 为核势； V_v 为价电子排斥势，为负值。

- ▶ 当外层电子密度减少时，屏蔽作用将减弱，内层电子的结合能增加；反之则结合能将减少。

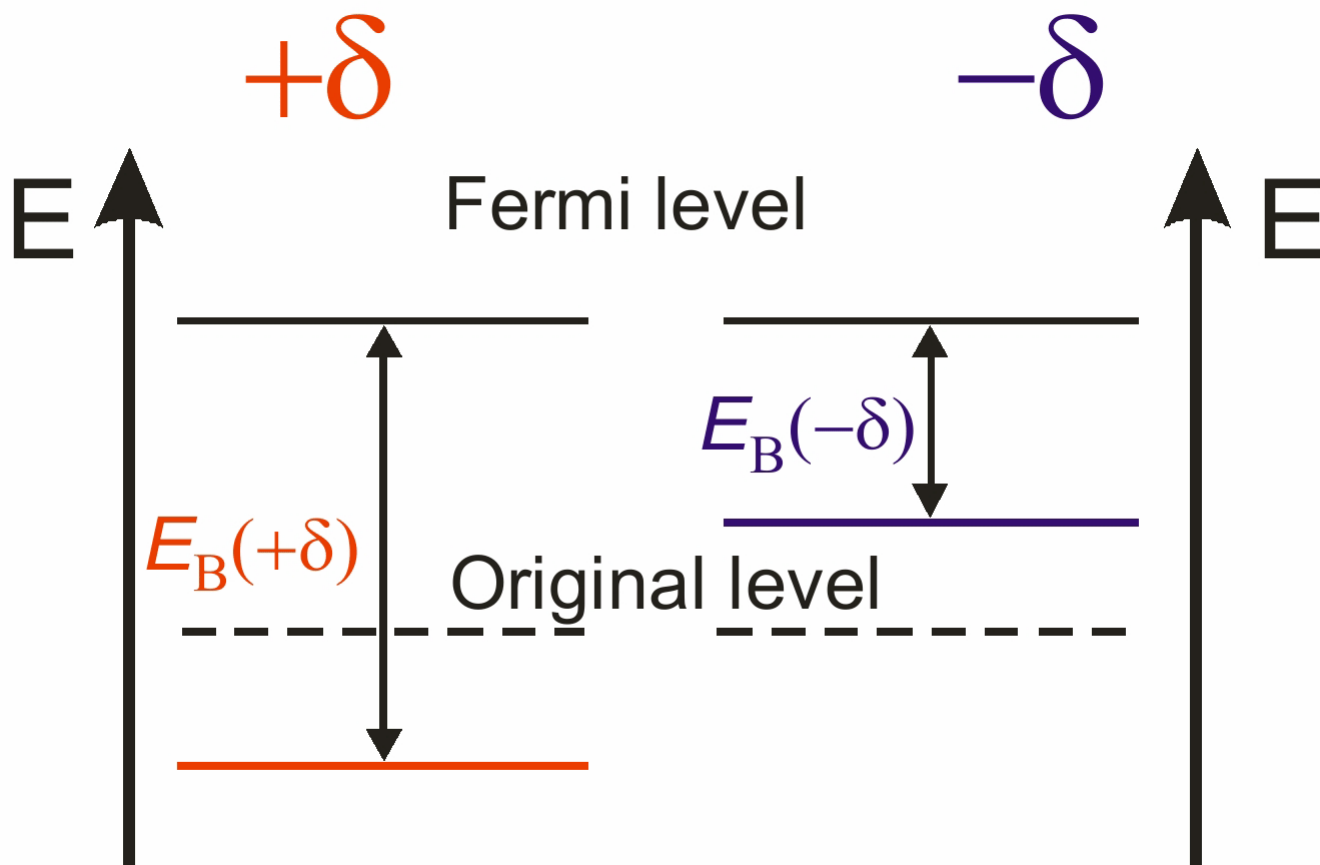
- ▶ 原子氧化后，价轨道留下空穴，排斥势绝对值变小，核势的影响上升，使内壳层向核紧缩，结合能增加。反之原子在还原后价轨道上增加新的价电子，排斥势能绝对值增加，核对内壳层的作用因价电子的增加而减弱，使内壳层电子结合能下降。所以氧化与还原对内层电子结合能影响的规律有：



- ▶ 氧化作用使内层电子结合能上升，氧化中失电子愈多，上升幅度愈大。
- ▶ 还原作用使内层电子结合能下降，还原中得电子愈多，下降幅度愈大。
- ▶ 对于给定价壳层结构的原子，所有内层电子结合能的位移几乎相同。



氧化与还原对内层电子结合能影响



3.2.2、初态效应—电荷势模型

电荷势模型 (Charge Potential Model) 是由 Siegbahn 等人导出的一个忽略弛豫效应的简单模型。在此模型中, 假定分子中的原子可以用空心的非重叠的静电球壳包围一中心核近似。这样结合能位移可表示成

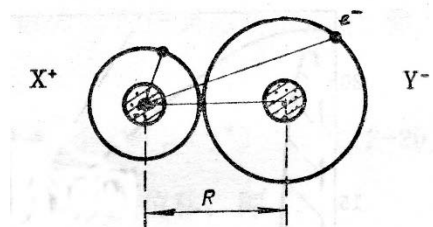
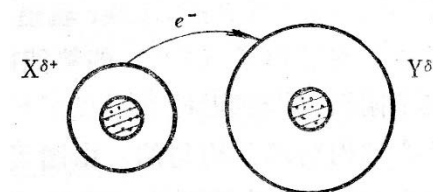
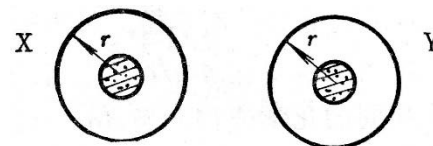
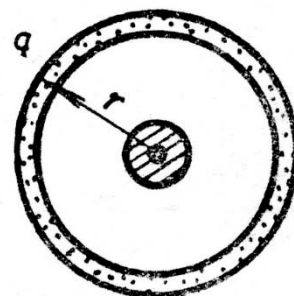
$$\Delta E_B^V = \Delta E_V + \Delta E_M$$

其中 ΔE_V 和 ΔE_M 分别是原子自身价电子的变化和其它原子价电子的变化对该原子结合能的贡献。

因此有:

$$\Delta E_B^V = kq + V + E_R$$

其中 q 是该原子的价壳层电荷; V 是分子中其它原子的价电子在此原子处形成的电荷势——原子间有效电荷势; k 为常数; E_R 是参数点。



电荷势模型

- ▶ 原子间有效电荷势可按点电荷处理有：

$$V_A = \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

- ▶ R_{AB} 是原子A与B间的距离， q_B 是B原子的价电荷。
- ▶ q 可用Pauling半经验方法求得：

$$q_A = Q_A + \sum_{B \neq A} nI$$

Q_A 为A原子上的形式电荷，即化学键上所共享电子在原子间均等分配时A原子上的静电荷。A原子失去电子时 $Q_A > 0$ ；得到电子时 $Q_A < 0$ ；纯共价键时 $Q_A = 0$ 。 n 为A原子的平均键数，单键 $n=1$ ，双键 $n=2$ ，叁键 $n=3$ 。



电荷势模型

I 为A原子成键的部分离子特征。Pauling建议

$$I = \frac{X_A - X_B}{|X_A - X_B|} \{1 - \exp[-0.25(X_A - X_B)^2]\}$$

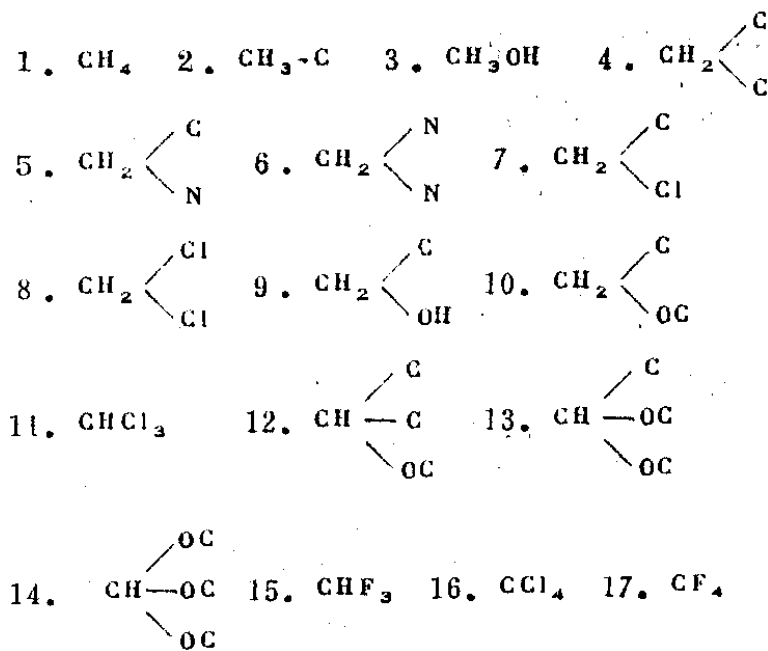
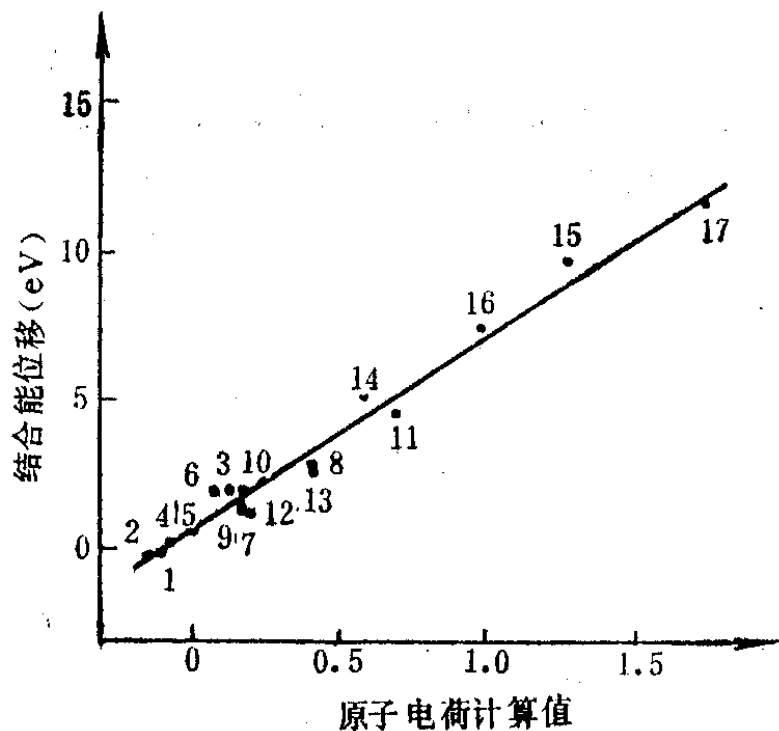
X_A 和 X_B 是A, B原子的电负性。

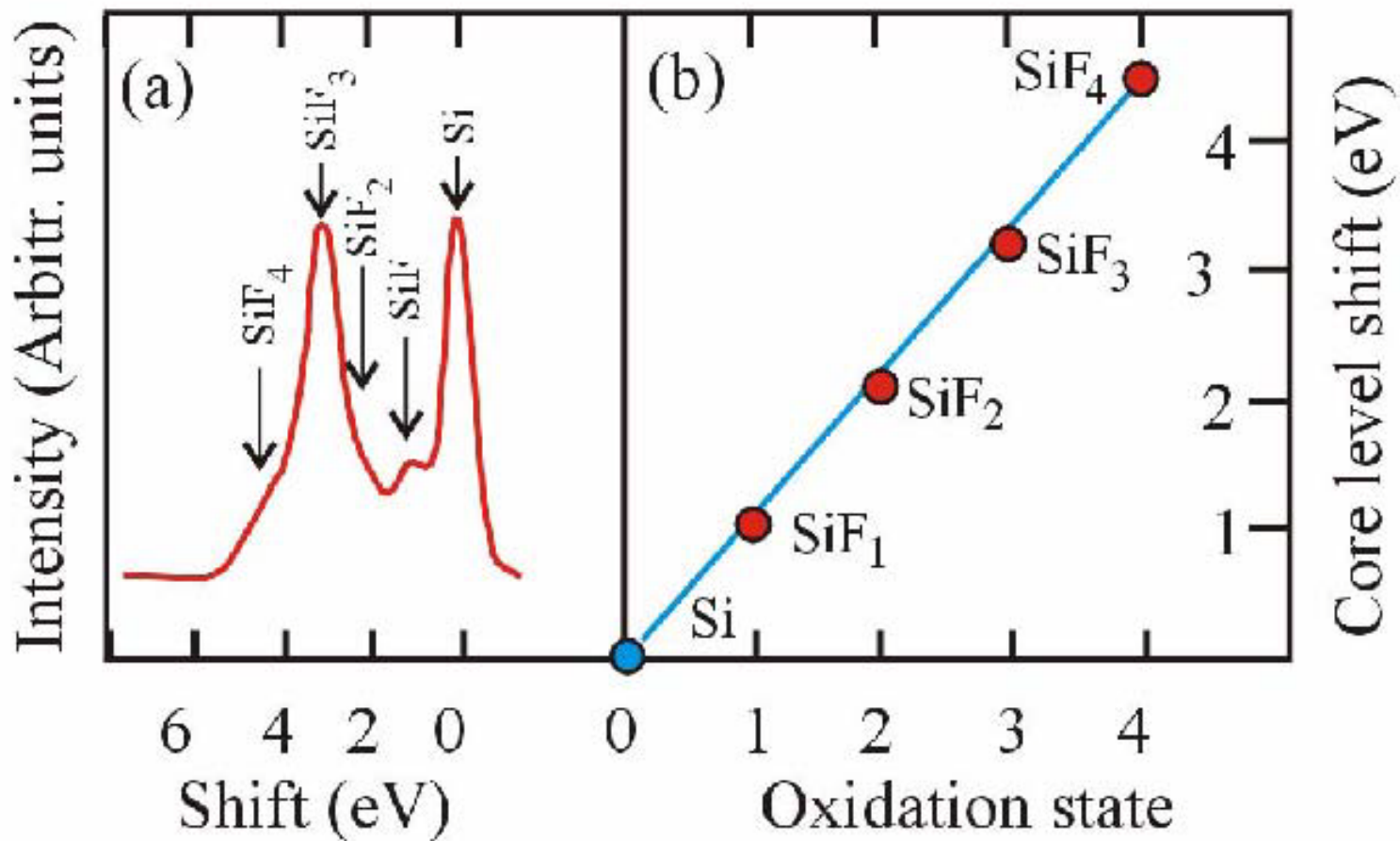
- ▶ 结果表明， ΔE_B 与 q 之间有良好的线性关系，理论与实验之间相当一致。



电荷势模型

含碳化合物C1s电子结合能位移同原子电荷 q 的关系





3.2.3、化学位移的经验规律

- ▶ 一般元素结合能位移随它们的化合价升高线性增加。(例外: $\text{Ce} \rightarrow \text{CeO}_2$ 化学位移 -2eV)
- ▶ 分子M中某原子A的内层电子结合能位移量同与它相结合的原子电负性之和 ΣX 有一定的线性关系。
(Group shift method)
- ▶ 对少数系列化合物, 由NMR(核磁共振波谱仪)和Mossbauer谱仪测得的各自的特征位移量同XPS测得的结合能位移量有一定的线性关系。



3.3、终态效应

- ▶ 由结合能的定义式 $E_B = E^f(n-1) - E^i(n)$ ，在光电发射过程中，由于终态的不同，电子结合能的数值就有差别。电子的结合能与体系的终态密切相关。因此这种由电离过程中引起的各种激发产生的不同体系终态对电子结合能的影响称为终态效应。
- ▶ 弛豫便是一种终态效应。事实上，电离过程中除了弛豫现象外，还会出现诸如多重分裂，电子的震激(Shake up)和震离(Shake off)等激发状态。这些复杂现象的出现同体系的电子结构密切相关，它们在XPS谱图上表现为除正常光电子主峰外，还会出现若干伴峰，使得谱图变得复杂。
- ▶ 解释谱图并由此判断各种可能的相互作用，获得体系的结构信息，这是当前推动XPS发展的重要方面，也是实用光电子谱经常遇到的问题。



3.3.1、弛豫效应

- ▶ 在光电离过程中由于体系电子结构的重新调整，弛豫作用使得XPS谱线向低结合能方向移动。弛豫是一种普遍现象。弛豫可分为原子内项 (intra-atomic term) 和原子外项 (extra-atomic term) 两部分。所谓原子内项是指单独原子内部电子的重新调整所产生的影响，对自由原子只存在这一项。原子外项是指与被电离原子相关的其它原子其电子结构重新调整所产生的影响，对于分子和固体，这一项占有相当的比例。这样弛豫能可表示为

$$\delta E_{relax} = \delta E_{relax}^{intra} + \delta E_{relax}^{extra}$$

- ▶ XPS谱中的主峰 (光电子峰) 相当于绝热结合能的位置 (对应于离子基态)。由于弛豫能的存在，使得光电子主峰的位置降低了。



3.3.2、多重分裂(静电分裂)

一个多电子体系内存在着复杂的相互作用，它们包括原子核和电子的库仑作用，各电子间的排斥作用、轨道角动量之间、自旋角动量之间的作用，以及轨道角动量和自旋角动量之间的耦合作用等等。因此一旦从基态体系激出一个电子，上述各种相互作用便将受到不同程度的扰动而使体系出现各种可能的激发状态。

- ▶ 当原子或自由离子的价壳层拥有自旋未配对的电子，即当体系的总角动量 J 不为零时，那么光致电离所形成的内壳层空位便将同价轨道未配对自旋电子发生耦合，使体系出现不只一个终态。相应于每个终态，在XPS谱图上将有一条谱线对应，这就是多重分裂。
- ▶ 如稀土金属(4f轨道上有未成对电子存在)的4s能级表现有强的分裂，过渡金属(3d轨道上有未成对电子存在)的3s能级表现有强的分裂。
- ▶ 因此利用s能级的多重分裂现象可以研究分子中未成对电子的存在情况

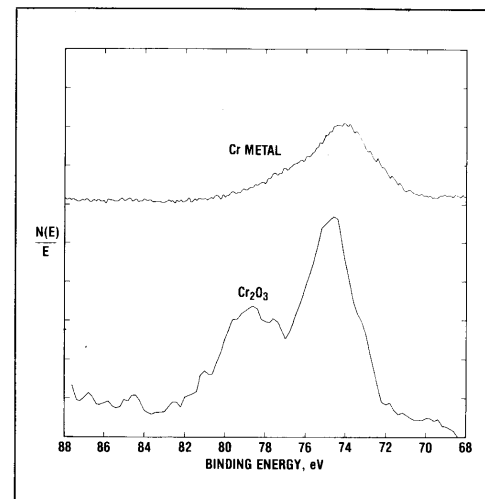


Figure 10. Multiplet splitting in the Cr 3s line.



多重分裂(静电分裂)

- ▶ 对于一般具有未填满价壳层电子的体系，如设初始轨道和自旋角动量为 L, S ，电离后终态离子的轨道和自旋角动量为 L', S' ，则电离前后的角动量间应满足选择定则：

$$|L-l| \leq L' \leq |L+l|, S' = S \pm 1/2, S' \geq 0$$

或 $\Delta L = L' - L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$$\Delta S = S' - S = \pm 1/2$$

式中 l 表示发生电离轨道的角量子数。

- ▶ 对于价壳层完全填满电子的体系的电离，只能有一个 $L'=l$ ， $S'=1/2$ 的终态，在XPS谱图上只有一条谱线。对于价壳层未完全填满电子的体系，因为轨道角动量和自旋角动量中至少有一个不为零，按照光电发射选择定则，电离时将出现不只一个终态，相应地在XPS谱图上会出现几条相互紧邻的谱线。因为内壳层自旋和轨道角动量均为零，所以体系总角动量 L 和 S 就等于价壳层的轨道和自旋角动量。



-
- ▶ 分裂间隔正比于 $(2S+1)$ ，这里 S 为价壳层中未成对电子的总自旋。
 - ▶ 内层芯电子电离后产生的两个分裂峰面积比应为 $I(S+1/2)/I(S-1/2) = (S+1)/S$ 。
 - ▶ 所以利用 s 电子的多重分裂（裂距的大小和比列）可研究原子中价电子未配对电子情况，并可进一步确定元素的化学价态和分子结构等。

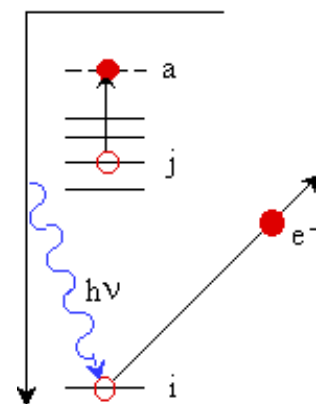


3.3.3、震激(Shake up)和震离(Shake off)

- 在光电发射中，由于内壳层形成空位，原子中心电位发生突然变化将引起价壳层电子的跃迁，这里有两种可能：如果价壳层电子跃迁到更高能级的束缚态，则称之为电子的震激(Shake up)；如果价壳层电子跃迁到非束缚的连续状态成了自由电子，则称此过程为电子的震离(Shake off)。震激和震离的特点是它们均属单极激发和电离，电子激发过程只有主量子数改变，跃迁发生只可能是 $ns \rightarrow n's$, $np \rightarrow n'p$ ，电子的角量子数和自旋量子数均不变，因此有

$$\Delta J = \Delta L = \Delta S = 0。$$

- 无论是震激还是震离均消耗能量，这将使最初形成的光电子动能下降。通常震激谱比较弱，只有用高分辨的XPS谱仪才能测出；震离信号极弱而被淹没于背底之中，一般很难测出。



-
- ▶ 震激特征在与顺磁物质关联的过渡金属氧化物中是十分普遍的。
 - ▶ 对震激谱的研究可获得原子或分子内弛豫信息。同时震激谱的结构还受到原子化学环境的影响，它的表现对研究分子结构是很有价值的。因而可利用shake up峰来研究分子的结构。



Cu/CuO/Cu₂O系列化合物

- ▶ 例如Cu/CuO/Cu₂O系列化合物，用通常的结合能位移或俄歇参数来鉴别它们是困难的。但是这三种化合物中Cu的2p_{3/2}和2p_{1/2}电子谱线的震激伴峰却明显不同，其中Cu和Cu₂O没有2p_{3/2}谱线的震激伴峰，而CuO却有明显的震激伴峰。

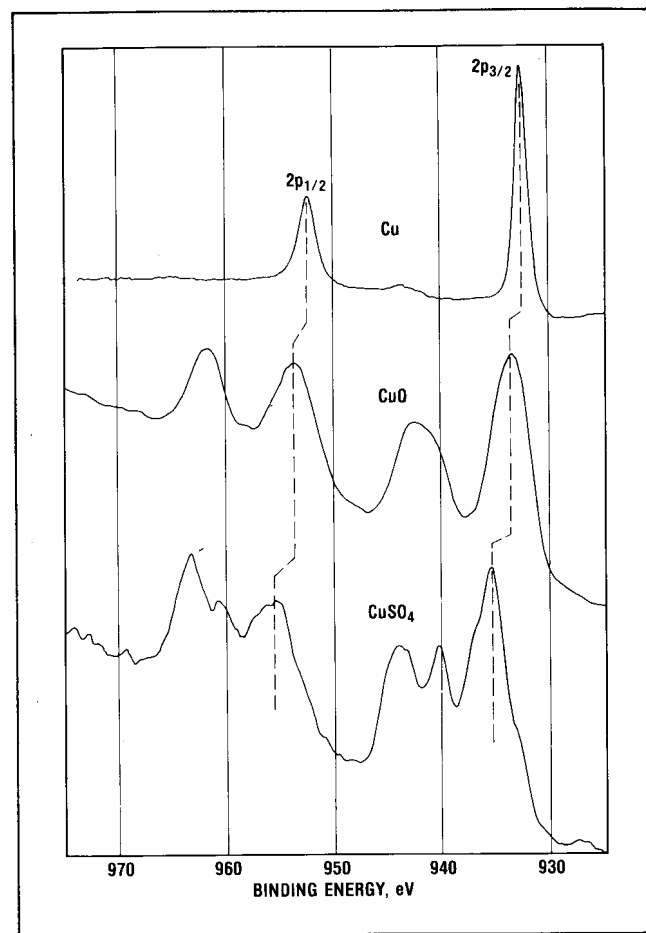


Figure 8. Examples of shake-up lines observed with the copper 2p spectrum.



CeO₂中Ce3d光电子谱的震激结构

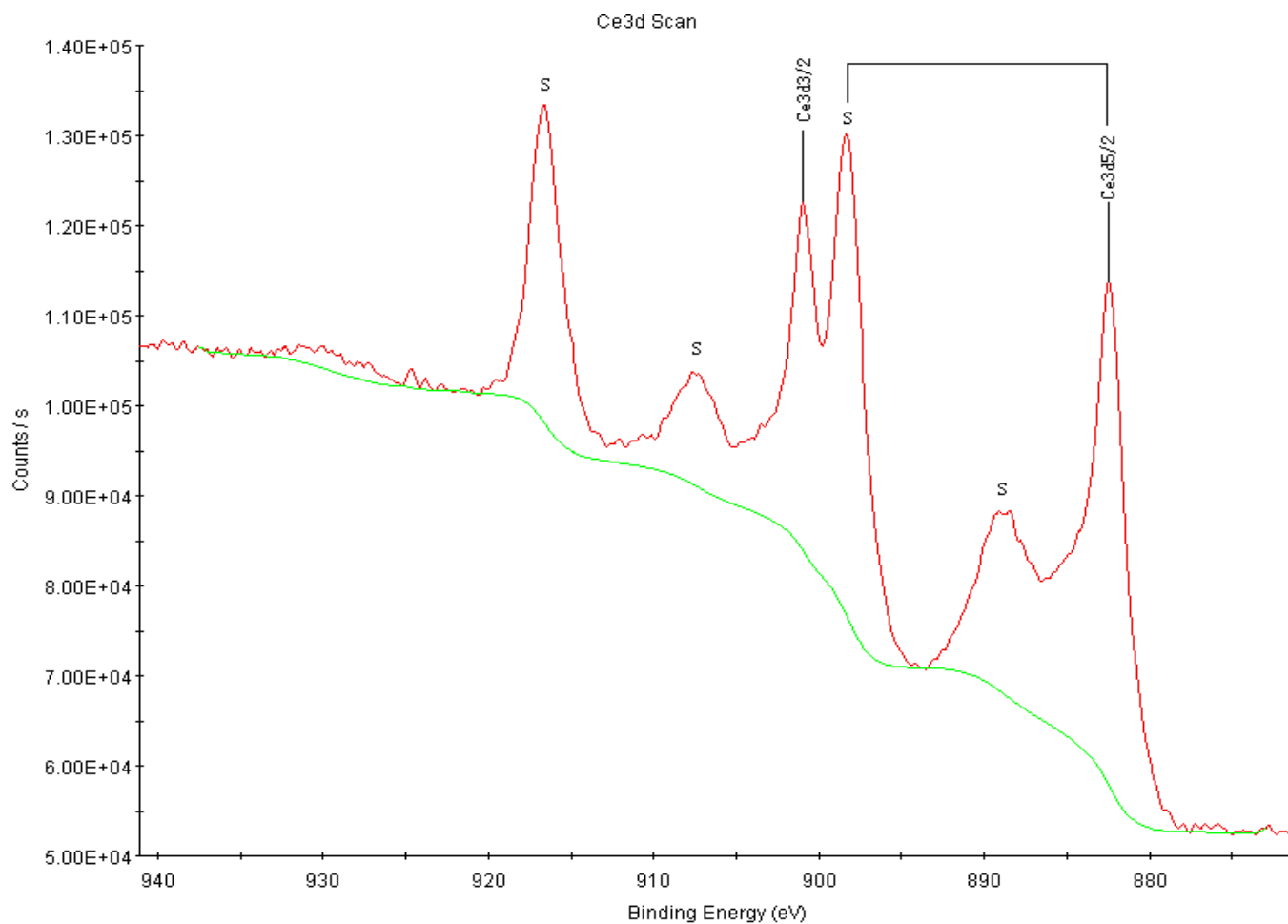


Table 3 — General guide to paramagnetic species

Multiplet splitting and shake-up lines are generally expected in the paramagnetic states below.

Atomic No.	Paramagnetic States	Diamagnetic States
22	Ti ⁺² , Ti ⁺³	Ti ⁺⁴
23	V ⁺² , V ⁺³ , V ⁺⁴	V ⁺⁵
24	Cr ⁺² , Cr ⁺³ , Cr ⁺⁴ , Cr ⁺⁵	Cr ⁺⁶
25	Mn ⁺² , Mn ⁺³ , Mn ⁺⁴ , Mn ⁺⁵	Mn ⁺⁷
26	Fe ⁺² , Fe ⁺³	K ₄ Fe(CN) ₆ , Fe(CO) ₄ Br ₂
27	Co ⁺² , Co ⁺³	CoB, Co(NO ₂) ₃ (NH ₃) ₃ , K ₃ Co(CN) ₆ , Co(NH ₃) ₆ Cl ₃
28	Ni ⁺²	K ₂ Ni(CN) ₄ , square planar complexes
29	Cu ⁺²	Cu ⁺¹
42	Mo ⁺⁴ , Mo ⁺⁵	Mo ⁺⁶ , MoS ₂ , K ₄ Mo(CN) ₈
44	Ru ⁺³ , Ru ⁺⁴ , Ru ⁺⁵	Ru ⁺²
47	Ag ⁺²	Ag ⁺¹
58	Ce ⁺³	Ce ⁺⁴
59-70	Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb compounds	
74	W ⁺⁴ , W ⁺⁵	W ⁺⁶ , WO ₂ , WCl ₄ , WC, K ₄ W(CN) ₈
75	Re ⁺² , Re ⁺³ , Re ⁺⁴ , Re ⁺⁵ , Re ⁺⁶	Re ⁺⁷ , ReO ₃
76	Os ⁺³ , Os ⁺⁴ , Os ⁺⁵	Os ⁺² , Os ⁺⁶ , Os ⁺⁸
77	Ir ⁺⁴	Ir ⁺³
92	U ⁺³ , U ⁺⁴	U ⁺⁶

3.3.4、多电子激发（不对称拖尾）

- ▶ 样品受X射线辐照时产生多重电离的几率很低，但却存在多电子激发过程。每吸收一个光子出现多电子激发过程的总几率可高达20%。最可能发生的是两电子过程，其几率大致是三电子过程的十倍。
- ▶ 在固体金属中，费米能级以上还有未占满的能级存在（导带），也可以产生震激效应。由于不是分立的能级，因此震激效应表现为在高结合能端的不对称拖尾。
- ▶ 如果费米能级处的态密度越高，不对称拖尾就更加明显。

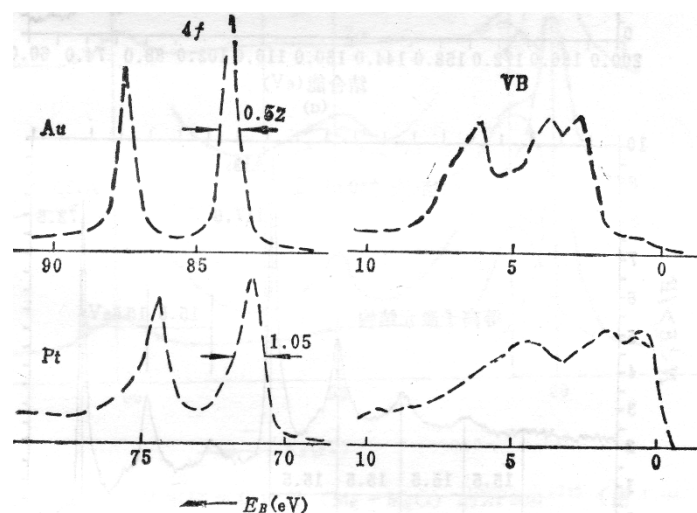


图2-31 单色化AlK α 的Au及Pt的4f谱及价带谱^[16]



3.4、结合能的参考基准

- 用XPS测定芯电子结合能并企图同理论计算结果进行比较时，自然要提出能量参考基准问题。对孤立原子，轨道结合能的定义是把电子从所在轨道移到无穷远处所需的能量，是以“自由电子”能级为参考基准，称为“真空能级”。

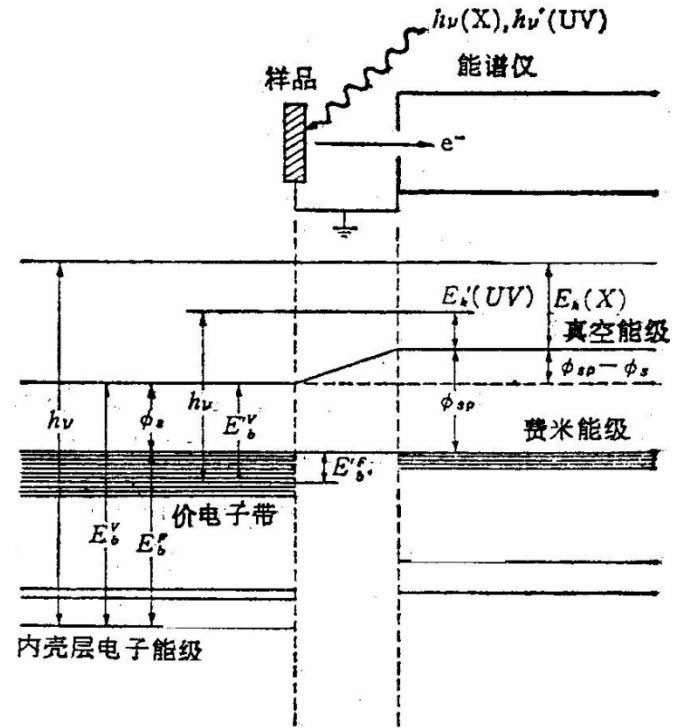
$$E_B^V = h\nu - E_K^V$$

- 对固体样品，必须考虑晶体势场和表面势场对光电子的束缚作用等。对于导体而言，当它和谱仪有良好的电接触时，其Fermi能级和谱仪的Fermi能级重合。常取Fermi能级作为能量的参考点。这时能量守恒方程为：

$$E_B^V = h\nu - E_K - (\Phi_{sp} - \Phi_s) = E_B^F + \Phi_s$$

$$E_B^F = h\nu - E_k - \Phi_{sp} = h\nu - E_k^V - \Phi_s$$

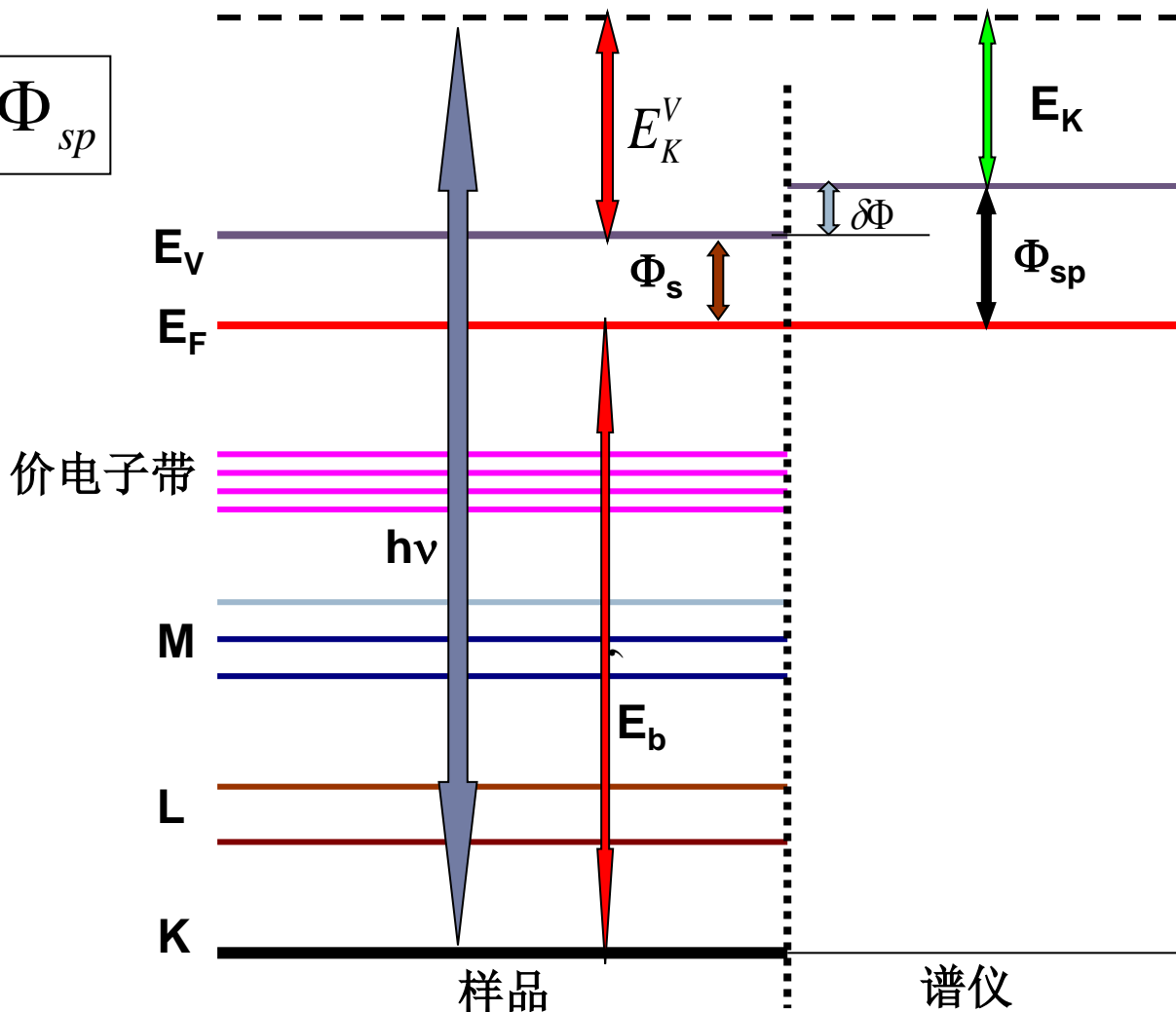
$$E_B^V = E_B + \Phi_s$$



固体材料中光电过程的能量关系示意图

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_{sp}$$

$$E_B^V = E_B + \Phi_s$$



思考题

1. 什么是化学位移和终态效应？它们各与什么相关？
并有何实际应用？

