



中国科学技术大学
University of Science and Technology of China

第5章 定性分析方法

1. 元素组成鉴别
2. 化学态分析

定性分析

- ▶ 定性分析主要是鉴定物质的元素组成及其化学态。
- ▶ 每种元素都会产生一套具有特征结合能的特征XPS谱峰，可以直接鉴别被分析材料表面存在的每种元素。这些特征谱峰对应于原子中电子们的电子组态，如, $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, 等等.
- ▶ XPS还可以进行官能团分析和混合物分析。
- ▶ XPS定性分析的相对灵敏度约为0.1%。
- ▶ XPS的表面灵敏特性，再加上非结构破坏性测试能力和可获得化学态信息的能力，使其成为表面分析的极有力工具。



定性分析

- ▶ 由于XPS谱能提供材料表面丰富的物理、化学信息，所以它在凝聚态物理学、电子结构的基本研究、薄膜分析、半导体研究和技术、分凝和表面迁移研究、分子吸附和脱附研究、化学研究（化学态分析）、电子结构和化学键（分子结构）研究、异相催化、腐蚀和钝化研究、分子生物学、材料科学、环境生态学等学科领域都有广泛应用。
- ▶ 它可提供的信息有样品的组分、化学态、表面吸附、表面态、表面价电子结构、原子和分子的化学结构、化学键合情况等。



5.1、元素组成鉴别

- ▶ **目的：**给出表面元素组成、鉴别某特定元素的存在性。
- ▶ **方法：**通过测定谱中不同元素芯光电子峰的结合能直接进行。将实验谱图与标准谱图相对照，根据元素特征峰位置（及其化学位移）确定样品中存在哪些元素（及这些元素的化学态）。
- ▶ **依据：**元素定性的主要依据是组成元素的光电子线和俄歇线的特征能量值，因为每种元素都有唯一的一套芯能级，其结合能可用作元素的指纹。
- ▶ **工具：**XPS标准谱图手册和数据库



Au、Cr、Mg的轨道列表:

- ▶ 如果谱图中有这些相同能量的峰出现, 则可能含有该元素!

Chromium Electron Binding Energies

Orbital	eV	Label
1s	5989	K
2s	696	L _I
2p _{1/2}	583.8	L _{II}
2p _{3/2}	574.1	L _{III}
3s	74.1	M _I
3p _{1/2}	42.2	M _{II}
3p _{3/2}	42.2	M _{III}

Magnesium Electron binding energies

Orbital	eV	Label
1s	1303	K
2s	88.6	L _I
2p _{1/2}	49.6	L _{II}
2p _{3/2}	49.2	L _{III}

Gold Electron Binding Energies

Orbital	eV	Label
1s	80725	K
2s	14353	L _I
2p _{1/2}	13734	L _{II}
2p _{3/2}	11919	L _{III}
3s	3425	M _I
3p _{1/2}	3148	M _{II}
3p _{3/2}	2743	M _{III}
3d _{3/2}	2291	M _{IV}
3d _{5/2}	2206	M _V
4s	762.1	N _I
4p _{1/2}	642.7	N _{II}
4p _{3/2}	546.3	N _{III}
4d _{3/2}	353.2	N _{IV}
4d _{5/2}	335.1	N _V
4f _{5/2}	87.6	N _{VI}
4f _{7/2}	83.9	N _{VII}
5s	107.2	O _I
5p _{1/2}	74.2	O _{II}
5p _{3/2}	57.2	O _{III}



5.1.1、数据采集-全扫描谱(Survey scan)

- ▶ 对于一个化学成分未知的样品，首先应作全扫描谱，以初步判定表面的化学成分。在作XPS分析时，全扫描谱能量范围一般取0~1200eV，因为几乎所有元素的最强峰都在这一范围之内。
- ▶ 通过样品的全扫描谱，在一次测量中我们就可检出全部或大部分元素。
- ▶ 由于各种元素都有其特征电子结合能，因此在能谱中有它们各自对应的特征谱线。所以可根据这些谱线在能谱图中的位置即可鉴定元素种类。

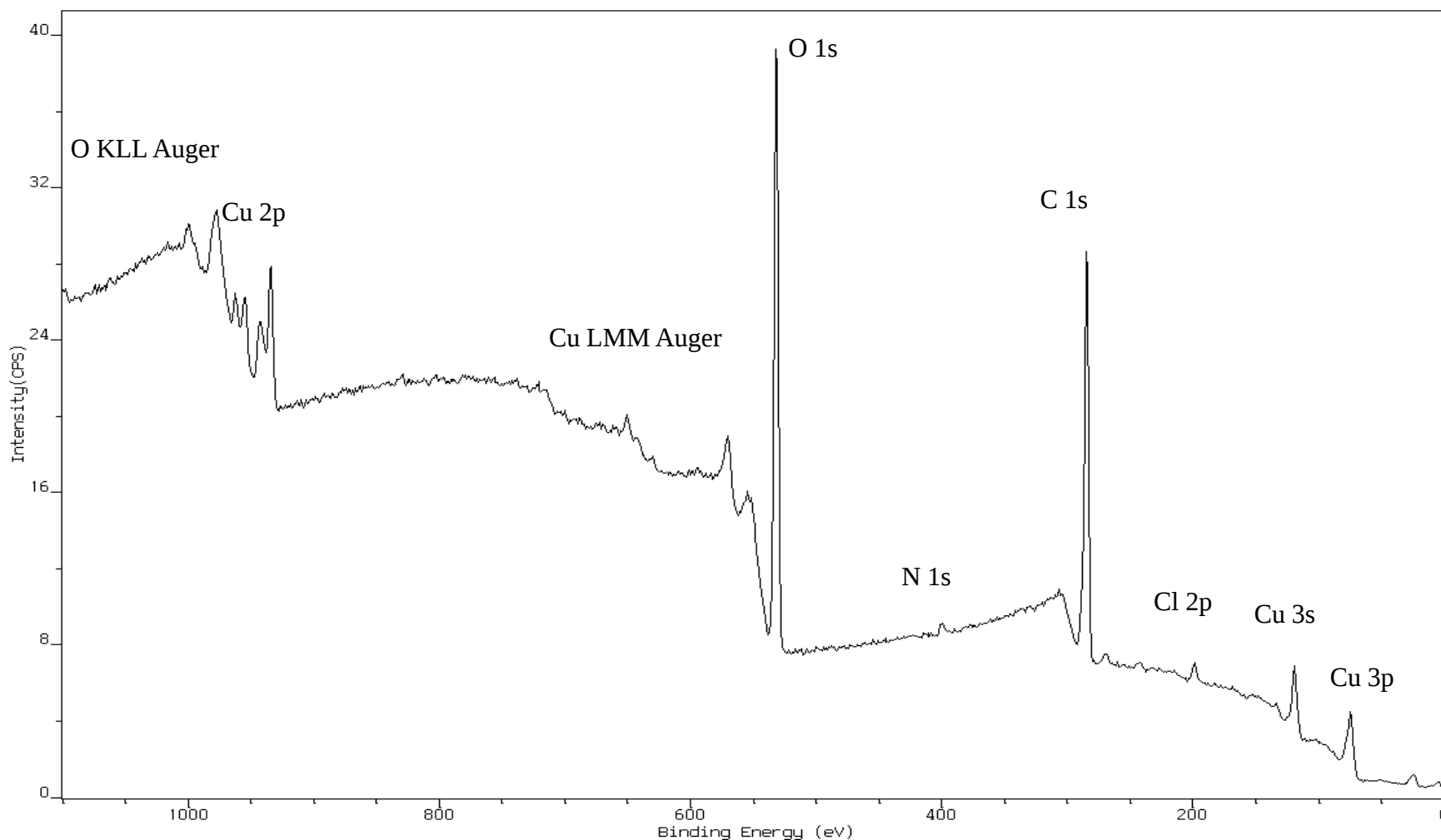


一般解析步骤

1. 因C, O是经常出现的, 所以首先识别C, O的光电子谱线, Auger线及属于C, O的其他类型的谱线;
2. 其次鉴别样品中主要元素的强谱线和有关的次强谱线, 利用X射线光电子谱手册中的各元素的峰位表确定其他强峰对应的元素, 并标出其相关峰, 注意有些元素的个别峰可能相互干扰或重叠;
3. 最后鉴别剩余的弱谱线, 假设它们是含量低的未知元素的主峰(最强谱线);
4. 对于 p , d , f 谱线的鉴别应注意它们一般应为自旋双线结构, 其双峰间距及峰高比一般为一定值(有助于识别元素)。 p 峰的强度比为1:2; d 线为2:3; f 线为3:4。

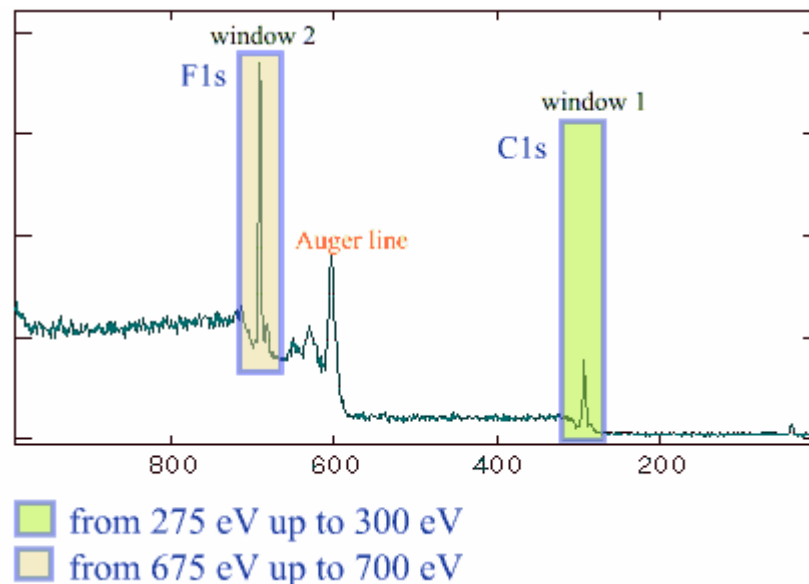


XPS谱图中的元素鉴别

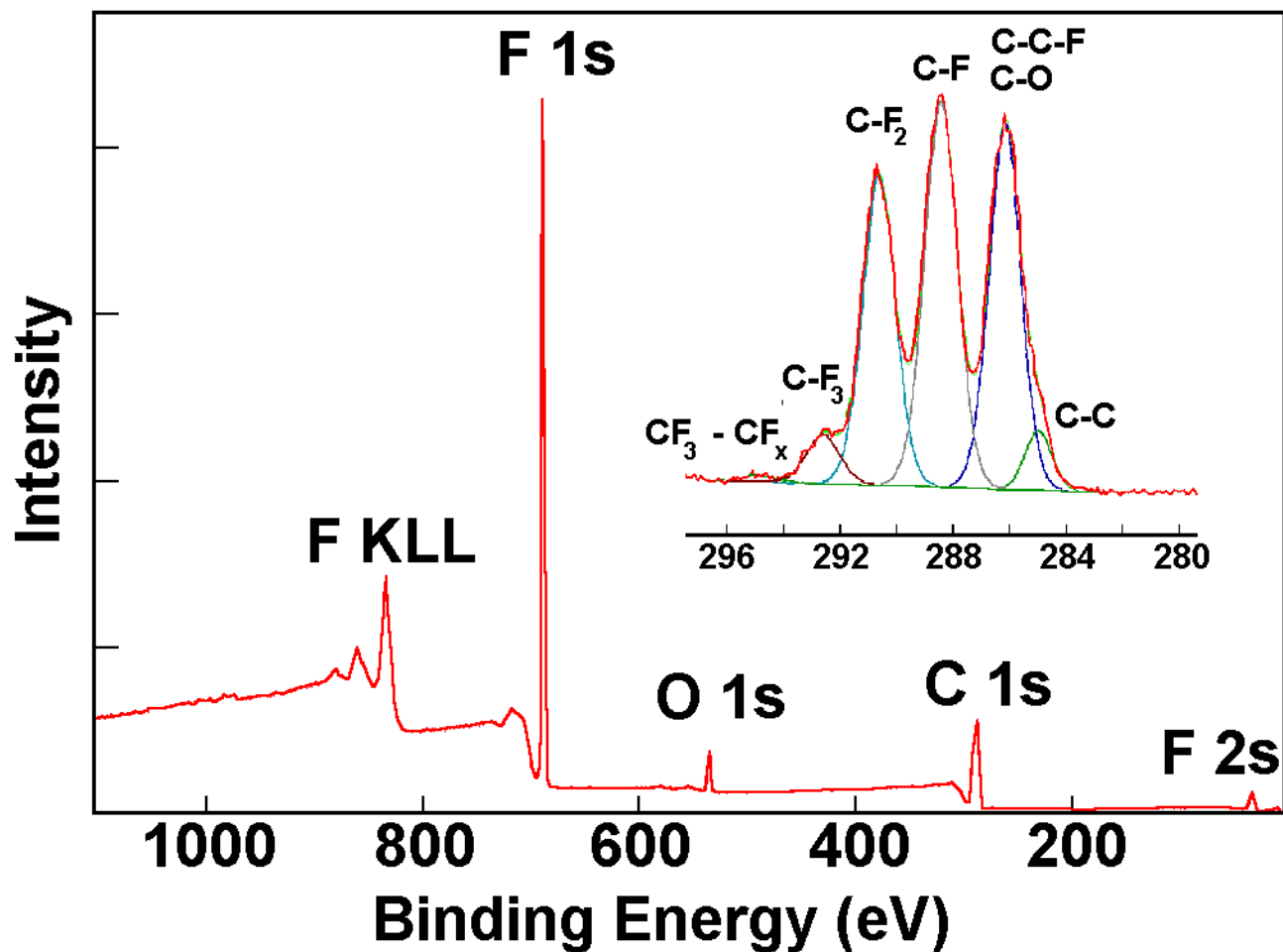


5.1.2、数据采集-高分辨谱(Detail scan)

- 对感兴趣的几个元素的峰，可进行窄区域高分辨细扫描。目的是为了获取更加精确的信息，如结合能的准确位置，鉴定元素的化学状态，或为了获取精确的线形，或者为了定量分析获得更为精确的计数，或为了扣除本底或峰的分解或退卷积等数学处理。

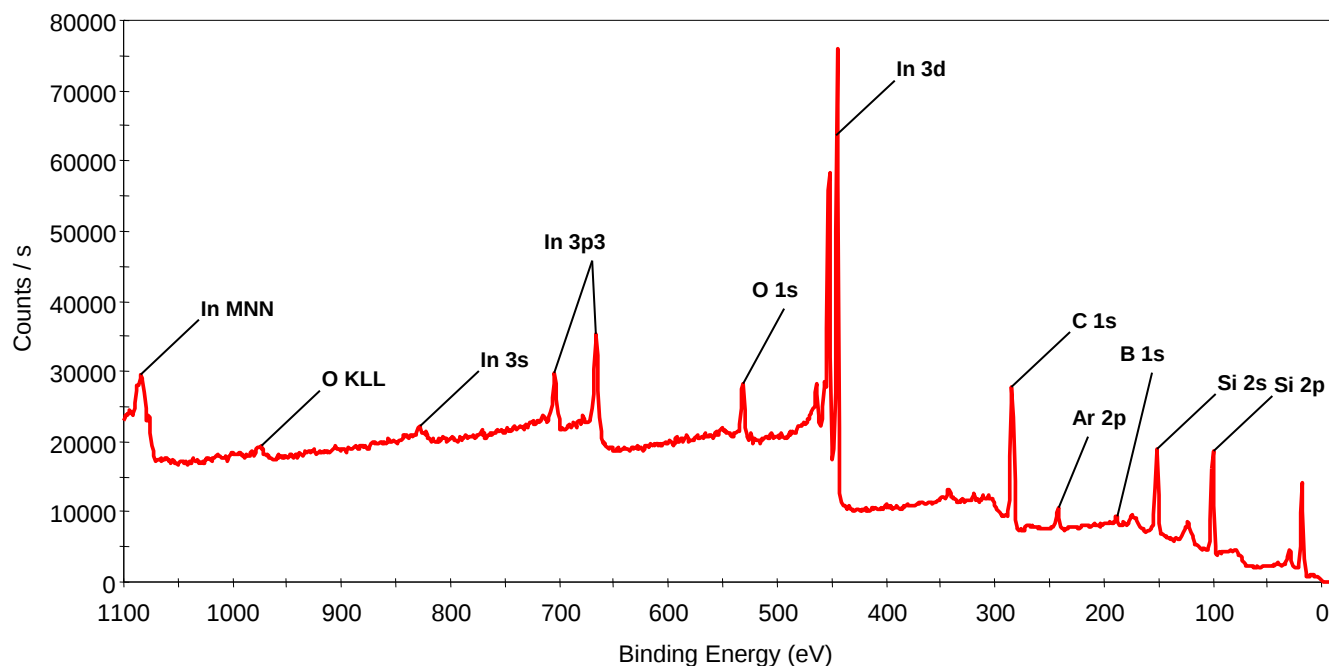


氟处理的聚合物例子



元素鉴别 (Identification)

Survey of In foil with B crystal



Name	Start BE	Centre BE	End BE	Height / Counts	FWHM / eV
In MN1	1099.00	1084.00	1066.00	8550.29	9.54
O KL1	989.00	974.00	961.00	1752.79	7.60
In 3s	841.00	828.00	813.00	1854.09	5.08
In 3p	676.00	666.00	653.00	14182.74	4.42
O 1s	545.00	531.00	521.00	7507.12	3.37
In 3d	460.00	445.00	436.00	61075.64	2.57
C 1s	295.00	284.00	271.00	18711.03	3.66
Ar 2p	251.00	242.00	232.00	2805.27	3.52
B 1s	195.00	188.00	183.00	1098.42	2.76
Si 2s	158.00	152.00	146.00	11810.88	2.99
Si 2p	106.00	100.00	95.00	14292.43	2.58

Peak Table



5.2、化学态分析

- ▶ 元素化学态分析是XPS的最主要的应用之一
- ▶ 元素化学态分析的情况比较复杂，涉及到的信息比较多，有时尚需要对谱图做拟合处理
- ▶ XPS常被用来作氧化态的测定和价态分析以及研究成键形式和分子结构。化学位移信息对于官能团、分子化学环境和氧化态分析是非常有力的工具。
- ▶ XPS光电子谱线的位移还可用来区别分子中非等效位置的原子。



化学态分析

▶ 依据:

1. 化学位移
2. 俄歇参数、化学状态图
3. 震激峰、多重分裂等伴峰结构
4. 价带谱结构

▶ 工具:

- ▶ 谱图手册: XPS Handbook
- ▶ 知识库: Advantage knowledge base
- ▶ Web数据库: <http://srdata.nist.gov/xps/>



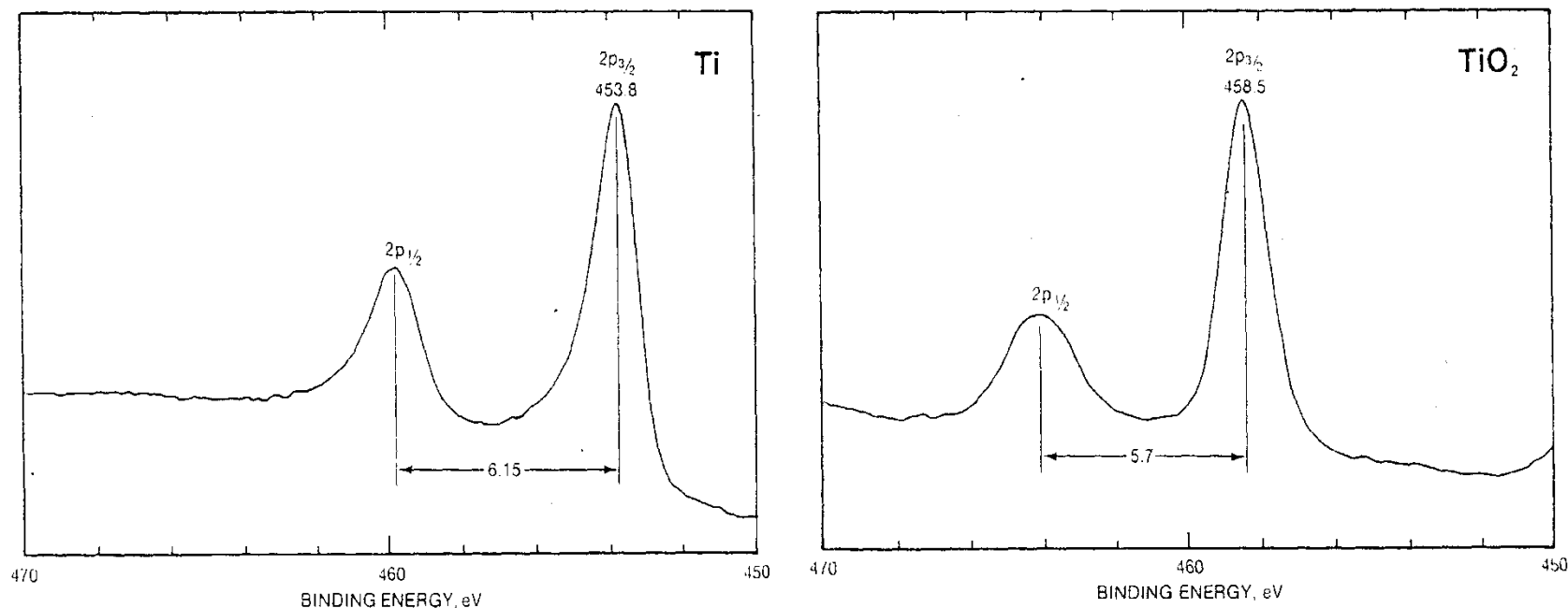
5.2.1、化学位移分析

- ▶ 化学位移与原子上的总电荷有关（价电荷减少→结合能 E_B 增加）
 - 配位体的数目
 - 配位体的电负性
 - 形式氧化态
- ▶ 除少数元素化学位移较小外，大部分元素的单质态、氧化态与还原态之间都有明显的化学位移。
如C1s: TiC(281.7eV)，石墨(284.5eV)，碳酸盐(~290eV)。
- ▶ 化学态的分析主要依赖谱线能量的精确测定。对绝缘样品应进行精确的静电荷电校正。



5.2.1、化学位移分析

Ti及TiO₂中2p_{3/2}峰的峰位及2p_{1/2}和2p_{3/2}之间的距离



■ 化学环境的变化将使一些元素的光电子谱双峰间的距离发生变化，这也是判定化学状态的重要依据之一。



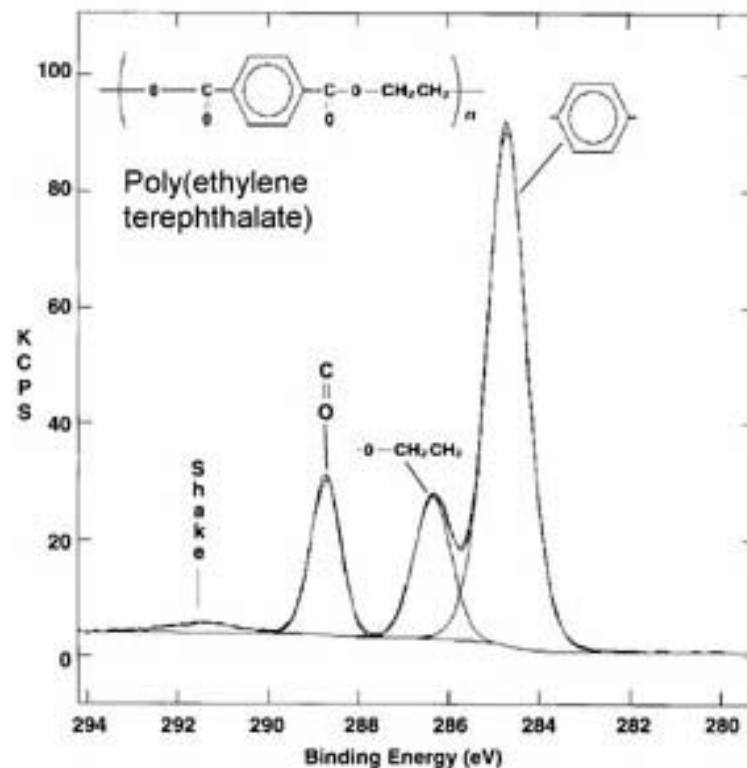
-
- ▶ 第四周期一些过渡金属2p主峰的自旋轨道分裂的裂距 Δ 随元素化学态发生明显变化。
 - ▶ 例如：钛： $\Delta_{\text{metal}}=6.1 \text{ eV}$, $\Delta_{\text{oxides}}=5.7 \text{ eV}$, $\Delta_{\text{nitride}}=6.0 \text{ eV}$;
 铬： $\Delta_{\text{metal}}=9.2 \text{ eV}$, $\Delta_{\text{oxides}}=9.8 \text{ eV}$;
 锰： $\Delta_{\text{metal}}=11.1 \text{ eV}$, $\Delta_{\text{oxides}}=11.7 \text{ eV}$;
 铁： $\Delta_{\text{metal}}=13.1 \text{ eV}$, $\Delta_{\text{oxides}}=13.6 \text{ eV}$;



Sulfur, S

Atomic Number 16

COMPOUND	2p BINDING ENERGY, eV	REF.
	160 165 170	
Na ₂ S		LHJ
p-NaSC ₆ H ₄ NO ₂		LHJ
PbS		SFS
FeS		B4
KFeS ₂		B4
WS ₂		NH2
MoS ₂		PCL
Na ₂ SSO ₃		LHJ
PhNHCSNHPH		PNS
PhSCMe ₃		PLB
Ph ₃ PS		MSA
tetrahydrothiophene		MMP
PhSH		LHJ
Ph ₂ S		LHJ
PhSSPh		LHJ
S ₈		LHJ
S _n		Φ
thiophene		LHJ
S ₂ N ₂		SDI
Me ₃ SI		LHJ
O ₂ NC ₆ H ₄ SO ₂ Na		LHJ
Ph ₂ SO		LHJ
BzMeSO		ML
PhSO ₂ Na		LHJ
Na ₂ SO ₃		LHJ
Na ₂ SSO ₃		LHJ
BzMeSO ₂		ML
SO ₂		LHJ
PhSO ₃ Na		W1
p-H ₂ NC ₆ H ₄ SO ₂ NH ₂		LHJ
PhSO ₃ Me		LHJ
Na ₂ SO ₄		LHJ
FeSO ₄		LHJ
Fe ₂ (SO ₄) ₃		LHJ



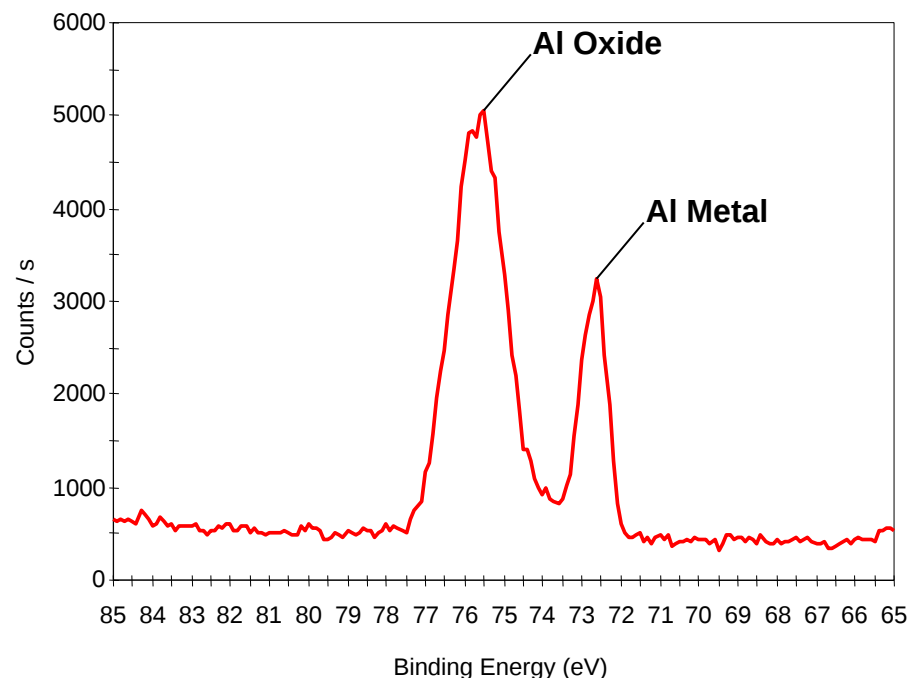
化学态信息

- ▶ 电子结合能受紧邻原子的影响
 - ▶ 成键原子会从其紧邻原子得到或失去电子
 - ▶ 如果原子失去电子, 则剩余电子的结合能将增加
 - ▶ 这将引起测量到的峰位发生移动
 - ▶ 某些元素有比其它元素更强的效应
 - ▶ 对于具有几个不同成键情形的元素, 谱图中就会存在多重峰

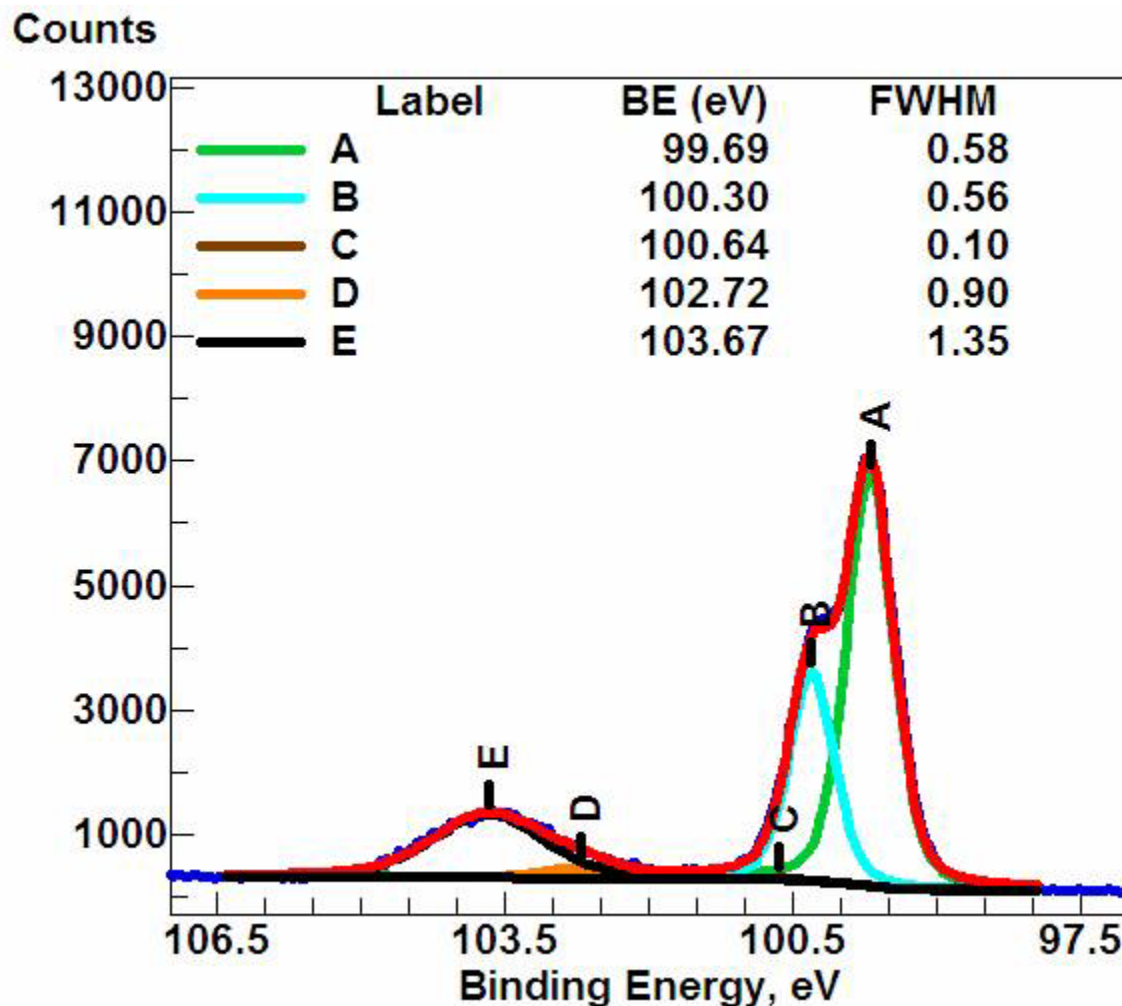


化学态信息

- ▶ 简单例子：铝箔，Al2p 峰
 - ▶ Al 在表面形成一层氧化物
 - ▶ 氧从铝中获取电子
 - ▶ 所以与金属相比，氧化物中 Al2p 峰结合能增加
 - ▶ 金属和氧化物的化学态在 XPS 中可以区别开



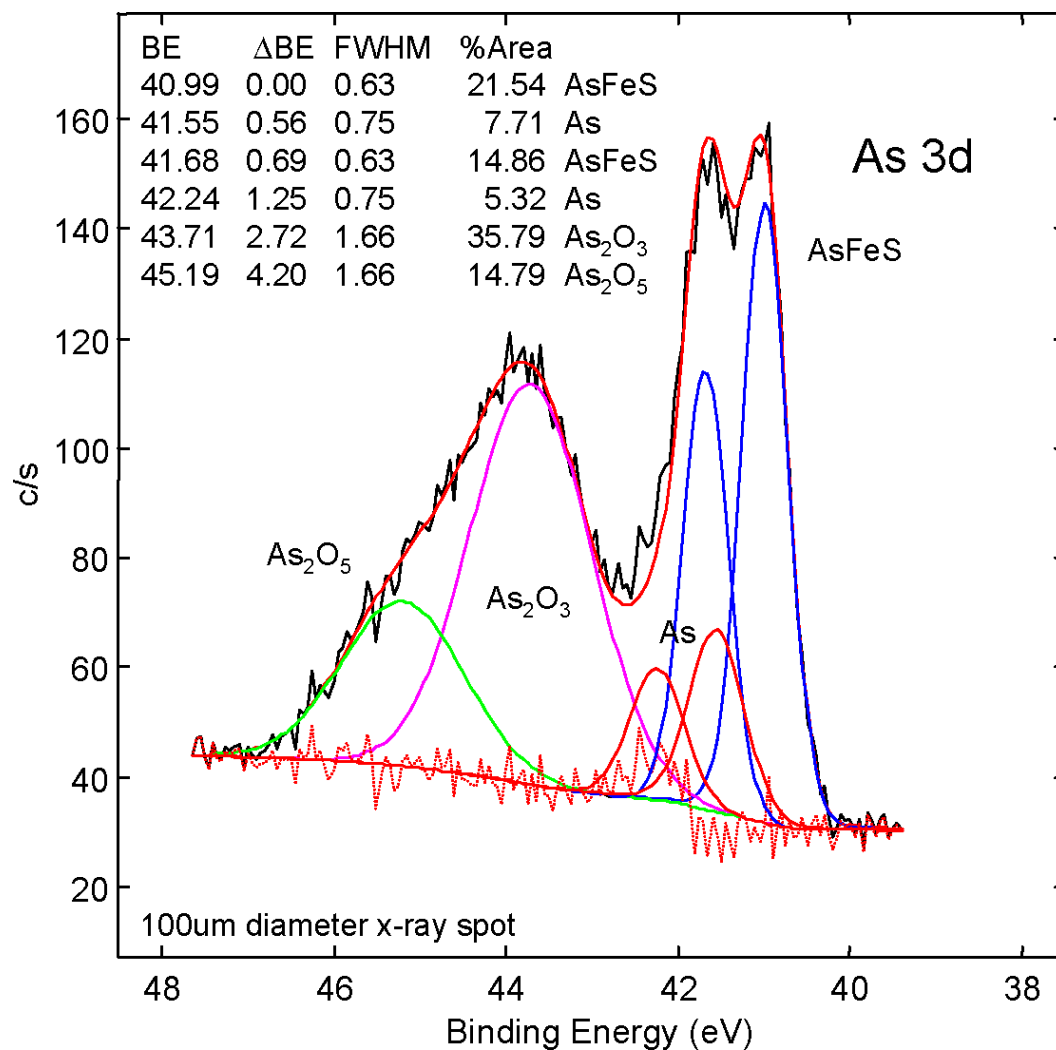
氧化的硅片的高分辨谱



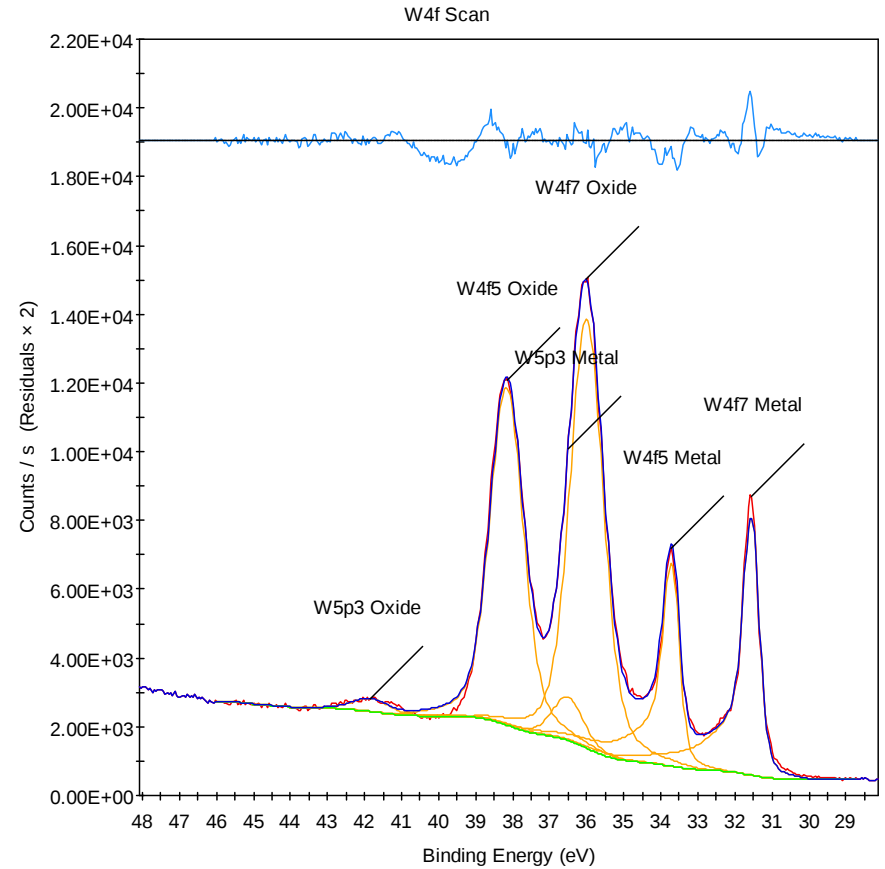
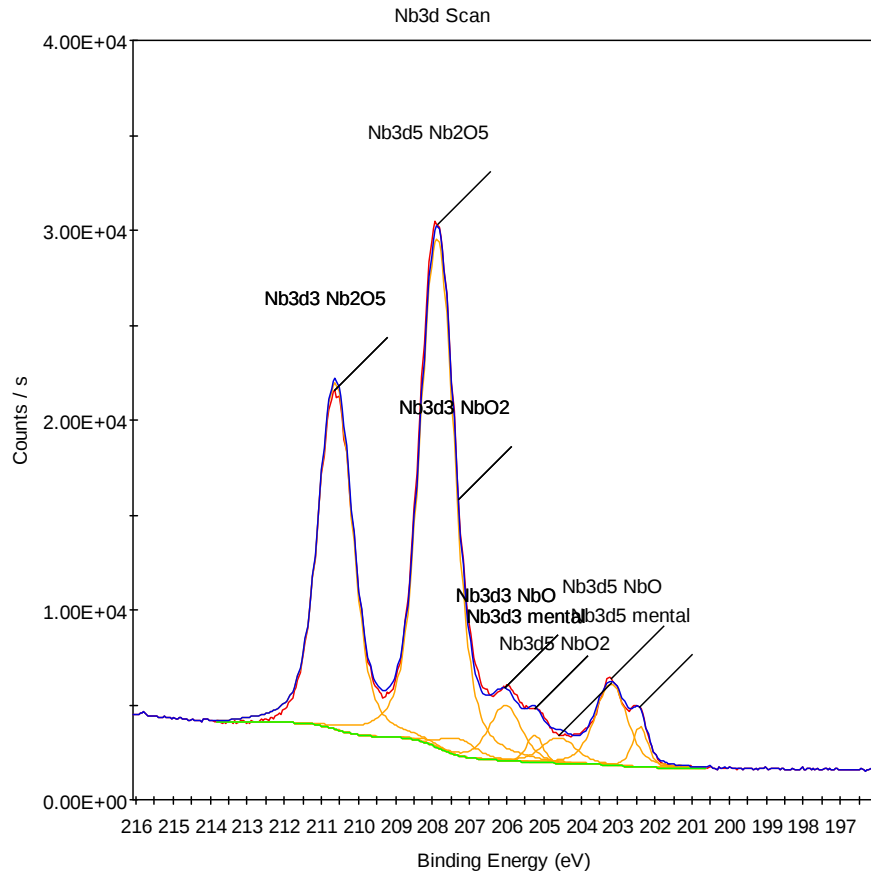
The Si (2p) signal reveals pure Silicon of doublet peaks at 100.30 eV (Si 2p_{1/2}) and 99.69 eV (Si 2p_{3/2}), a Si₂O₃ species at 102.72 eV and a small SiO₂ peak at 103.67 eV. The amount of Si₂O at 100.64 eV is very small.



砷黄铁矿(Arsenopyrite)高分辨谱

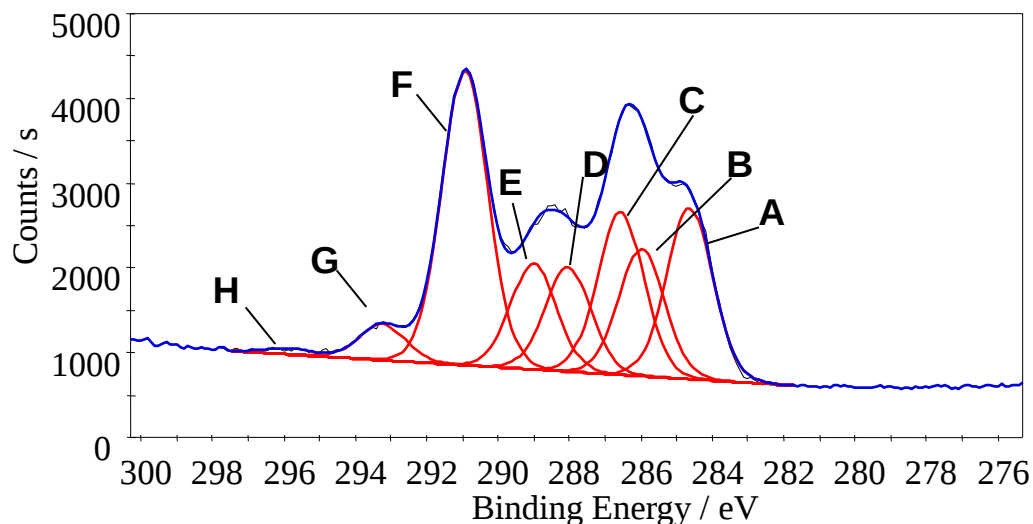


Native oxides on Metal surface

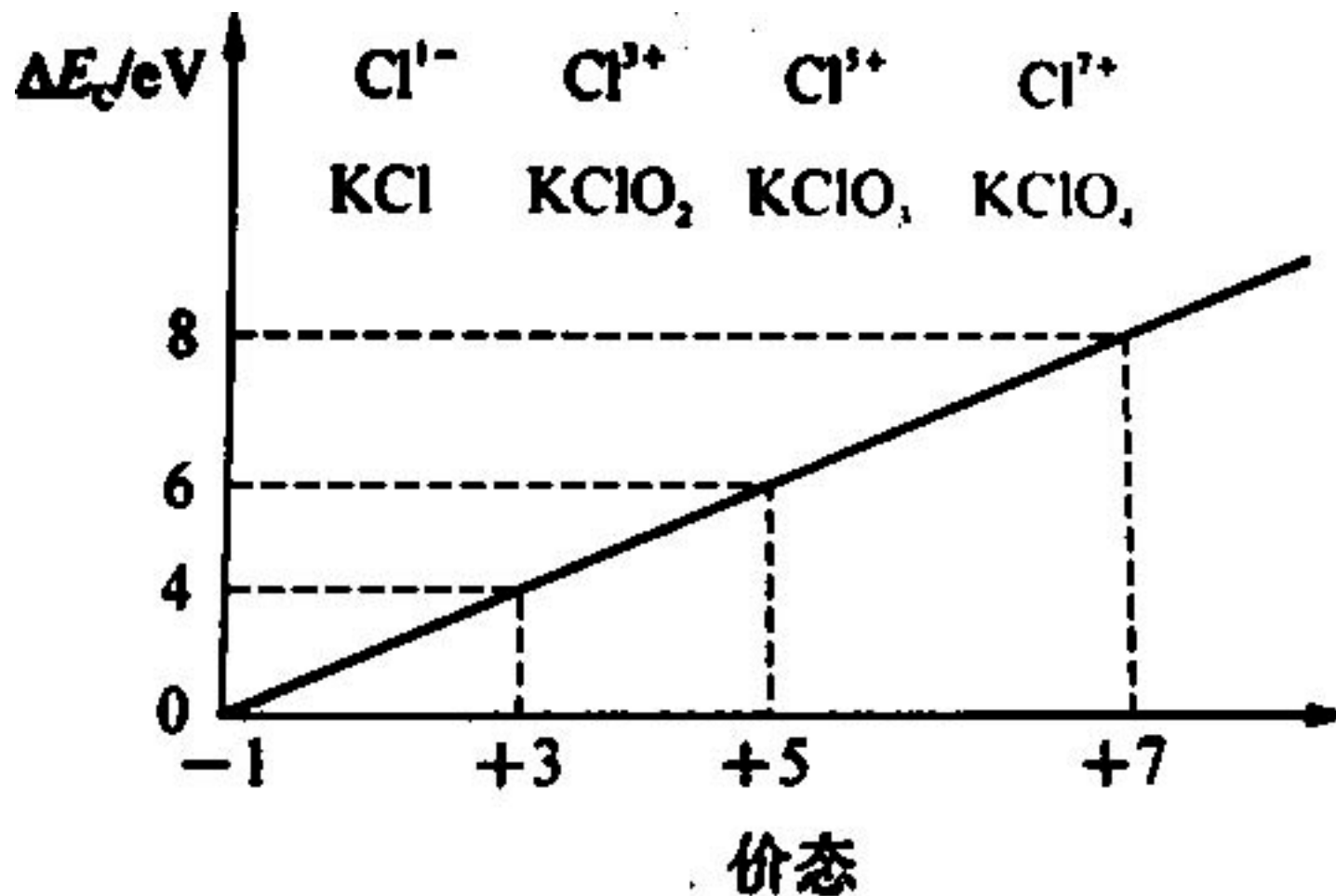


聚合物化学态信息

- ▶ 复杂例子：聚合物，C1s 峰
 - ▶ 聚合物主要是碳链，再加上氧、氟、氯等
 - ▶ F 和 Cl 从碳原子获取电子
 - ▶ F 比 Cl 有更强的效应
 - ▶ 所以 C1s 峰结合能有不同程度的增加
 - ▶ 许多不同的化学态可以在XPS中区别开
 - ▶ 为解决重叠谱峰需要进行谱峰拟合



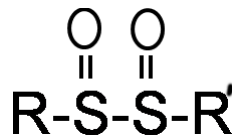
Cl元素化合物中Cl原子价态与化学位移之间的线性关系



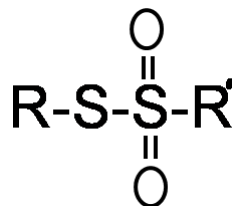
同质异构体研究鉴定

【例】胱氨酸氧化产物研究

- ▶ 胱氨酸氧化生成氧化胱氨酸，可能有两种氧化机理和以下相应的两种氧化产物：



I型



II型

- ▶ 应用NMR研究结果认为是第二种机理，产物是II型；而用IR研究认为是第一种机理，产物是I型
- ▶ XPS可直接给出产物的图谱，若是I型产物，应该只有一个S2P峰；如是II型产物，则应有两个S2P峰



5.2.2、俄歇参数(Auger parameter)

- ▶ 由于元素的化学状态不同，其俄歇电子谱线的峰位也会发生变化。俄歇谱线所表现的化学位移常比XPS光电子谱线表现的化学位移大。
- ▶ 当光电子峰的位移变化并不显著时，俄歇电子峰位移将变得非常重要。
- ▶ 用最尖锐的俄歇线动能减去最强的XPS光电子线动能所得到的**俄歇参数**与静电无关，只与化合物本身有关。所以俄歇参数不仅避免了荷电干扰，还有化合物的表征作用。

状态变化	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}$	$\text{Mg} \rightarrow \text{MgO}$	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4$	$\text{In} \rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$
光电子位移/eV	0.1	0.8	0.4	0.2	0.5
俄歇线位移/eV	2.3	4.6	6.4	4.0	3.6



俄歇参数(Auger parameter)

- 俄歇参数定义为最锐的俄歇谱线与光电子谱主峰的动能差, 即

$$\alpha = E_K^A - E_K^P$$

- 为避免 $\alpha < 0$, 将俄歇参数改进为

$$\alpha' = \alpha + h\nu = E_K^A + E_B^P$$

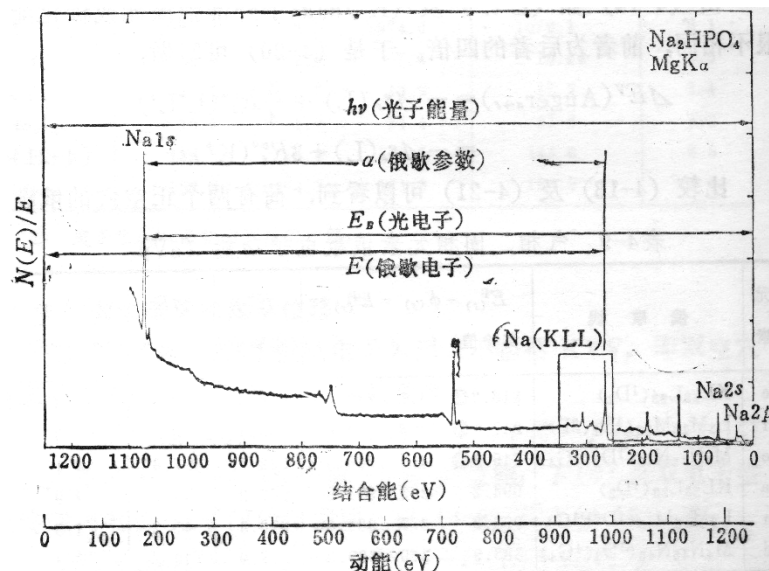


图4-25 Na₂HPO₄的全扫描图

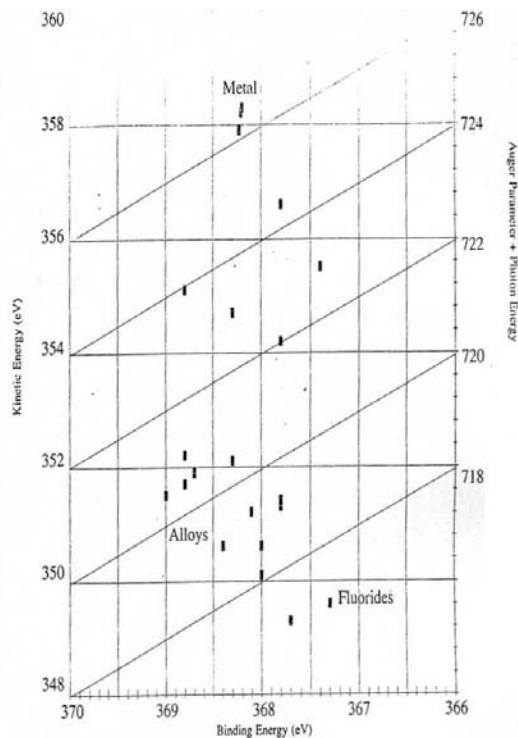
- 俄歇参数联合了两种谱线的化学位移, 能给出较大的化学位移量以及
与样品的荷电状况及谱仪的状态无关性, 因此, 它可以更为精确地用于
元素化学状态的鉴定, 成为鉴别元素化学态的强有力工具。

- ▶ 常用来鉴定一些结合能变化较小的元素以及荷电校准困难的样品。
- ▶ 应用元素有: F, Na, Cu, Zn, As, Ag, Cd, In, Te

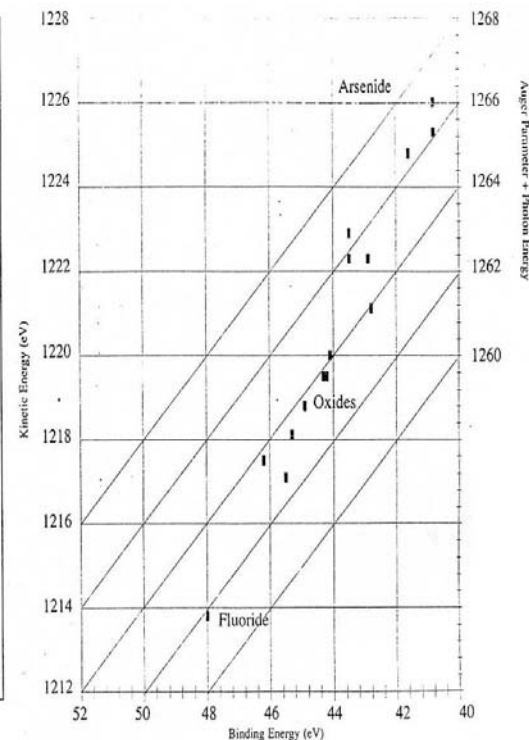


二维化学状态图

Compound	Ag 3d Binding Energy (eV)	Ag MNN Kinetic Energy (eV)
AgF ₂	367.3	349.6
AgO	367.4	355.5
AgF	367.7	349.3
CuAgSe	367.8	351.3
Ag ₂ Se	367.8	351.4
Ag ₂ O	367.8	356.6
Ag ₂ SO ₄	367.8	354.2
AgI	368.0	350.1
Ag ₂ O	368.0	350.6
Ag ₂ S	368.1	351.2
Ag	368.2	358.2
Ag	368.2	357.9
Mg ₂₁ Ag ₇₉	368.3	352.1
Ag ₂ SO ₄	368.3	354.7
Ag ₂ O	368.4	350.6
Mg ₃₀ Ag ₅₀	368.7	351.9
Al ₄₉ Ag ₆₀	368.8	351.7
Mg ₉₇ Ag ₁	368.8	352.2
AgOOCCH ₃	368.8	355.1
Al ₉₅ Ag ₅	369.0	351.5

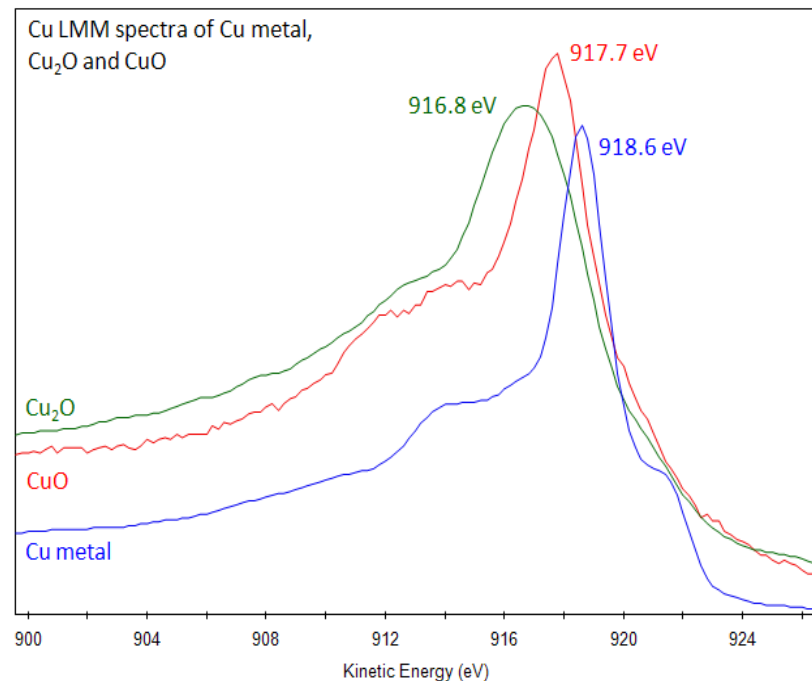
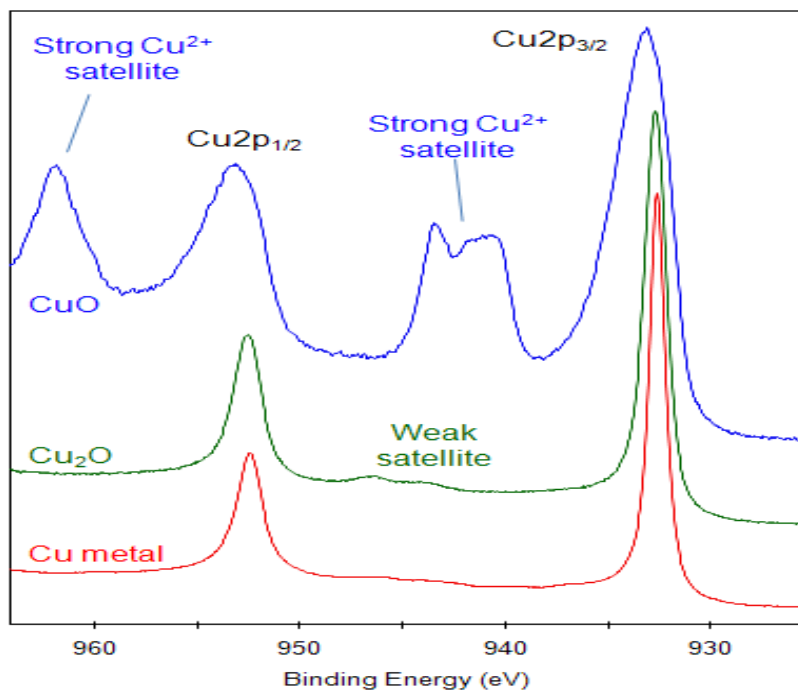


Compound	As 3d Binding Energy (eV)	As LMM Kinetic Energy (eV)
NbAs	40.8	1226.0
GaAs	40.8	1225.3
As	41.6	1224.8
Ph ₃ As	42.8	1221.1
As ₂ Se ₃	42.9	1222.3
AsI ₃	43.5	1222.9
MeAsI ₂	43.5	1222.3
Ph ₃ AsS	44.1	1220.0
NaAsO ₂	44.2	1219.5
Ph ₃ AsO	44.3	1219.5
As ₂ O ₃	44.9	1218.8
AsBr ₃	45.3	1218.1
NaH ₂ AsO ₄	45.5	1217.1
As ₂ O ₅	46.2	1217.5
KAsF ₆	48.0	1213.8



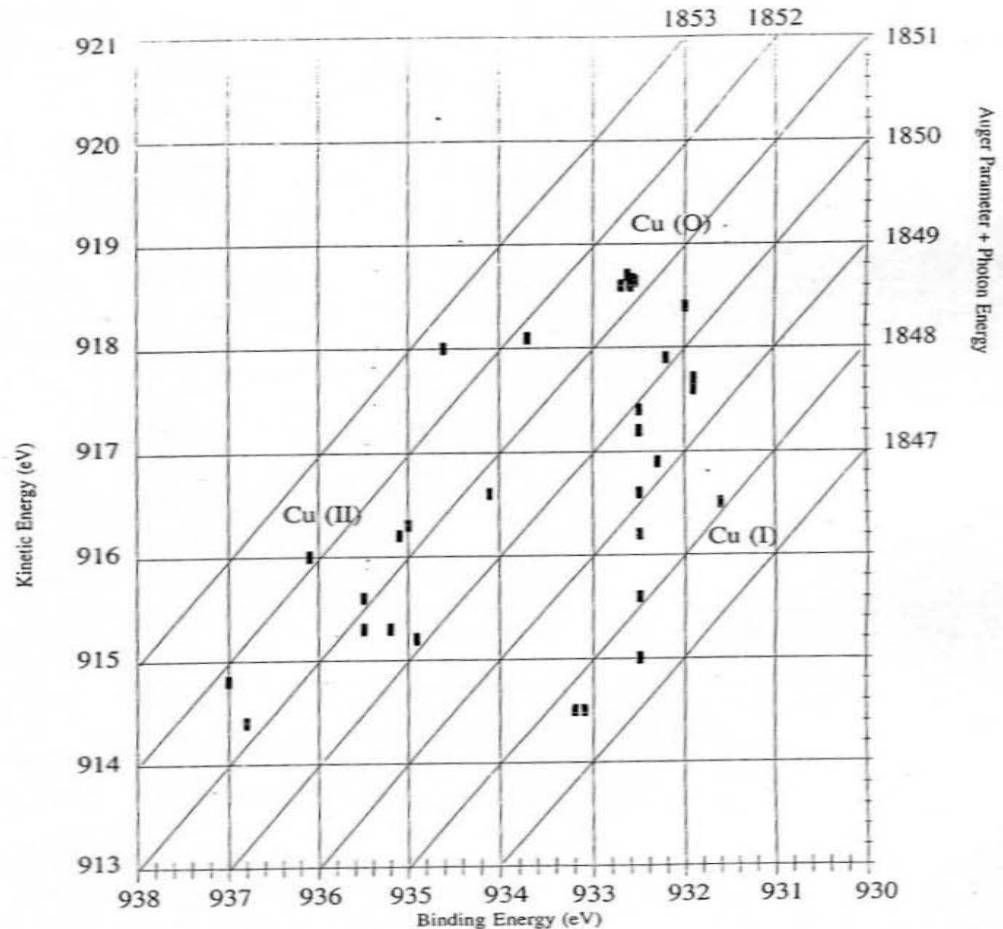
Cu的常见化学态

Chemical state	Binding energy Cu2p _{3/2} / eV
Cu metal	932.6
Cu (I) oxide	932.7
Cu (II) oxide	933.1
Cu (II) carbonate dihydroxide	934.8
Cu (II) phthalocyanine	935.2



二维化学状态图

Copper		
Compound	Cu 2p Binding Energy (eV)	Cu LMM Kinetic Energy (eV)
Cu ₂ Mo ₃ O ₁₀	931.6	916.5
Cu ₂ Se	931.9	917.6
CuAgSe	931.9	917.7
CuSe	932.0	918.4
CuS	932.2	917.9
CuBr ₂	932.3	916.9
Cu ₂ S	932.5	917.4
CuCl	932.5	915.0
CuCl	932.5	915.6
Cu ₂ O	932.5	916.2
Cu ₂ O	932.5	916.2
Cu ₂ O	932.5	916.6
Cu ₂ O	932.5	917.2
Cu	932.6	918.6
Cu	932.6	918.7
Cu ₆₄ Zn ₃₆	932.6	918.6
Cu	932.6	918.6
Cu	932.6	918.7
Cu	932.7	918.6
CuCN	933.1	914.5
CuC(CN) ₃	933.2	914.5
CuO	933.7	918.1
Cu ₃ Mo ₂ O ₉	934.1	916.6
CuMoO ₄	934.1	916.6
CuCr ₂ O ₄	934.6	918.0
CuSiO ₃	934.9	915.2
CuCO ₃	935.0	916.3
Cu(OH) ₂	935.1	916.2
CuCl ₂	935.2	915.3
Cu(NO ₃) ₂	935.5	915.3
CuSO ₄	935.5	915.6
CuF ₂	936.1	916.0
CuF ₂	936.8	914.4
CuF ₂	937.0	914.8



Cu与Ag的俄歇参数

Cu 2p₃ + Cu (L3M45M45)

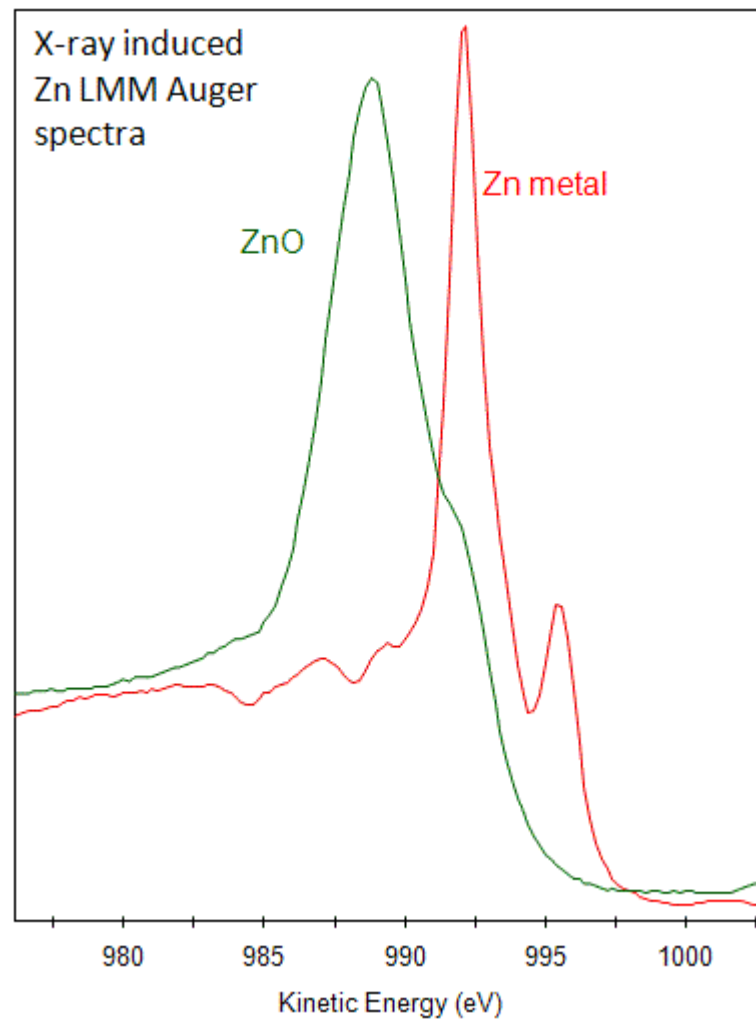
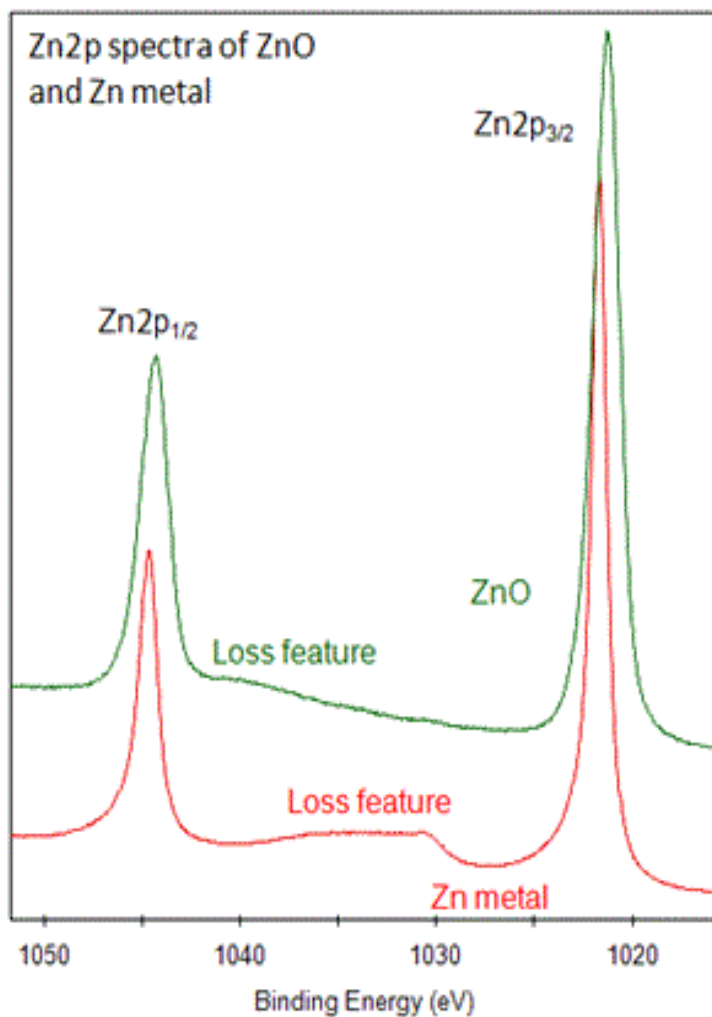
- ▶ 1852.1=936.1+916.0 CuF₂
- ▶ 1851.7=933.8+917.9 CuO
- ▶ 1851.3=932.7+918.6 Cu
- ▶ 1850.5=935.2+915.3 CuCl₂
- ▶ 1849.4=931.8+917.6 CuInSe₂
- ▶ 1849.1=932.5+916.6 Cu₂O
- ▶ 1848.0=932.5+915.5 CuCl

Ag 3d₅ + Ag (M4N45N45)

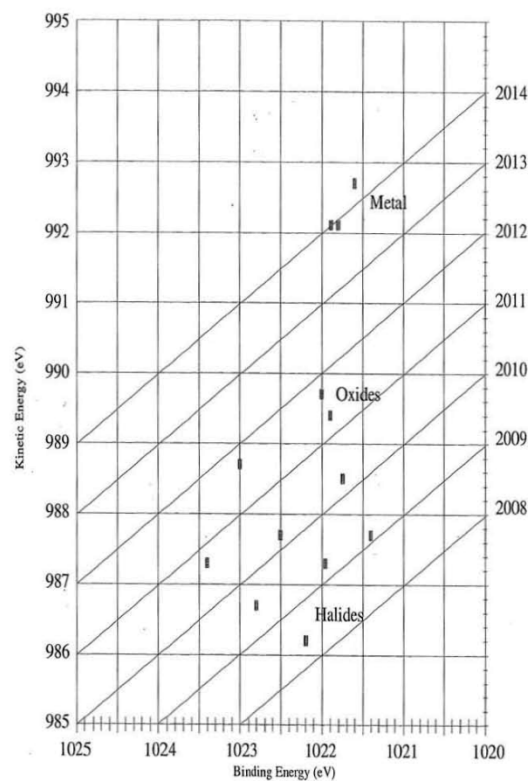
- 727.0=368.8+358.2 Mg₉₇Ag₃
- 726.0=368.2+357.8 Ag
- 725.3=368.1+357.2 Ag₂S
- 725.2=367.8+357.4 Ag₂Se
- 724.5=367.8+356.7 Ag₂O
- 724.1=368.0+356.1 AgI
- 724.0=367.4+356.6 AgO
- 723.0=367.7+355.3 AgF
- 722.9=367.3+355.6 AgF₂
- 722.0=367.8+354.2 Ag₂SO₄



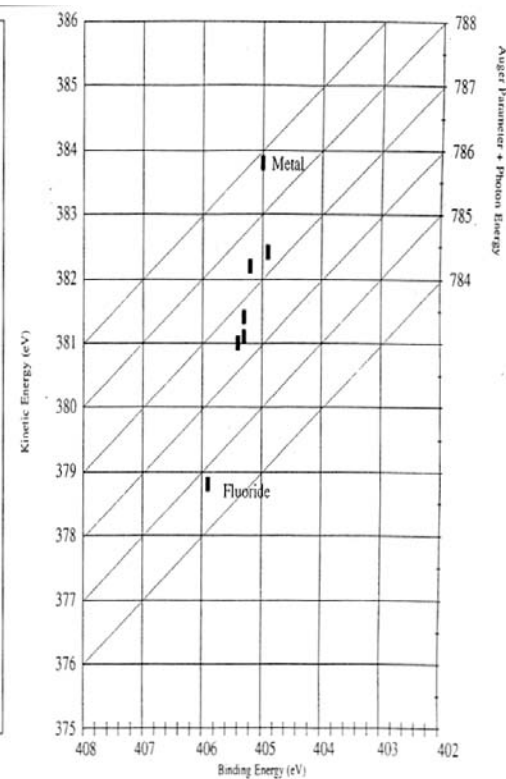
Zn与ZnO



Zinc		
Compound	Zn 2p _{3/2} Binding Energy (eV)	Zn LMM Kinetic Energy (eV)
Zn(acac) ₂	1021.4	987.7
Cu ₆₄ Zn ₃₆	1021.6	992.7
ZnO	1021.75	988.5
Zn	1021.8	992.1
Zn	1021.89	992.1
ZnCl ₂	1021.9	989.4
Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ · 2H ₂ O	1021.96	987.3
ZnS	1022	989.7
ZnF ₂	1022.2	986.2
ZnO	1022.5	987.7
ZnF ₂	1022.8	986.7
ZnI ₂	1023	988.7
ZnBr ₂	1023.4	987.3



Cadmium		
Compound	Cd 3d _{5/2} Binding Energy (eV)	Cd MNN Kinetic Energy (eV)
CdTe	404.9	382.4
Cd	405.0	383.8
CdO	405.2	382.2
CdSe	405.3	381.4
CdS	405.3	381.1
CdI ₂	405.4	381.0
CdF ₂	405.9	378.8



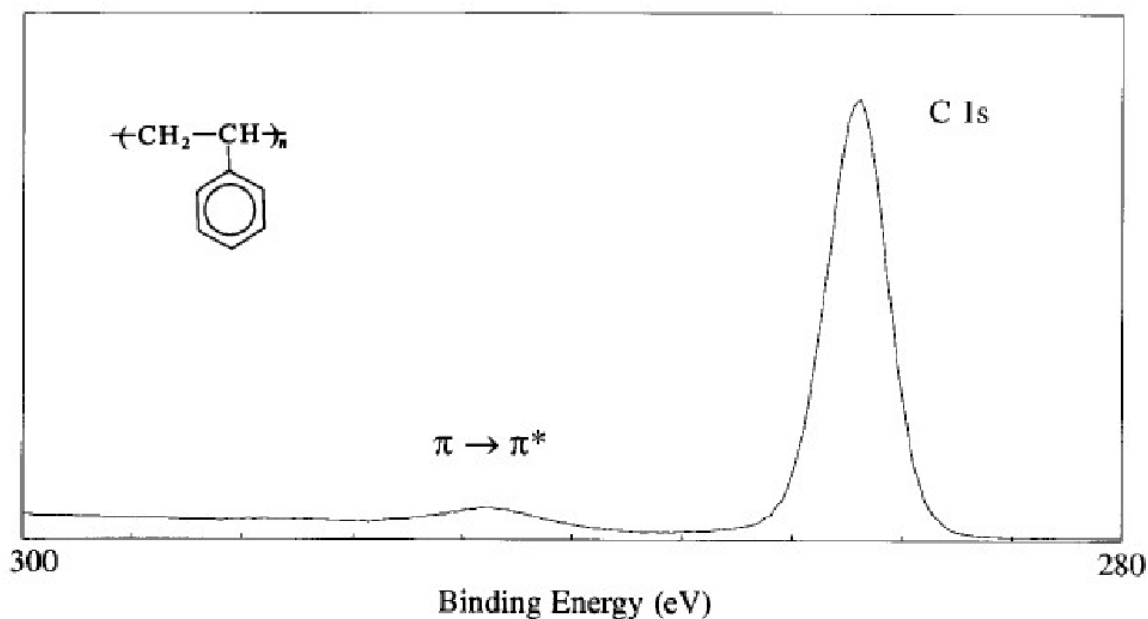
5.2.3、各种终态效应伴峰结构分析

- ▶ 对于一些光电子线化学位移很小的元素、过渡元素、稀土元素等，用结合能的化学位移不能有效地进行化学价态分析。在这种情况下，除利用俄歇参数来对其化学状态进行分析外，还可以借助震激效应、多重分裂等各种终态效应，可以从线形及伴峰结构方面进行分析，同样也可以获得化学价态的信息，。
- ▶ 常常在光电子线位移不大的情况下表现的十分有效。
- ▶ 提供的有用信息：
 - ▶ 顺磁反磁性
 - ▶ 键的共价性和离子性
 - ▶ 分子几何构型
 - ▶ 自旋密度
 - ▶ 配合物中的电荷转移



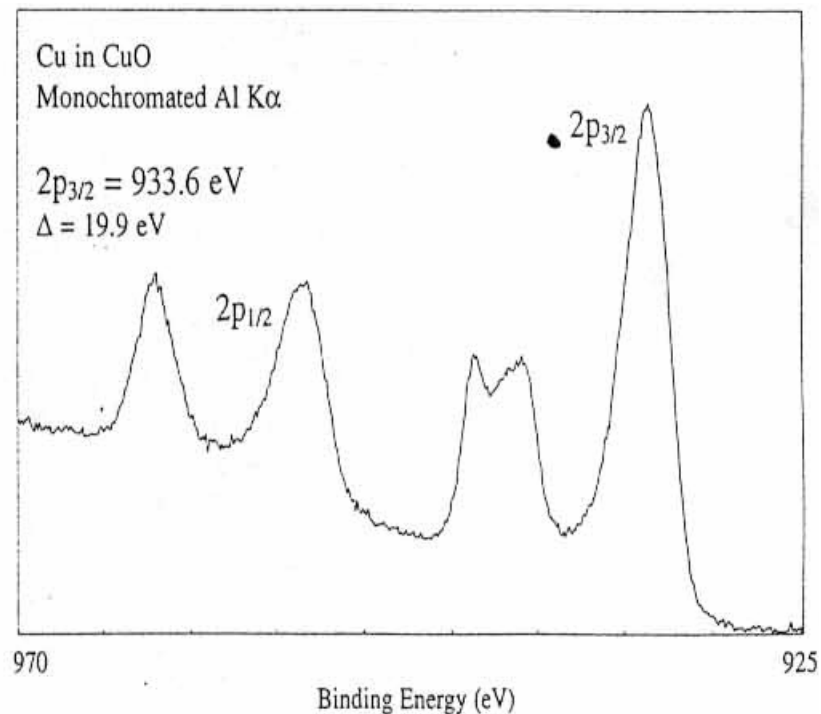
(1)、震激峰 (shake-up lines)

- ▶ 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。常出现在具有未充满的 d 或 f 价轨道的过渡金属化合物和稀土化合物中。
- ▶ 某些具有共轭 π 电子体系的化合物。
- ▶ 有机物中碳的C 1s震激峰($\pi \rightarrow \pi^*$)与芳香或不饱和结构相关。出现在比主峰结合能约高6.7 eV的位置处。

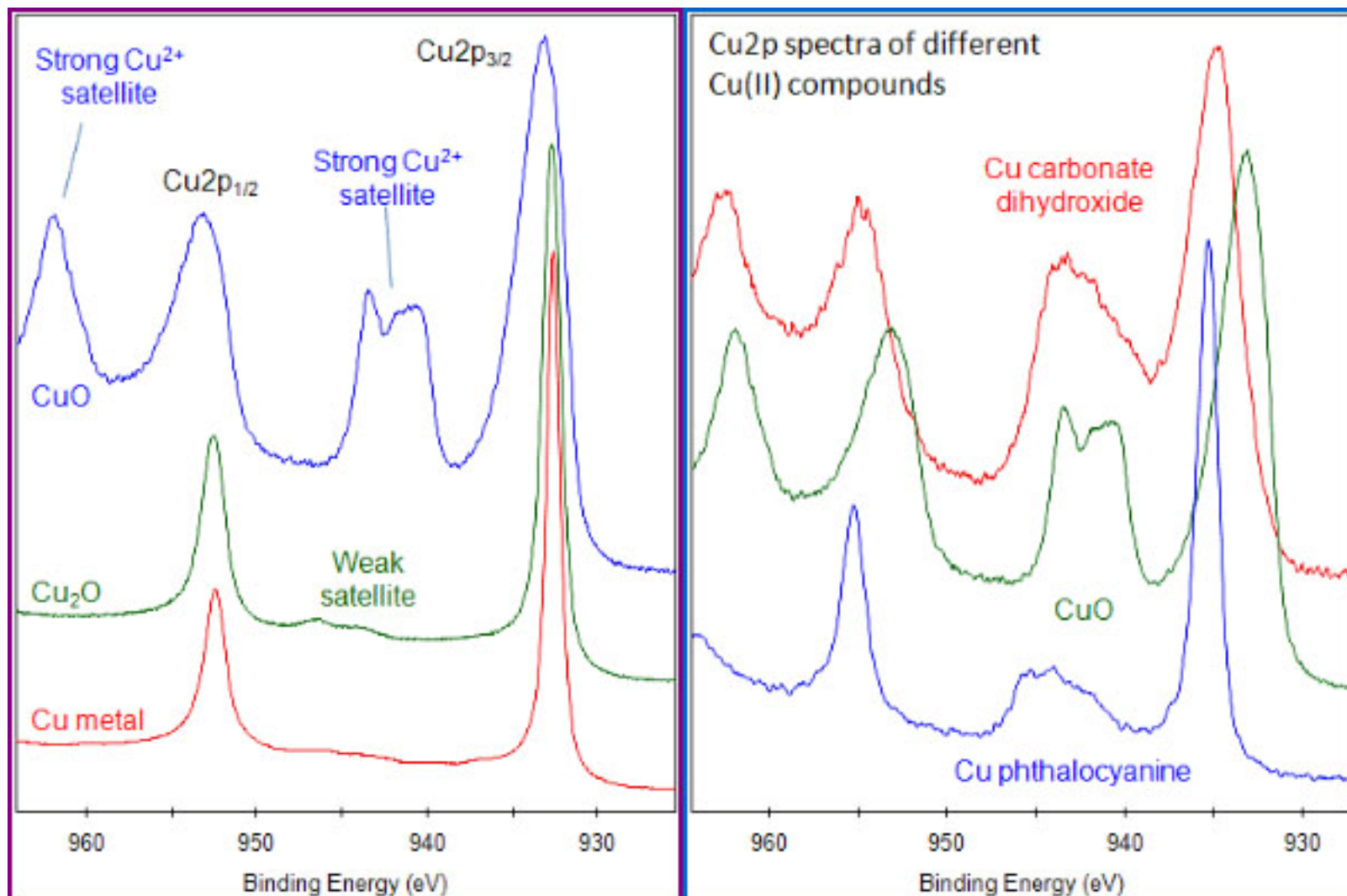


Cu²⁺震激伴峰结构

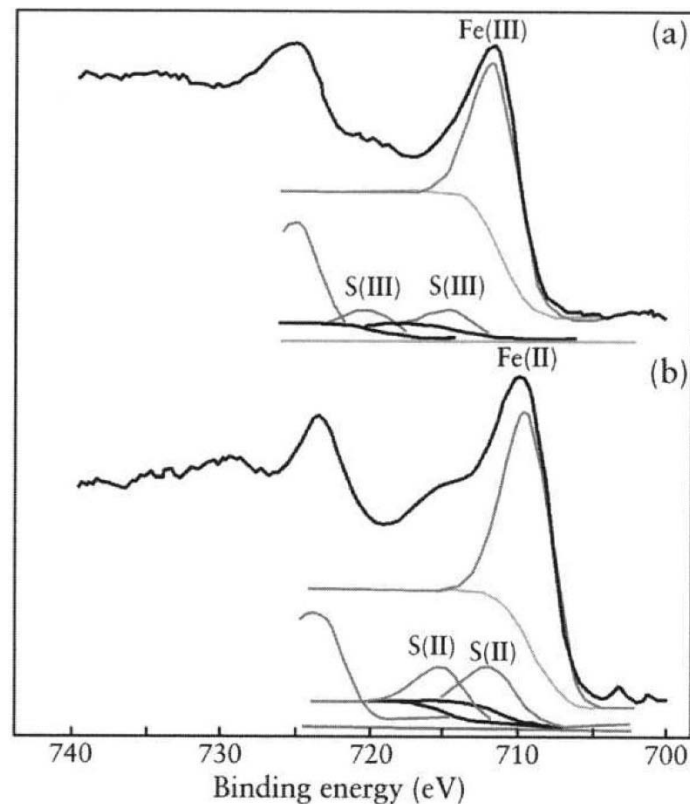
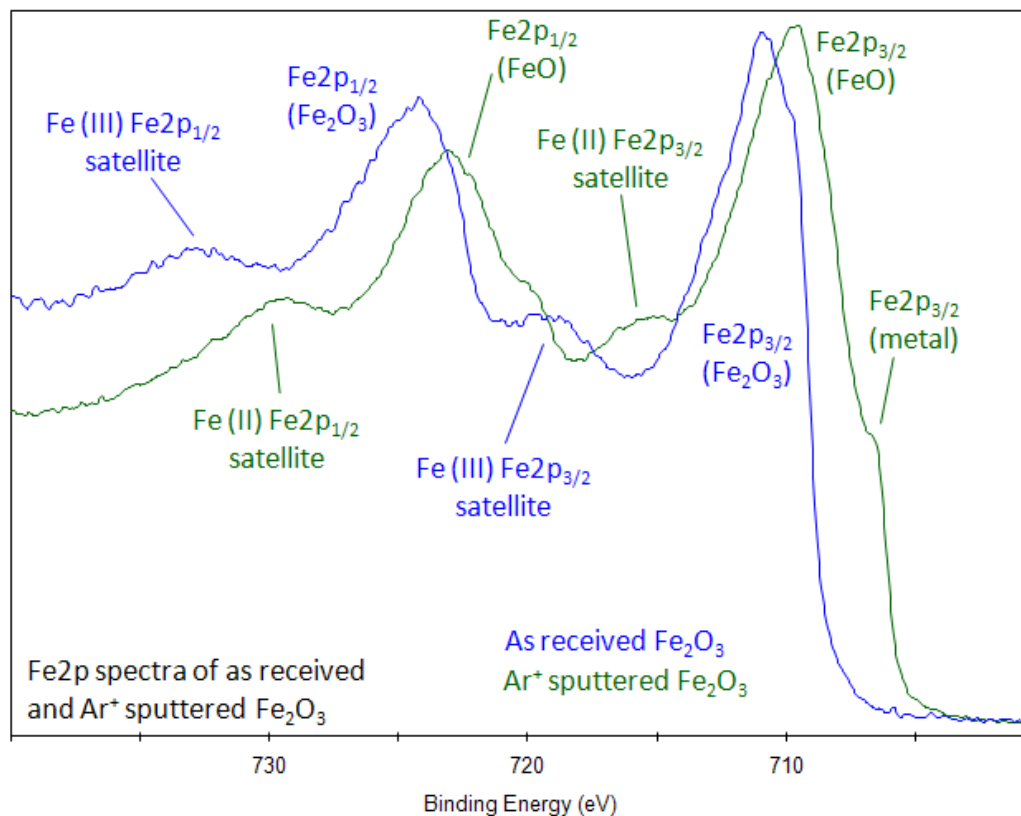
2p _{3/2} Binding Energy (eV)						
Compound Type	931	932	933	934	935	936
Cu			■			
Cu ₂ S		■				
CuS		■	■			
CuCl		■				
CuCl ₂					■	■
Cu ₂ O		■				
CuO				■		
Cu(OH) ₂					■	
CuSO ₄					■	■
Cu(OAc) ₂		■	■	■	■	
Cu(salicylaldoxime)				■		



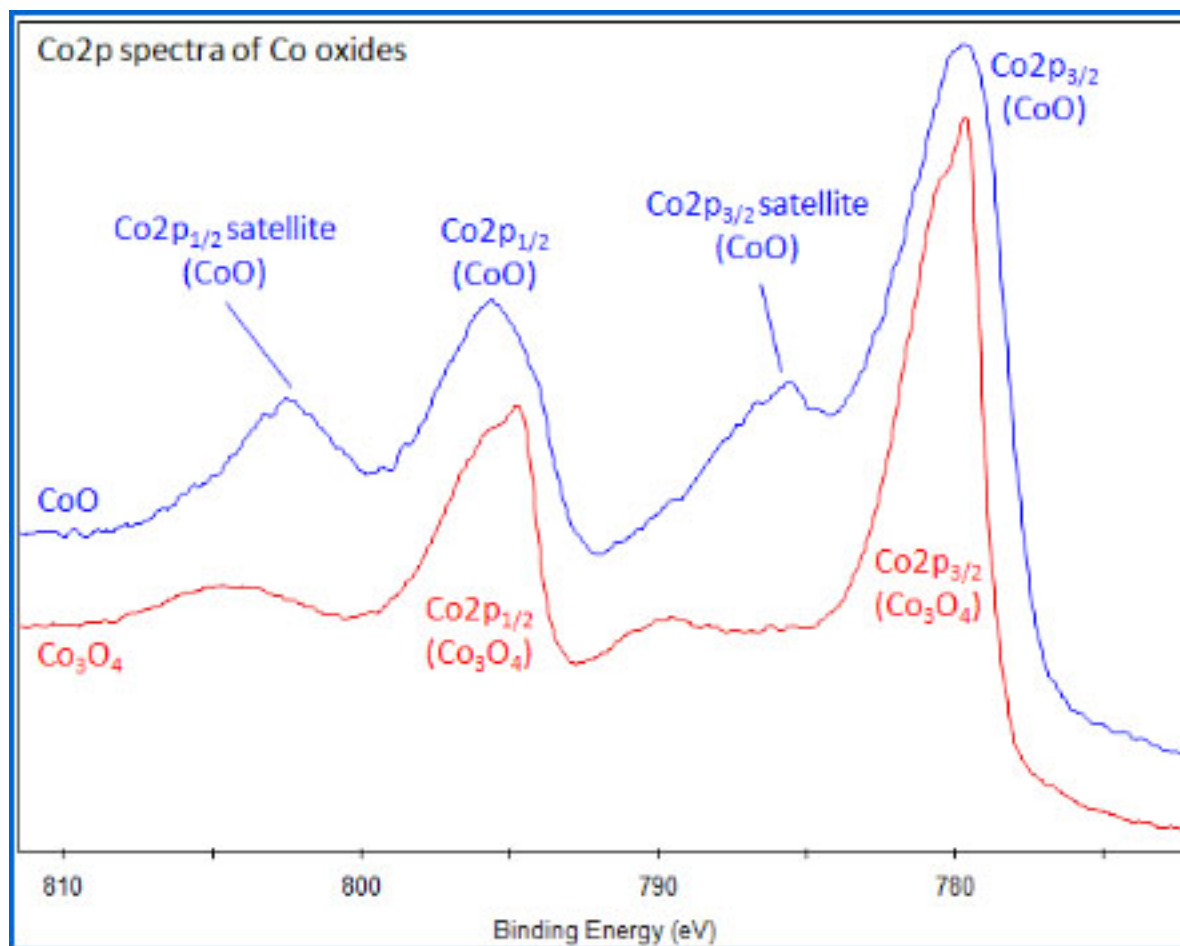
Cu2p谱的震激伴峰结构



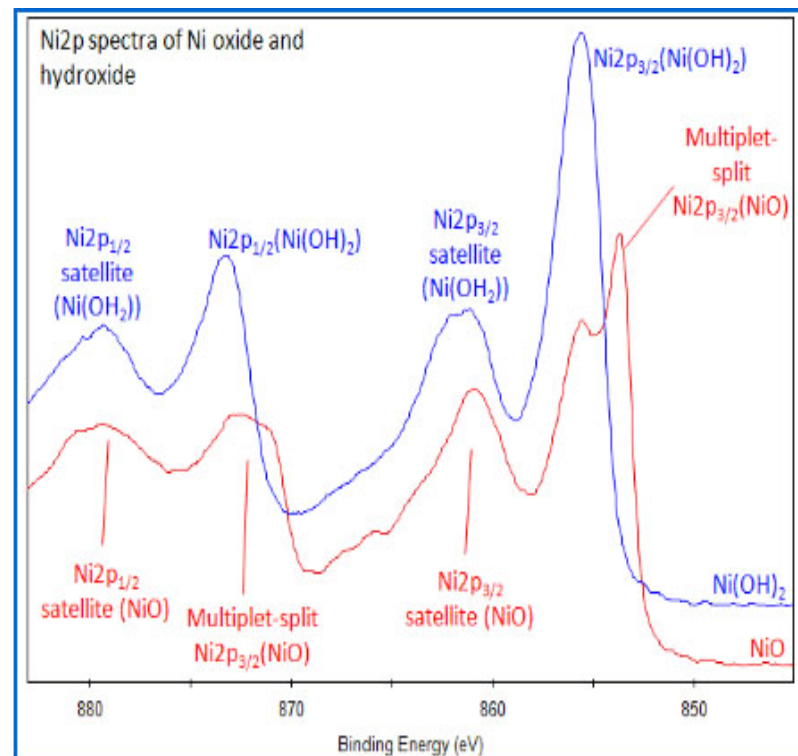
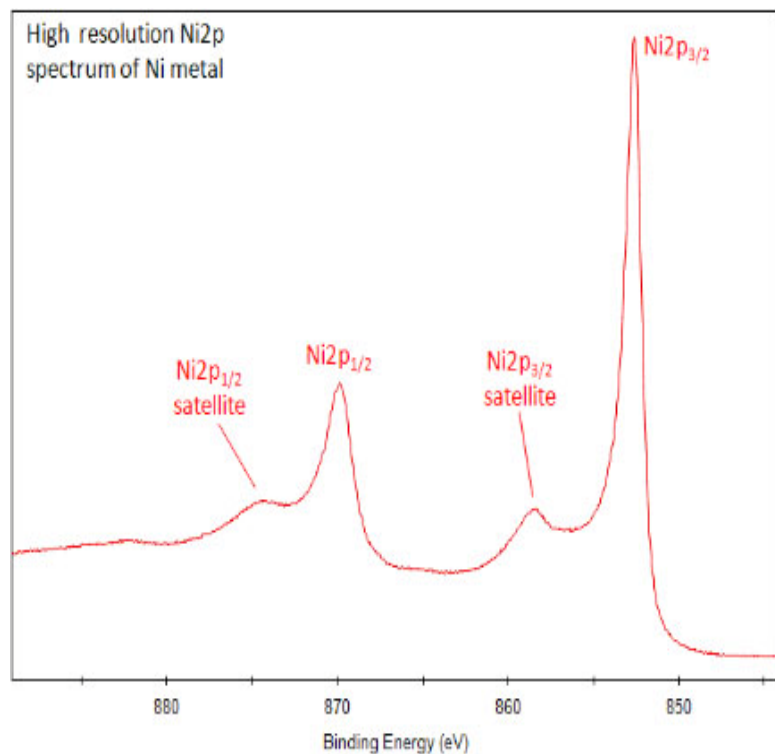
Fe的震激峰(S)的化学态指认



Co氧化物2p谱的震激伴峰结构

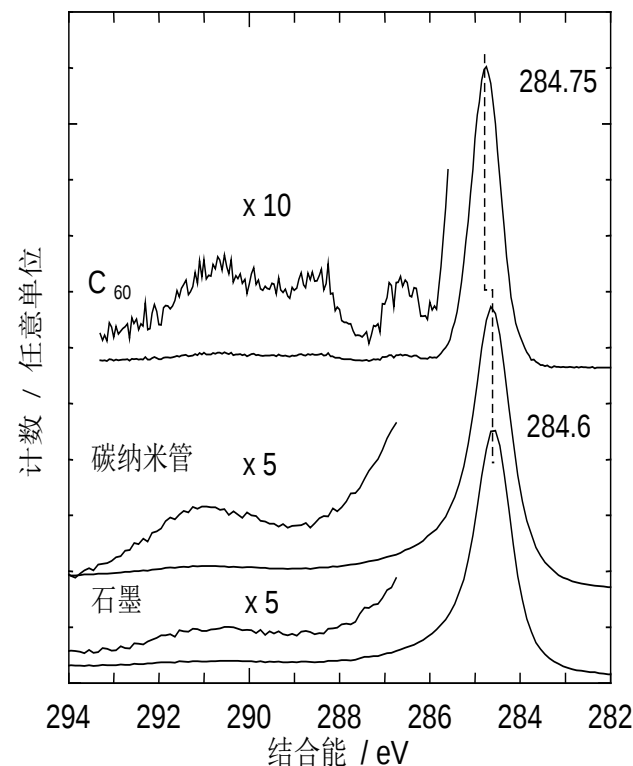


Ni2p谱的震激伴峰结构



几种碳纳米材料的C1s光电子峰和震激峰谱图

- ▶ C1s的结合能在不同的碳物种中有一定的差别。在石墨和碳纳米管材料中，其结合能均为284.6 eV；而在C₆₀材料中，其结合能为284.75 eV。由于C 1s峰的结合能变化很小，难以从C1s峰的结合能来鉴别这些纳米碳材料。
- ▶ 震激峰的结构有较大的差别，因此可以从C1s的震激峰的特征结构进行物种鉴别。
- ▶ 在石墨、石墨烯和碳纳米管材料中，由于C原子以sp²杂化存在，并在平面方向形成共轭π键。这些共轭π键的存在可以在C1s峰的高能端产生震激伴峰。这个峰是其共轭π键的指纹特征峰，可以用来鉴别这些纳米碳材料。C₆₀材料的震激峰的结构与石墨和碳纳米管材料的有很大的区别，这些峰是由C₆₀的分子结构决定的。在C₆₀分子中不仅存在共轭π键，并还存在σ键。因此，在震激峰中还包含了σ键的信息。



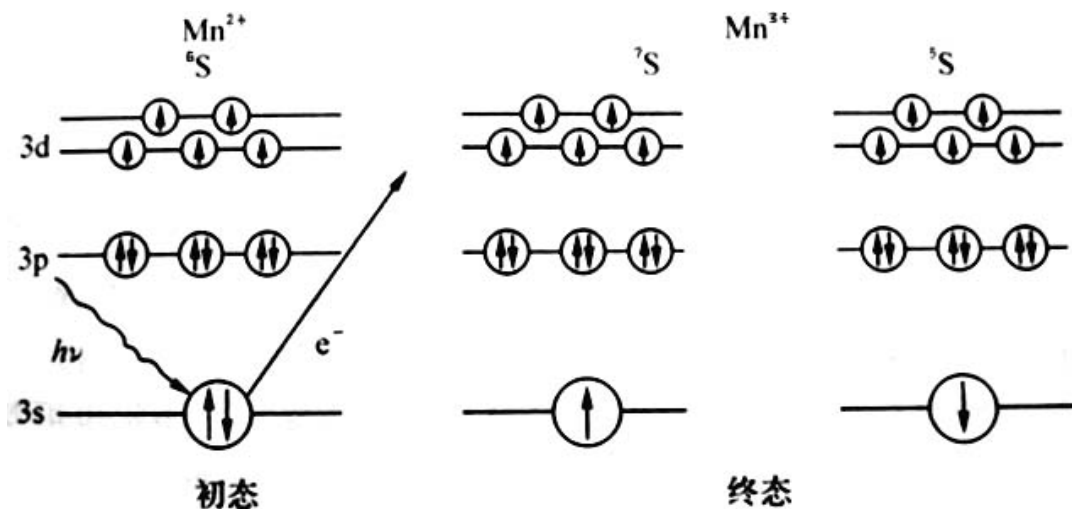
(2)、多重分裂(multiplet splitting)

- ▶ 多重分裂现象与价壳层中存在未配对电子相关。比如s轨道峰的分裂。
- ▶ 这种现象普遍发生在过渡元素及其化合物里，其裂分的距离往往是对元素的化学状态的表征。根据谱线是否劈裂，裂分的距离有多大，再结合谱线能量的位移和峰形的变化，常常能准确地确定一元素的化学状态。由于裂分距离与荷电无关，这对绝缘样品的分析尤其有利。
- ▶ 在很多例子中多重分裂效应被震激效应掩盖和干扰，所以在化学状态分析中，从谱线裂分所获得的信息必须与其他信息相结合，才能作出可靠的判断。

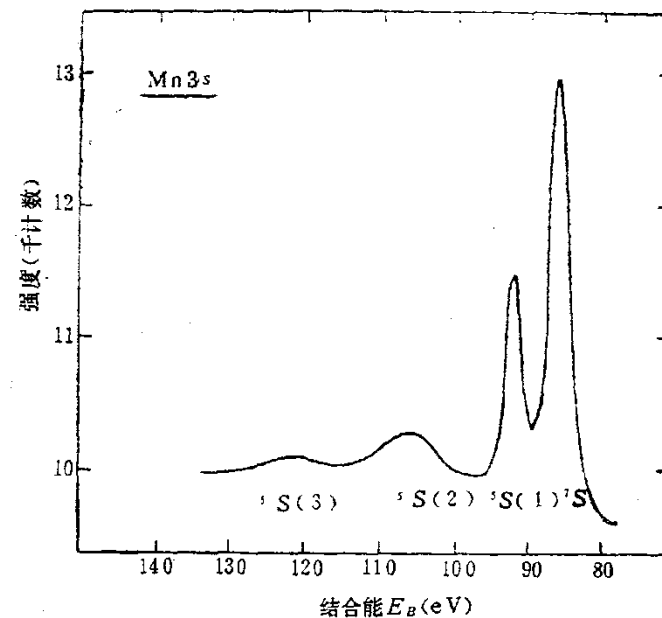


MnF₂的Mn3s电子的XPS谱

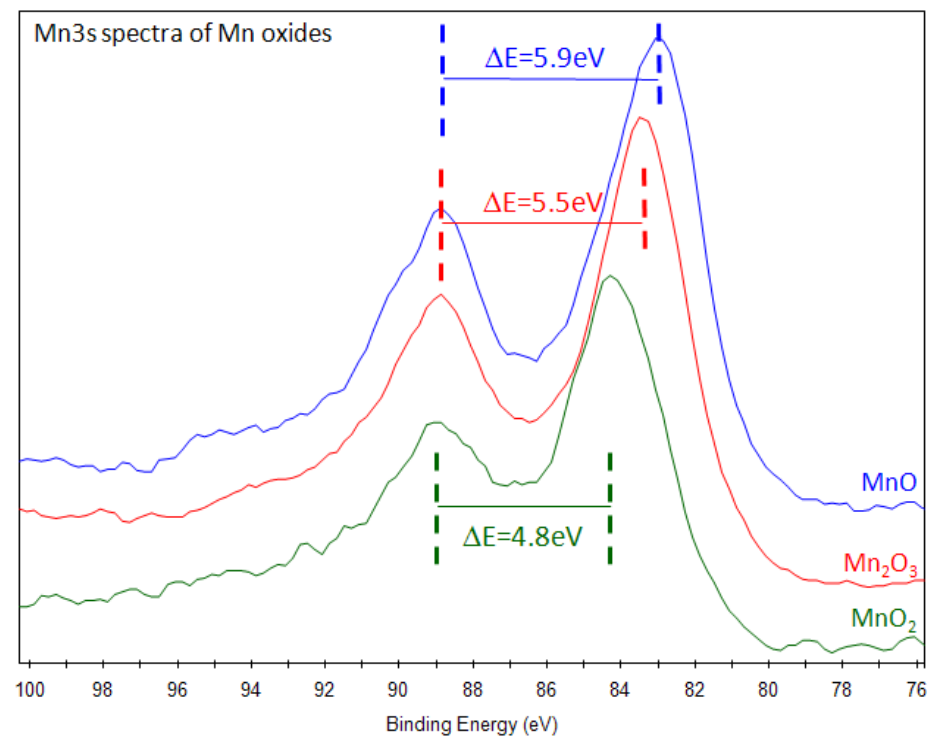
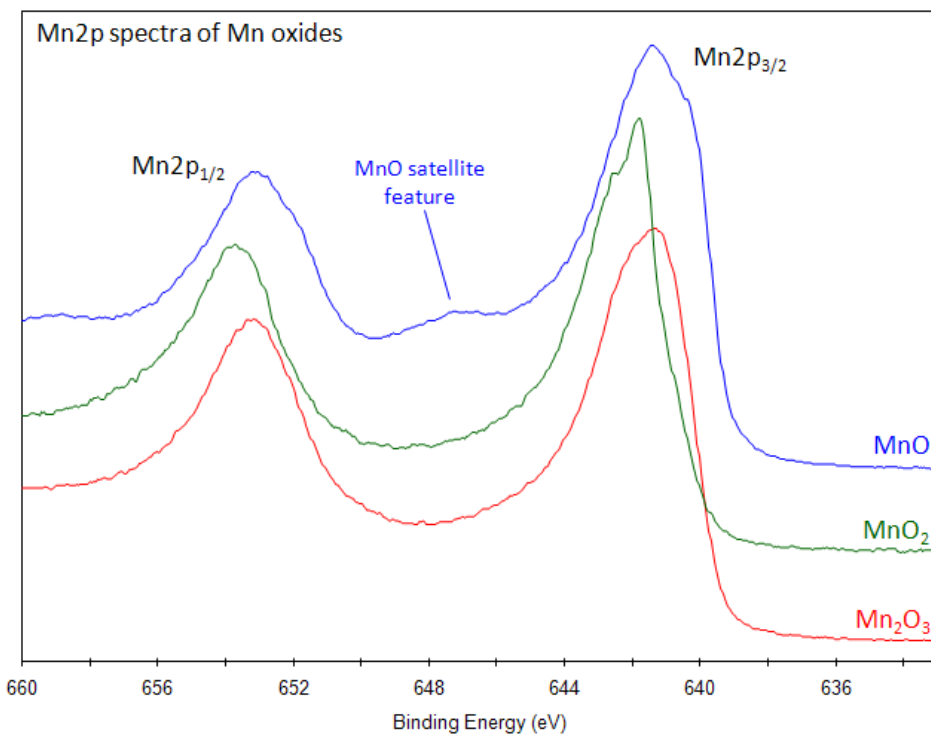
Mn的价电子构型：3d⁵4s²



Mn²⁺ 离子的 3s 轨道电离时两种终态



Mn Oxides



Mn3s多重分裂

- ▶ Mn3s多重分裂峰的强度比应为

$$I(S+1/2)/I(S-1/2) = (S+1)/S$$

- ▶ Mn(II) $I(^7S)/I(^5S)=7/5$;
- ▶ Mn(IV) $I(^5S)/I(^3S)=5/3$;
- ▶ Mn3s多重分裂能量间隔正比于 $(2S+1)$

Species	$\Delta E_b(3s)$	Species	$\Delta E_b(3s)$
MnO	6.10	MnBr ₂	4.80
Mn ₃ O ₂	5.40	MnCl ₂	6.00
MnO ₂	4.50	MnF ₂	6.40



Fe 3s 电子的 XPS 谱

Fe 的价电子构型: $3d^6 4s^2$

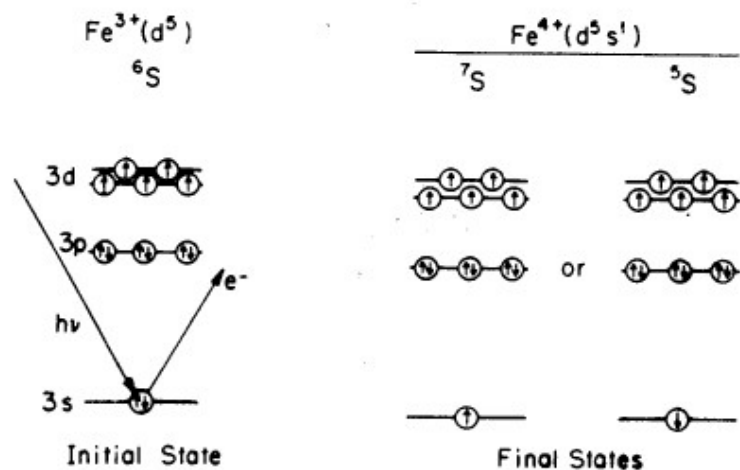


FIGURE 5.24. Schematic of multiplet splitting following photoionization in Fe^{3+} .

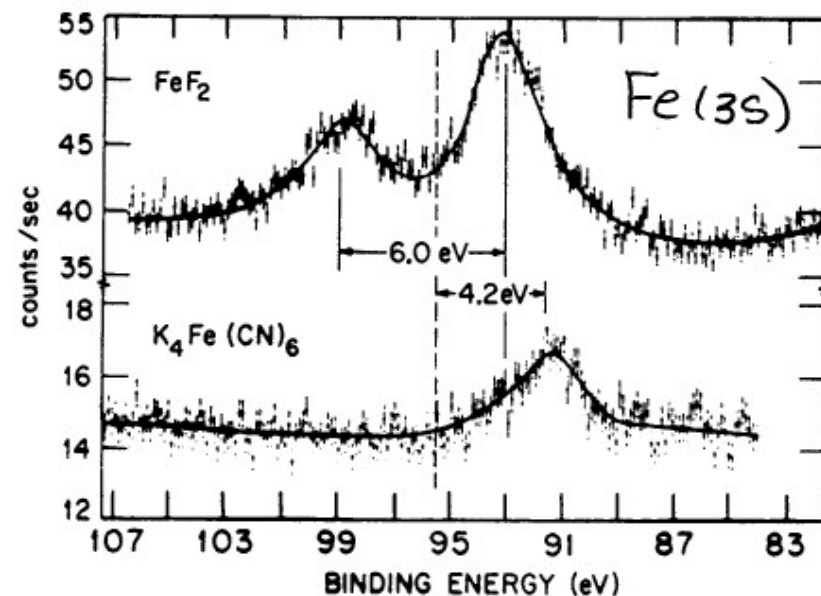


FIGURE 5.25. Photoelectron spectra of 3s shell in some transition metal compounds showing effect of multiplet splitting. [Reproduced from Carver *et al.*,⁽¹¹⁷⁾ Figure 2.]



Fe3s多重分裂

► Fe3s多重分裂能量间隔:

Species	$\Delta E_b(3s)$	Species	$\Delta E_b(3s)$
Fe	3.90		
Fe ₂ O ₃	7.30	FeS	6.30
FeBr ₃	4.90	FeBr ₂	4.20
FeCl ₃	6.20	FeCl ₂	5.60
FeF ₃	6.70	FeF ₂	6.00



Cr 3s多重分裂

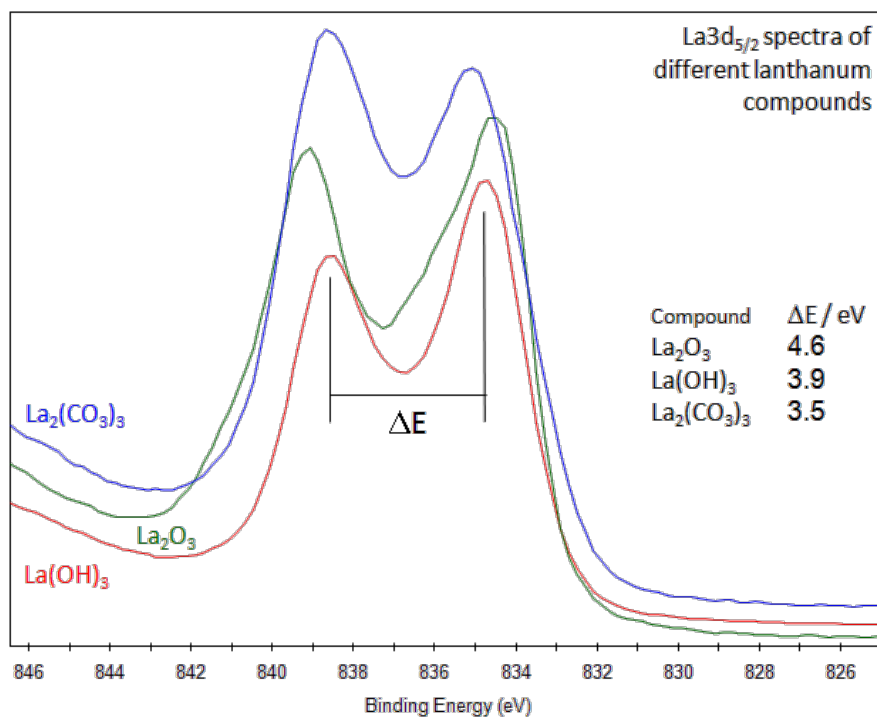
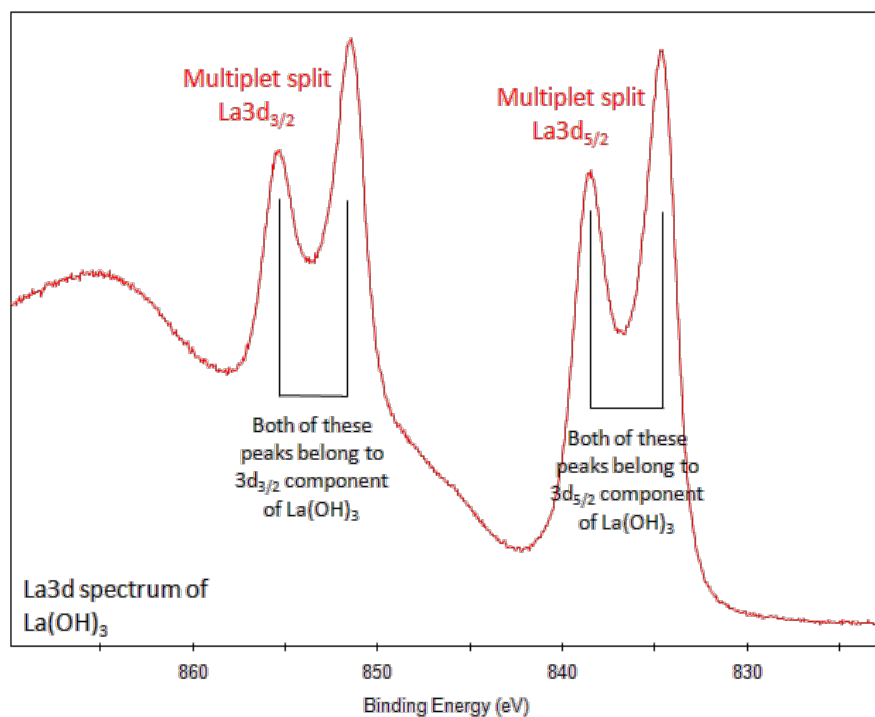
Cr的价电子构型：3d⁵4s¹

► Cr3s多重分裂能量间隔：

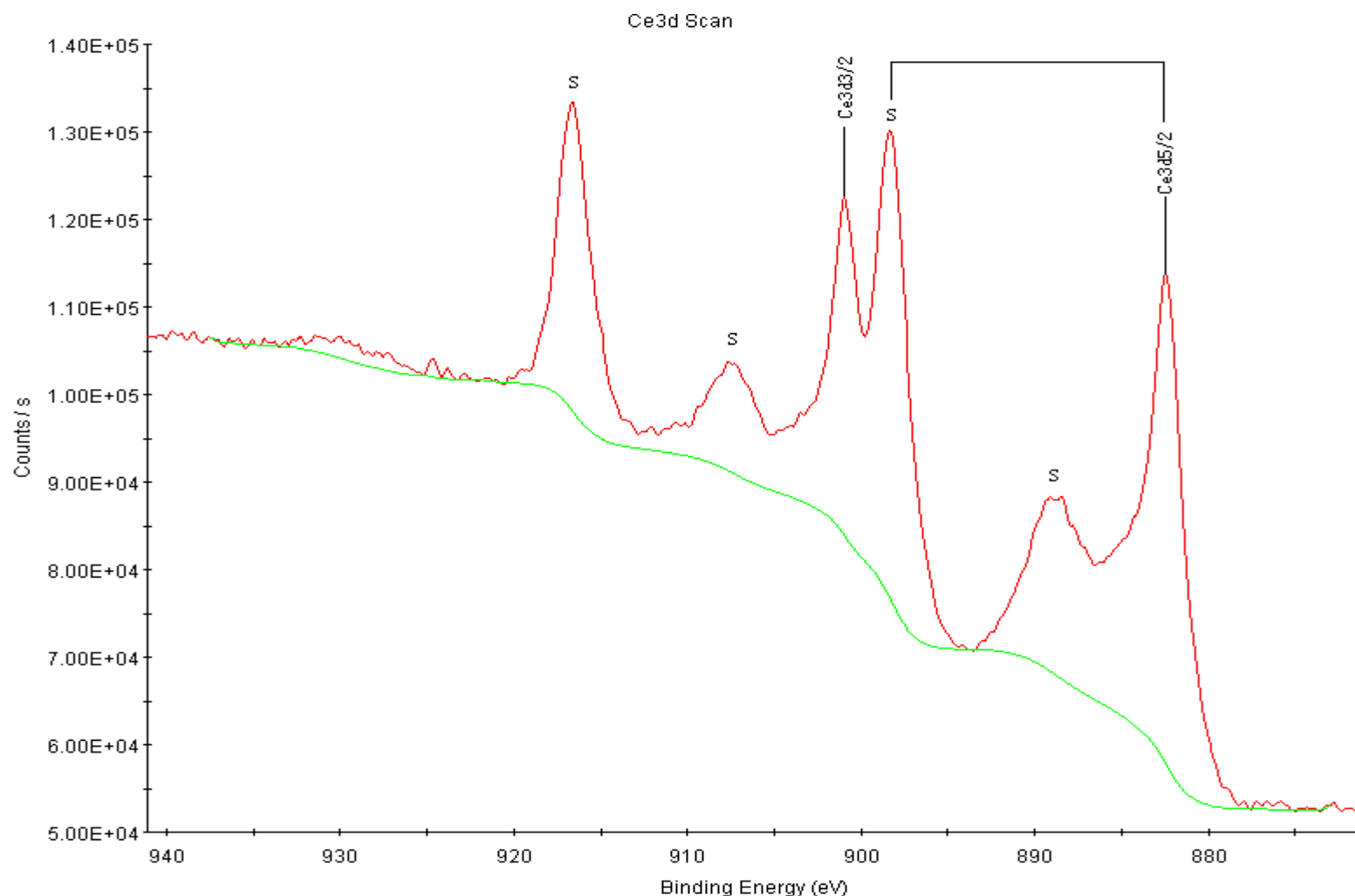
Species	$\Delta E_b(3s)$	Species	$\Delta E_b(3s)$
Cr	3.10		
Cr ₂ O ₃	4.10	CrBr ₃	3.10
CrO ₂	3.50	CrCl ₃	3.80
Cr ₂ S ₃	4.20	CrF ₃	4.20



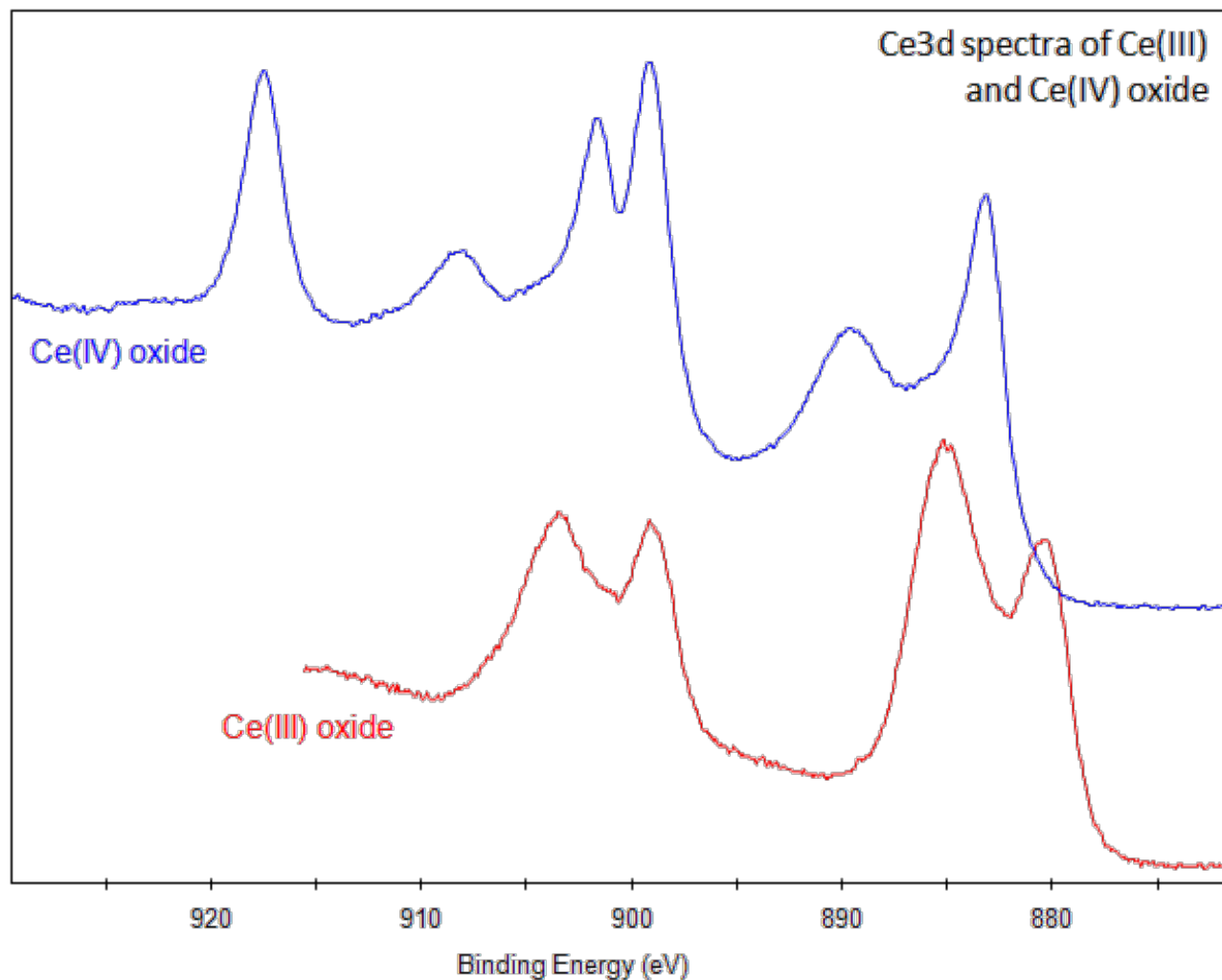
La 3d 谱的多重分裂



CeO₂中Ce3d的多重分裂结构



Ce 氧化物的多重分裂结构

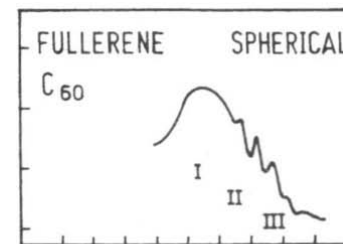
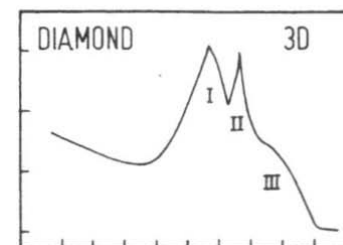
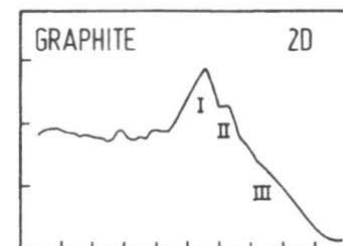
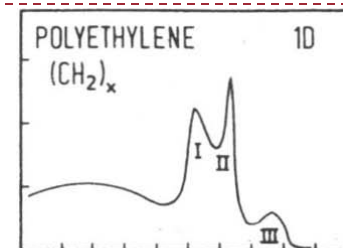
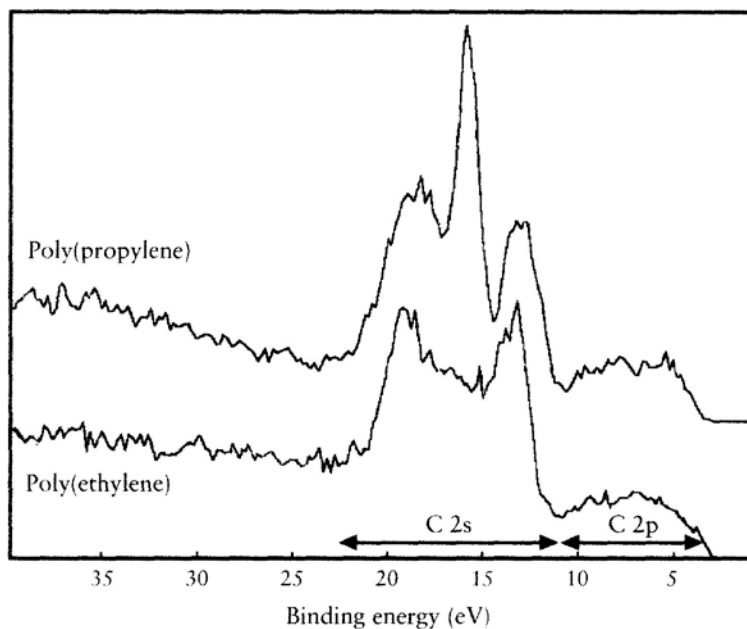


5.2.4、价带谱结构

- ▶ 价电子谱线对有机物的价键结构很敏感，其价电子谱往往成为有机聚合物唯一特征的指纹谱，具有表征聚合物材料分子结构的作用。
- ▶ 目前用XPS研究聚合物材料的价电子线，以期得到这类材料的分子结构的信息的工作已得到了相当的发展。
- ▶ 价带谱的结构和特征直接与分子轨道能级次序、成键性质有关。因此对分析分子的电子结构是非常有用的一种技术。
- ▶ 从价带谱结构分析材料的能带结构，需要对材料的能带结构进行一定的模型理论计算，以和实验得到的价带谱结果进行比较来进行。一般情况下理论计算工作是十分复杂和困难的，因此，在通常的研究中我们主要比较价带谱的结构来进行唯象的分析。



一些碳材料的价带谱

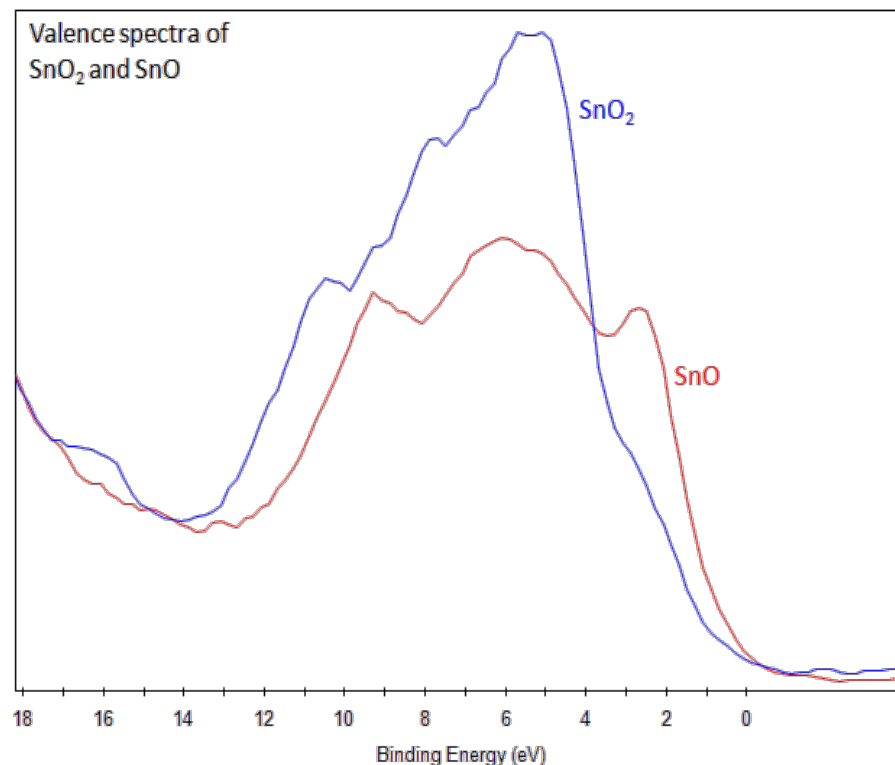


BINDING ENERGY(eV)



Sn氧化物价带谱结构

- ▶ SnO 与 SnO₂ 有近似的结合能
- ▶ 用XPS价带谱可区分这些Sn氧化物。



Summary

1. 化学位移：主族元素，部分过渡金属
2. 俄歇参数：Ag, Cu, Zn, Cd等少部分TM
3. 震激峰、多重分裂等伴峰结构：部分TM 氧化物
4. 价带谱结构：分子结构材料



思考题

1. 用X射线光电子能谱进行元素鉴别时的一般分析步骤有哪些？
2. XPS进行化学态分析的依据有哪些？分别能得到哪些有关表面物质的物理和化学信息？

