



普通高等教育“十二五”规划教材

X光电子能谱及其 应用

The X-ray Photoelectron Spectroscopy and Its Applications

■ 左志军 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

014013284

0434.13-43

01

普通高等教育“十二五”规划教材

X 光电子能谱及其应用

左志军 主编



本书的编写注重理论与实践相结合，实例分析了X射线光电子能谱的拓展应用。全书共分九章，第一章介绍X射线光电子能谱的物理学原理和特点；第二章介绍X射线光电子能谱仪的结构、使用以及对实验样品的处理方法；第三章介绍X射线引发的俄歇电子能谱的原理、特点及应用；第四章介绍X射线光电子能谱仪的校准、样品的定性和定量分析结果；第五章介绍X射线光电子能谱仪的几种深度剖析法；第六章介绍X射线光电子能谱仪的分辨率、灵敏度、稳定性和使用寿命等性能指标；第七章介绍X射线光电子能谱仪的维护、保养和故障排除；第八章介绍X射线光电子能谱仪的校准、样品的定性和定量分析结果；第九章介绍X射线光电子能谱仪的几种深度剖析法。

中国石化出版社



北航

C1700536

0434.13-43
01

185310110

内 容 提 要

本书系统阐述了X射线光电子能谱的原理、光电子能谱仪的结构与使用以及X射线引发的俄歇电子能谱;详细论述了XPS的定性与定量分析、XPS的深度剖析、小面积XPS和成像XPS等分析方法,实例介绍了XPS在材料化学、多相催化等诸多领域的拓展应用。重点突出,简明易懂。

本书可作为高等院校化学、物理、材料以及表面、界面分析等专业高年级本科生或研究生的教材,也可供相关领域工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

X 光电子能谱及其应用 / 左志军主编.
—北京:中国石化出版社, 2013. 12
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-5114-2512-6

I. ①X… II. ①左… III. ①X 射线谱-电子能谱-高等学校-教材 IV. ①O434.13

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第276305号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京富泰印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米16开本9.25印张155千字

2013年12月第1版 2013年12月第1次印刷

定价:30.00元

前言

20 世纪六七十年代以来,随着超高真空技术的商品化应用和半导体工业、计算机技术、航天技术的崛起,表面科学与技术得到了快速而持续的发展。由于表面所具有的特殊性质和表面问题与基础理论和工程技术的密切联系,表面科学逐渐成为基础研究的前沿领域,表面科学技术也在材料科学、化学、物理学、生物学等诸多科研领域得到了广泛的应用。

在众多现代表面分析技术中,X 射线光电子能谱(XPS)是使用最早、最广泛、最成功的分析技术。随着科学技术的发展,X 射线光电子能谱在理论和实验技术上都获得了长足的发展,同时也极大地拓宽了 XPS 的应用领域。因此,在总结了多年研究成果和教学经验的基础上,通过对 X 射线光电子能谱相关领域中最新成果的研究,编写了本书。

本书的编写注重理论与实践的有机结合,实例分析了 X 射线光电子能谱的拓展应用。全书共分九章,第一章介绍 X 射线光电子能谱的物理学原理和特点;第二章介绍 X 射线光电子能谱仪的结构、使用以及对实验样品的处理方法;第三章介绍 X 射线引发的俄歇电子能谱的原理、特点及应用;第四章介绍如何对数据进行处理并得到对检测样品的定性和定量分析结果;第五章介绍获取样品组分随深度变化信息的几种深度剖析法;第六章介绍具有高空间分辨能力的小面积 XPS 和

成像 XPS 技术；第七章介绍 XPS 在材料膜制备、纳米材料、聚合物材料研发等材料化学领域中的应用；第八章介绍 XPS 在多相催化领域中的应用；第九章介绍 XPS 在煤样分析、摩擦学、药物分析及纤维分析等领域的应用。

本书由左志军任主编，修改并统校全书。参加编写的有：左志军（第一章、第七章和第八章）、李志红（第二章和第三章）、任瑞鹏（第四章）、张彩丽（第五章）、孙文阳（第六章）、凌丽霞（第九章）。阎智锋和李世杰同学为本书做了部分录入工作。在编写过程中，我们参阅了大量文献和资料，在此向这些文献和资料的作者表示衷心感谢。中国石化出版社和太原理工大学对本书的出版给予了大力支持，也向他们表示诚挚的感谢。

由于编者的水平所限，加之时间仓促，书中的不妥之处，恳请读者提出宝贵意见。

编者

2013 年 9 月

789 × 1092 毫米 16 开本 3.25 印张 153 千字
2013 年 12 月第 1 版 2013 年 12 月第 1 次印刷

目录

第一章 X 射线光电子能谱基础	(1)
1.1 X 射线诱导引发的光电子能谱	(1)
1.2 原子能级及其在 XPS 中的表示	(1)
1.3 物质表面的作用——原子激发及弛豫现象	(2)
1.3.1 光电效应	(2)
1.3.2 光电离过程	(3)
1.3.3 弛豫现象	(4)
1.4 电子结合能及化学位移	(5)
1.4.1 固体物质的结合能	(5)
1.4.2 金属原子簇的结合能	(6)
1.4.3 化学位移及其计算模型	(7)
1.5 表面和表面分析的概况及发展	(10)
第二章 仪器结构及使用	(13)
2.1 电子能谱仪的结构	(13)
2.1.1 超高真空系统	(13)
2.1.2 光源	(14)
2.1.3 电子能量分析器	(16)
2.1.4 检测器及数据分析系统	(19)
2.1.5 其他元件	(20)
2.2 光电子能谱仪的使用	(21)
2.2.1 光电子能谱仪的基本工作原理	(21)

2.2.2	光电子能谱仪的参数介绍	(22)
2.2.3	光电子能谱仪的校正	(23)
2.3	实验样品的制备及处理	(24)
2.4	电子能谱仪概况及发展	(25)
第三章	X 射线引发的俄歇电子能谱	(28)
3.1	俄歇电子的产生	(28)
3.2	俄歇电子能谱	(28)
3.3	俄歇电子的动能	(29)
3.4	固体中俄歇电子的产生及其强度	(30)
3.4.1	固体中的俄歇电子发射	(30)
3.4.2	俄歇电子的强度	(30)
3.5	XAES 谱的应用基础	(33)
第四章	X 光电子能谱的定性与定量分析	(37)
4.1	X 光电子能谱的特性	(37)
4.1.1	XPS 谱图的初级结构	(37)
4.1.2	XPS 谱图的次级结构	(40)
4.2	表面元素组成的确定	(43)
4.2.1	全谱扫描	(44)
4.2.2	窄区扫描	(45)
4.3	元素化学态分析	(45)
4.3.1	光电子谱线化学位移	(45)
4.3.2	俄歇谱线化学位移和俄歇参数	(46)
4.3.3	各种终态效应分析	(47)
4.3.4	谱线解叠	(48)
4.4	元素组成的定量分析	(49)
4.4.1	影响谱峰强度的因素	(49)
4.4.2	本底扣除	(50)
4.4.3	定量分析方法	(51)
第五章	样品组分深度剖析的方法	(54)
5.1	结构破坏性深度剖析法	(54)
5.1.1	离子溅射深度剖析	(54)

5.1.2 机械切削	(59)
5.2 非结构破坏性分析法	(60)
5.2.1 变角 XPS 分析法	(61)
5.2.2 分析深度随电子动能及入射光电子能量的变化	(66)
5.2.3 Tougaard 深度剖析法	(66)
第六章 小面积 XPS 及其成像	(72)
6.1 小面积 XPS	(72)
6.1.1 小面积 XPS 原理	(72)
6.1.2 小面积 XPS 的定位与对准	(74)
6.1.3 小面积 XPS 的应用	(74)
6.2 成像 XPS	(76)
6.2.1 成像 XPS 原理	(76)
6.2.2 成像 XPS 的实验方法	(79)
6.2.3 成像 XPS 的应用	(80)
第七章 X 光电子能谱在材料化学中的应用	(84)
7.1 XPS 在材料膜制备中的应用	(84)
7.2 XPS 在纳米材料方面的应用	(90)
7.3 XPS 在聚合物材料研究开发中的应用	(97)
第八章 X 光电子能谱在多相催化中的应用	(103)
8.1 XPS 研究催化剂的活性中心	(103)
8.2 XPS 强度比法测定活性物质在载体上的分散状态	(109)
8.3 XPS 研究助剂与活性中心的相互作用	(112)
第九章 XPS 在其他领域的应用	(117)
9.1 XPS 在煤样分析中的应用	(117)
9.2 XPS 在摩擦学研究中的应用	(122)
9.3 XPS 在药物分析中的应用	(124)
9.4 XPS 在纤维分析中的应用	(127)
附录	(132)

电子在其轨道中运动的能量是不连续的、量子化的。XPS 分析中, 光电子是用其量子数 n, l, j 来描述的, 电子跃迁通常以 nj 的方案来标记。

其中: n 为主量子数, $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 是能量的主要因素。 n 值越大,

第一章 X 射线光电子能谱基础

X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)最早由瑞典 Uppsala 大学物理研究所 Kai Siegbahn 教授发明。经过不断更新、发展和完善, X 射线光电子能谱分析已成为表面分析中的常规分析技术, 在催化化学、新材料研制、微电子以及陶瓷材料等方面得到了广泛的应用。

1.1 X 射线诱导引发的光电子能谱

用能量为 $h\nu$ 的特征 X 射线辐照样品表面, 光子能量全部转移给样品原子或分子中的束缚电子, 使不同能级的电子以特定几率电离, 其过程可表示为:



式中: M 为中性分子或原子; M^{*+} 为电离后形成的激发态离子; $h\nu$ 为入射光子能量; e^{-} 为射出的光电子。

由于 X 射线的能量较高, 所以受激发的主要是原子内层轨道上的电子。通过能量分析器测量这些电子的能量分布, 并以被测电子的动能或结合能为横坐标, 电子计数率为纵坐标, 即可得到 X 射线诱导的光电子能谱图。

X 射线光电子能谱中, 各特征谱峰的峰位、峰形和强度(以峰高或峰面积表征)反映样品表面的元素组成、相对浓度、化学状态和分子结构, 依此可对样品进行表面分析。

1.2 原子能级及其在 XPS 中的表示

物质是由原子、分子组成的, 而原子又是由原子核和围绕原子核作轨道运动的电子组成的, 如图 1-1 所示。

电子在其轨道中运动的能量是不连续的、量子化的。XPS 分析中, 光电子是用其量子数 n, l, j 来描述的, 电子跃迁通常以 nl_j 的方案来标记。

其中: n 为主量子数, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ 是能量的主要因素。 n 值越大,

电子的能量越高；在一个原子内，具有相同 n 值的电子处于相同的电子壳层。

l 为角量子数，通常以 s, p, d, f 等符号表示，象征电子云或电子轨道的形状，是决定能量的次要因素。在给定壳层的能级上，电子能量随 l 的增加略有增大。

j 为总角量子数， $j = |l + m_s|$ ， m_s 为电子自旋量子数，根据电子旋转方向的不同，取值为 $+1/2$ 或 $-1/2$ 。

当 $l=0$ 时， j 值为 $1/2$ ，说明 s 壳层电子的能级不发生自旋分裂，在 XPS 谱图上只能观察到单一谱峰，如 $1s_{1/2}$ ， $2s_{1/2}$ 等。

当 $l>0$ 时， j 有两个不同的数值，在 XPS 谱图上将出现对应不同能级的双重分裂峰，如 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ ， $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ ， $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ ，等等。

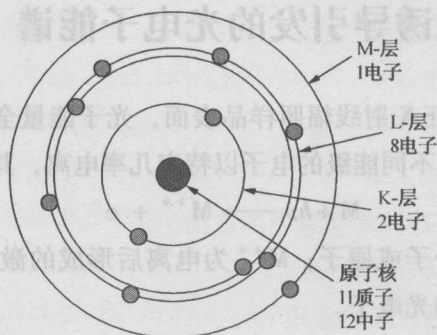


图 1-1 钠原子的波尔模型

1.3 物质表面的作用——原子激发及弛豫现象

1.3.1 光电效应

物质受光作用放出电子的现象称为光电效应。1887 年 Hertz 首先发现了光电效应，1905 年爱因斯坦应用普朗克的能量量子化概念正确解释了这一现象，给出这一过程的能量关系方程。由于此贡献，爱因斯坦获得了 1921 年的诺贝尔物理奖。

我们知道，原子中的电子被束缚在不同的量子化能级上。原子吸收一个能量为 $h\nu$ 的光子后，从初态能量 $E(n)$ 跃迁到终态离子能量 $E(n-1, k)$ ，同时发射动能为 E_k 的自由光电子，根据能量守恒定律：

$$E(n) + h\nu = E(n-1, k) + E_K \quad (1-2)$$

$$E_K = h\nu - [E(n-1, f) - E(n)] \quad (1-3)$$

定义结合能为 $E_B = E(n-1, f) - E(n)$ ，代入上式得：

$$E_K = h\nu - E_B \quad (1-4)$$

此即爱因斯坦光电发射定律。

1.3.2 光电离过程

任何具有足够能量的粒子，在与样品原子、分子碰撞时，原则上都能引起电离或激发。电离过程是电子能谱学以及表面分析技术中的主要过程之一。

图1-2所示为光电离过程：具有单一能量 $h\nu$ 的光子照射到原子上，被原子某一能级上的电子吸收，如果光子的能量大于此能级上的电离能 ($h\nu > E_i$)，则原子被光子电离，被激发的电子逸出原子成为自由的电子。这种自由电子所具有的动能由爱因斯坦公式即式(1-4)决定。

爱因斯坦公式采用的能量参考点为真空能级。对于金属，通常取费米(Fermi)能级为参考能级，此时式(1-4)可写为：

$$E_K = h\nu - E_B^F - \varphi \quad (1-5)$$

φ 表示金属的功函数，也就是费米能级与真空能级的能量差。

从式(1-5)可以看出，光电子的能量与入射光的能量 $h\nu$ 、表示物体特性的 E_B 及 φ 直接相关。要得到深级的光电子，需使用大能量的光子；如果想得到接近原子核层的光电子，就必须使用X射线。

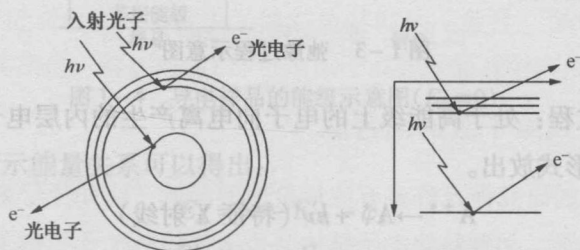


图1-2 光电离过程

只要光子能量足够大 ($h\nu > E_B$)，任何轨道上的电子都可以被电离。但实际上，物质在一定能量的光子作用下，从原子各个能级发射出来的光电子数是不同

的,说明原子中不同能级电子的光离子化几率不同。

通常,用光电截面 σ 表示一定能量的光子与原子作用时从某个能级激发出一个电子的几率,则 σ 与电子所在壳层半径、入射光子频率以及受击原子的原子序数等因素有关。一般情况下,同一原子中轨道半径愈小的壳层, σ 愈大;轨道电子结合能与入射光能量愈接近, σ 愈大,因为入射光总是激发尽可能深的能级中的电子;对于同一壳层,原子序数愈大的元素, σ 愈大。

1.3.3 弛豫现象

样品受到X射线照射后,发射光电子并在其内层轨道上产生空穴,此时体系处于不稳定的激发状态,这种激发态离子要向低能态转化,从而发生弛豫。

在光电子能谱中存在两种弛豫过程:一种是以特征X射线形式向外辐射能量的X射线荧光发射过程(辐射弛豫);另一种是在原子内部将能量转移到较外层的电子,使其克服结合能而向外发射俄歇电子的过程(非辐射弛豫)。弛豫过程可用图1-3表示。

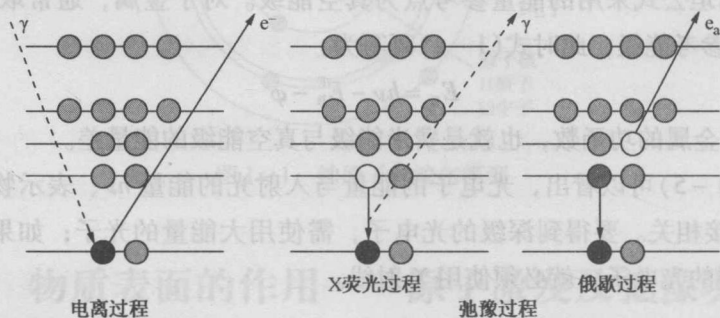
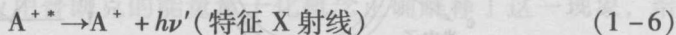
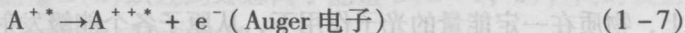


图1-3 弛豫过程示意图

(1)X 荧光过程:处于高能级上的电子向电离产生的内层电子空穴跃迁,将多余能量以光子形式放出。



(2)俄歇过程:处于高能级上的电子向电离产生的内层电子空穴跃迁,释放出的能量激发同一轨道层或更外层轨道的电子,使之电离成为自由的俄歇电子。所以,俄歇电子能量与激发源的能量和类型无关。



1.4 电子结合能及化学位移

电子结合能(E_B)代表了原子中电子(n, l, m, s)与核电荷(Z)之间的相互作用强度,可采用 XPS 分析直接实验测定,也可通过量子化学从头计算的方法进行计算。将理论计算结果与 XPS 实测结果进行比较,可更好地解释实验现象。

1.4.1 固体物质的结合能

光电离过程服从爱因斯坦关系式,其中的电子结合能表示将电子从所在能级转移到真空能级时所需的能量。对于固体样品,由于真空能级与样品表面状况有关,易发生改变,所以通常取 Fermi 能级作为参考能级。

如果样品为导体,试验中样品托和谱仪相连(均为导体)并一同接地,故在样品与谱仪之间产生一个接触电位差,其值等于样品功函数 φ_S 与谱仪功函数 φ_{SP} 之差。当达到动态平衡时,两种材料的化学势相同, Fermi 能级重合,处于同一能量水平,如图 1-4 所示。

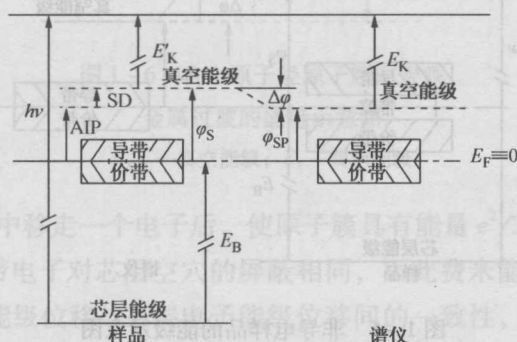


图 1-4 导电样品的能级示意图($E_F=0$)

从图 1-4 所示能量关系可以得出:

$$E_B = h\nu - E'_K - \varphi_S \quad (1-8)$$

$$E'_K + \varphi_S = E_K + \varphi_{SP} \quad (1-9)$$

$$E_B = h\nu - E_K - \varphi_{SP} \quad (1-10)$$

式中 E_B ——固体样品芯层能级的结合能, eV;

E_K ——谱仪测得的光电子动能, eV;

φ_{SP} ——谱仪功函数。

由式(1-10)可知,样品结合能与其自身的功函数 φ_s 无关。样品功函数可以分为两项,即表面项(SD)和体相项(AIP)。表面项是光电子与伸出表面外的轨道作用的表面偶极项,它不仅与材料有关,还与不同晶面有关。体相项是电子穿过固体体相时感受到的平均电势。实验中很难给出这两项对 φ_s 的各自贡献。谱仪中, $\Delta\varphi(=\varphi_s-\varphi_{sp})$ 将转变为光电子的动能被检测器接收。

谱仪的功函数主要由其材料和状态决定,对同一台谱仪基本是一个常数,与样品性质无关,可通过测定已知结合能的导电样品所得到的谱图来确定, φ_{sp} 的平均值一般为3~4 eV。

对于非导体样品,情况要相对复杂,其能级关系如图1-5所示。在非导体样品的导带与价带之间存在一个带隙,宽度约1~4 eV。样品的能带结构已知,且在禁带中无杂质能级存在时,常取带隙的一半(即带隙中央位置)作为Fermi能级。但对大多数样品而言,其能带结构是未知的,甚至带隙宽度也未知,此时若采用Fermi能级为参考,会有一定的不确定性。

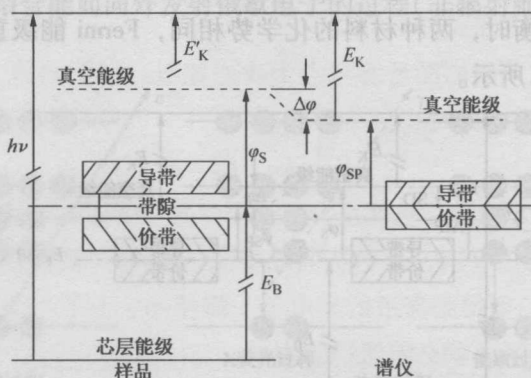


图1-5 非导电样品的能级示意图

1.4.2 金属原子簇的结合能

小金属粒子的研究涉及许多有应用价值的领域,诸如分子束外延、催化、照相术及薄膜物理等。小颗粒的电子结构与普通体相的电子结构不同,主要区别表现在两个方面,即小的金属原子配位数以及与底材之间的作用。

小的原子聚集体称为原子簇。研究在不同相互作用底材上原子簇的光发射谱,可以直接揭示表面及体相金属电子结构的差异。原则上,改变原子簇的大小可以观测到由原子到体相金属的过渡过程。原子簇介于自由原子与体相金属之

间,图1-6给出自由原子经原子簇向宏观金属过渡的能量变化。金属芯层结合能 E_B^{metal} 与金属自由原子芯层结合能 E_B^{atom} 间有如下关系:

$$E_B^{\text{metal}} = E_B^{\text{atom}} - e\phi - E_{\text{relax}} \quad (1-11)$$

式中, ϕ 、 E_{relax} 分别为功函数和弛豫能。

随原子簇尺寸的减小,价带谱相对于体相变窄,芯层谱带变宽,芯层结合能提高。价带谱变窄,可归结为配位数的降低,而芯层谱带变宽则与小尺寸原子簇具有大的内在线宽有关。

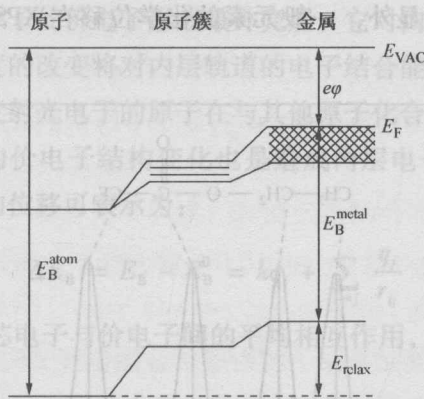


图1-6 自由原子经原子簇向宏观金属过渡的能量示意图

E_{VAC} —真空能级; E_F —费米能级

光电离从导带中移走一个电子后,使原子簇具有能量 $e^2/2R$ (R 为金属离子半径),此能量与导带电子对芯层空穴的屏蔽相同,因此费米能级相对体相金属提高了 $e^2/2R$ 。费米能级位移与芯层电子能级位移间的一致性,说明两者的渊源都是来自终态原子簇荷电。终态效应(即自由原子或原子簇光电离后的荷电)随原子簇的增长,重要性趋于下降;直至成长为体相金属时,终态呈电中性。

1.4.3 化学位移及其计算模型

原子因所处化学环境不同而引起的内层电子结合能变化,在谱图上表现为谱峰的位移,这种现象即为化学位移。常取自由原子为比较的基点,那么轨道 nl 上(n , l 分别为主量子数和角量子数)电子的化学位移可表示为自由原子与其处于某一分子中的能量(结合能)之差。

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。例如,当 Be 被氧化为 BeO 时,Be 1s 结合能向高能方向移动 2.9 eV; BeF₂ 和 BeO 中的 Be 具有相同的化学价态,但由于 F 的电负性高于 O 的电负性,所以,在 BeF₂ 中 Be 具有更高的氧化态,结合能继续向高能方向移动。图 1-7 给出的是三氟乙酸乙酯中 C 1s 的 XPS 谱线,由于分子中各元素的电负性不同(F>O>C>H),四个 C 原子处于不同的化学环境,故而在 XPS 谱线上出现了四个位移量不同的 C 1s 峰,谱峰位置与结构式中 C 原子有逐一对应关系。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,一般元素的化学位移在 XPS 谱图上均有可分辨的谱峰。

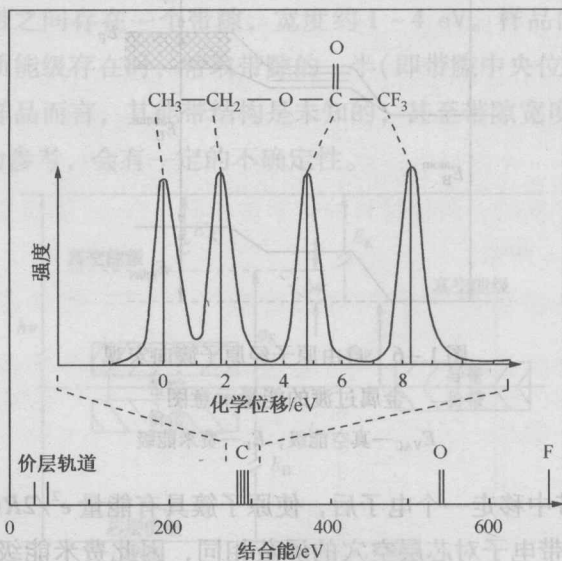


图 1-7 三氟乙酸乙酯中 C 1s 的 XPS 谱

化学位移的计算主要采用以下模型:

(1) 原子势能模型 (Atom Potential Model)

根据原子势能模型:

$$E_B = V_n + V_v \quad (1-12)$$

式中: 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。原子氧化后, 价轨道留下空穴, 排斥势绝对值减小, 核势的影响上升, 使内壳层向核紧缩, 电子结合能增加; 反之, 原子还原后, 价轨道上增加新的价电子, 故排斥势绝对值增加, 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

合能降低。

所以,氧化与还原作用对内层电子结合能的影响规律为:

- ①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;
- ②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;
- ③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。

(2)电荷势能模型(Charge Potential Model) 电荷势能模型最早由 Siegbahn 和 Fadly 所提出,该模型假定分子中的原子可用一个空心的非重叠的静电球壳包围一个中心核来近似,原子的价电子形成最外壳层,它对内层轨道上的电子起屏蔽作用。价壳层电荷密度的改变将对内层轨道的电子结合能产生一定影响。电荷密度改变的主要原因是发射光电子的原子在与其他原子化合成键时发生了价电子转移,而与其成键原子的价电子结构变化也是造成内层电子结合能位移的一个因素。内层电子结合能的位移可表示为:

$$\Delta E_B = E_B - E_B^0 = kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (1-13)$$

式中 k ——原子 i 的芯电子与价电子间的平均相互作用, k 为常数,数值由实验确定;

q_i ——分子 M 中原子 i 的价壳层电荷;

q_j ——与原子 i 成键的其他原子上的价电荷;

r_{ij} ——其他成键原子和 i 原子间的平均距离。

根据式(1-13),状态1和状态2之间的化学位移可表示为:

$$\begin{aligned} \Delta E_B &= k[q_i(2) - q_i(1)] + V_i(2) - V_i(1) \\ \Delta E_B &= k\Delta q_i + \Delta V_i \end{aligned} \quad (1-14)$$

式中 Δq_i —— i 原子的价壳层电荷变化(相对于自由原子);

ΔV_i ——周围其他原子中的势能变化。

V_i ——分子 M 中除原子 i 以外其他原子的价电子在 i 原子处所形成的电荷势,亦即原子间有效作用势。

原子间有效作用势 V_i 可按点电荷处理, q_i 可用 Pauling 半经验方法求得,即:

$$q_i = Q_i + \sum nI \quad (1-15)$$

式中: Q_i 为原子 i 上的形式电荷,其定义为化学键上所有共享电子在原子间均等分配时原子 i 上的净电荷,其值可正可负,与化合物的共振结构形式有关;原子 i 失去电子时, $Q_i > 0$; 原子 i 得到电子时, $Q_i < 0$; 纯共价键时, $Q_i = 0$ 。