

二己二硫醚多层膜局域结构的近边 x 射线 吸收精细结构研究*

吴太权¹⁾²⁾ 唐景昌¹⁾ 朱 萍¹⁾ 李海洋¹⁾

1) 浙江大学物理系 杭州 310027)

2) 浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

(2005 年 3 月 15 日收到, 2005 年 6 月 27 日收到修改稿)

利用多重散射团簇(MSC)方法计算了二己二硫醚 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{S}_2$ 单分子和多分子硫原子近边 x 射线吸收精细结构(NEXAFS)谱,给出了二己二硫醚多层膜的局域结构模型. MSC 研究显示多层膜中二己二硫醚分子作平行有序排列,彼此相距 0.47 nm,其横截面呈规则的正方形. 利用离散变分 X_α 方法计算了二己二硫醚单分子和多分子的电子结构,验证了 MSC 的计算结果,并阐明了 NEXAFS 谱中各峰的物理起源. 对多层膜中分子之间的相互作用进行了讨论,发现多层膜的局域结构有分子自组装的特性.

关键词:二己二硫醚 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{S}_2$ 多层膜,近边 x 射线吸收精细结构,多重散射团簇方法,离散变分 X_α 方法

PACC: 7115T, 7870D

1. 引 言

近年来,有机分子的凝聚及其在贵金属表面吸附生成分子自组装单层膜引起了众多研究者的兴趣^[1-3]. 分子自组装是指分子与分子在一定条件下,依赖非共价键自发连接成稳定的分子聚合体的过程. 分子自发地通过无数非共价键的弱相互作用力的协同作用是发生自组装的关键,这里的弱相互作用力主要指的是氢键和范德瓦耳斯力,正是由于这些弱相互作用力维持了自组装体系的结构稳定性和完整性. 分子自组装是当前凝聚态结构研究的活跃课题. Kondoh 等^[4]测量了二己二硫醚多层膜 S 1s 的近边 x 射线吸收精细结构(NEXAFS)谱,但是他们没有给出这个系统的结构模型,也没有对谱中的弱结构进行理论分析,因此二己二硫醚 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{S}_2$ 多层膜局域结构有待理论分析.

凝聚态物质的 NEXAFS 谱被称作为“指纹分析”^[5],但是仅仅从实验谱线并不能获得全部的结构信息,这些信息的获取依赖于对实验 NEXAFS 谱做理论计算及比较分析. 多重散射团簇(MSC)方法就

是一种有效的 NEXAFS 分析方法^[6,7]. 本文完成了二己二硫醚单分子和多分子 S 1s NEXAFS 谱的计算,研究发现二己二硫醚多层膜具有分子自组装的结构特征,MSC 计算求得局域结构模型和相应的结构参数,同时还利用离散变分 $X_\alpha(\text{DV}-X_\alpha)$ 方法研究了二己二硫醚单分子和多分子团簇的电子结构,揭示了多层膜 NEXAFS 谱峰的物理起源,确证了 MSC 计算的正确性.

2. MSC 方法

在 NEXAFS 过程中, x 射线激发样品中原子的芯态电子(如 1s)被激发的电子摆脱吸收中心原子的束缚,成为局域在固体中运动的中间光电子,它们受到周围原子的多次散射而暂时处于各个激发态上(如 π^* , σ^* 等空态和形状共振态),最后退激发同时发射 Auger 电子或荧光. 在研究 Auger 电子发射的情况下,实验中用 Auger 电子强度来表示 x 射线被样品吸收的概率. 由于 Auger 电子的发射概率正比于中间光电子的激发概率,因此可利用固体表面光电子衍射的多重散射理论来计算中间光电子的激发

* 国家自然科学基金(10274068, 10374080)资助的课题.

概率,并以此来描述 NEXAFS 谱,这就是 MSC 理论方法的基本假定^[6,7].

由以上所述可知, MSC 方法研究 NEXAFS 的出发点是计算系统受 x 射线激发后发射的中间光电子的总波函数. 唐景昌等^[6]根据光与物质相互作用的基本原理,利用体系的 Green 函数 $G(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 在形式上写出位于 \mathbf{R} 处的中间光电子波函数 $\Phi(\mathbf{R})$,

$$\Phi(\mathbf{R}) = \int \alpha(\mathbf{R}, \mathbf{r}) H_{\text{INT}} \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

$$H_{\text{INT}} = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P},$$

式中, $\varphi_i(\mathbf{r})$ 是所研究系统的初态,相互作用中 \mathbf{A} 为 x 射线的矢势, \mathbf{P} 为电子动量算符, $H_{\text{INT}} \varphi_i(\mathbf{r})$ 表示激发出的中间光电子,体系的总 Green 函数 $G(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 表示光电子从固体中位置 \mathbf{r} 经受多重散射并最终传播到 \mathbf{R} 处. 文献 6 利用 Green 函数技巧求解 (1) 式,求得在 \mathbf{R} 处的中间光电子概率,

$$\alpha(\mathbf{R}) = \alpha |\Phi(\mathbf{R})|^2, \quad (2)$$

式中 α 是比例系数. 利用 (2) 式对空间方向求积可得中间光电子激发总截面,

$$\sigma = \int \alpha(\mathbf{R}) d\Omega. \quad (3)$$

定义调制函数

$$\chi(k) = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}, \quad (4)$$

式中 σ_0 称为 NEXAFS 谱的底,表示未经多重散射的光电子波的贡献. 通常 $\chi(k)$ 可与实验 NEXAFS 谱进行比较. 唐景昌研究组编制了 MSC-NEXAFS 程序,上述理论方法在许多分子吸附系统中得到成功的应用^[8-13].

为了揭示和 NEXAFS 谱峰相对应的团簇的最低未占据分子轨道 (LUMO) 的性质并与 MSC 计算结果相比较,对于同一个系统,我们引入 DV- $X\alpha$ 方法^[14,15]. 在解 Hartree-Fock-Slater 方程中,引入交换关联势能的统计近似,这个方法能在耗时少的同时提供复杂系统的精确电子结构^[16]. DV- $X\alpha$ 是一种研

究团簇电子结构的成熟方法,有商用计算程序可以直接使用. 利用 DV- $X\alpha$ 方法,我们可以计算团簇的波函数和相对应的分子轨道,有效地分析跃迁机理和判断 NEXAFS 谱峰的物理起源, DV- $X\alpha$ 计算可确认 MSC 计算结果的正确性.

3. 结果和讨论

3.1. 二己二硫醚多层膜 S 1s NEXAFS 谱的特点

Kondoh 等^[4]测量了二己二硫醚多层膜 S 1s NEXAFS 谱. 实验谱有两个特点 (1) 低能区存在两个明显的峰,由文献 17 可知,1 峰 (2470.8 eV) 对应于分子中两个硫原子之间的 σ 共振,而 2 峰 (2472.5 eV) 对应于分子中硫原子和邻近的碳原子之间的 σ 共振. 高能区可区分两组很宽的弱结构,其中弱结构 w 位于 2477 eV 附近;另一组弱结构 s 位于 2487 eV 附近,是形状共振的连续谱. (2) NEXAFS 谱与 x 射线的偏振方向无关,因为文献 4 中 x 射线掠入射和垂直入射的 NEXAFS 实验谱一样. 这意味着多层膜是长程无序的,膜中二己二硫醚分子可以处于各种可能方向,但这不排除存在短程有序的可能性. 文献 4 对弱结构 w 和 s 未指明其物理起源,而这正是我们构造二己二硫醚多层膜结构模型的重要依据.

3.2. 单个二己二硫醚分子的 MSC 和 DV- $X\alpha$ 计算

二己二硫醚分子具有线性对称结构的形式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SS}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (见图 1),其结构参数为:两个硫原子的间距 L_{SS} 为 0.21 nm;硫与相邻碳原子的间距 L_{SC} 为 0.20 nm;碳与相邻碳原子的间距为 0.153 nm;碳与相邻的氢原子的间距为 0.11 nm; C—S—S, C—C—S, C—C—C, S—C—H, C—C—H 和 H—C—H 的键角都为 110° . 分子中两个硫原子是完全对称的,因此只需计算其中任何一个 S 1s 吸收谱. 改变分子中 L_{SS} 和 L_{SC} 键长进行 MSC 计算,结

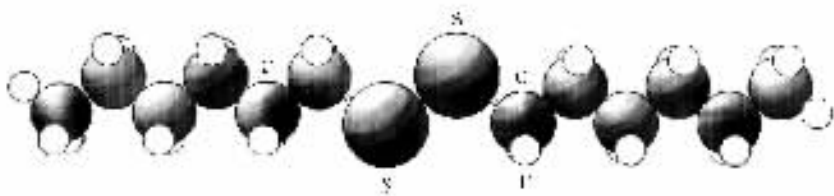


图 1 二己二硫醚分子示意图

果如图 2 所示,图中的实验谱已扣除本底. 图 2(a) 为随 L_{SS} 变化的计算谱,计算中 L_{SS} 从 0.19 nm 增大

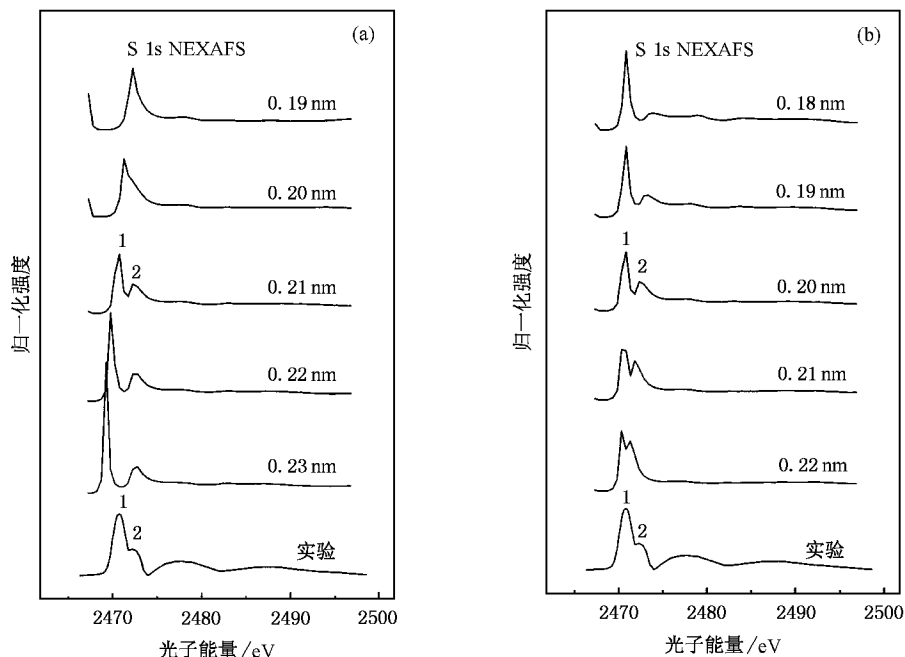


图 2 单个二己二硫醚分子计算谱和多层膜实验谱的比较 (a) L_{SS} 从 0.19 nm 增大到 0.23 nm, (b) L_{SC} 从 0.18 nm 增大到 0.22 nm

到 0.23 nm 而将 L_{SC} 固定. 由于 1 峰和 2 峰都只与分子的 σ^* 空能级有关,分子形成多层膜对这两个峰的形状和位置影响很小,因此可将单分子的计算谱与多层膜的实验谱相比较. 我们发现图 2(a) 中 2 峰固定,1 峰向低能区移动. 这说明 1 峰与光电子在两个硫原子间的共振散射有关,由此可判断 1 峰是 σ_{SS} 共振峰. 同理,我们固定 L_{SS} 而改变 L_{SC} (从 0.18 nm 增大到 0.22 nm),计算结果绘于图 2(b). 分析这些谱线,我们发现 1 峰固定,2 峰向低能

的碳原子间的共振散射有关,即 2 峰是 σ_{SC} 共振峰. 这个结论与文献[17]一致. 当 L_{SS} 和 L_{SC} 分别为 0.21 和 0.20 nm 时,不考虑弱结构的情况下计算谱与实验谱符合. 至于弱结构问题,留待后面讨论.

为了证实以上 MSC 的计算结果,根据图 1 的分子示意图,我们运用 DV- $X\alpha$ 来计算它的分子轨道. 表 1 中列出了含有较大的 $(3p)$ 成分 (大于 1%) 的 LUMO 能级,其中 C 为硫邻近的碳原子, C_1 为其他的碳原子,H 为氢原子. 我们从两个方向给出了相关

表 1 DV- $X\alpha$ 方法计算的单二己二硫醚分子 LUMO 能级和分子轨道组分

能级/eV	轨道的主要成分	分子轨道	对应共振峰
0.00	$(3p) 0.94, (3d) 0.04, (1s) 0.02$	HOMO	
3.06	$(3s) 0.07, (3p) 0.32, (3d) 0.18, (2s) 0.06, (2p) 0.31, C_1(2s) 0.01, C_1(2p) 0.04, (1s) 0.01$	LUMO 1	1 峰(σ_{SS})
3.88	$(3s) 0.01, (3p) 0.66, (3d) 0.25, (2s) 0.01, (2p) 0.06, (1s) 0.01$	LUMO 2	1 峰(σ_{SS})
4.97	$(3s) 0.02, (3p) 0.45, (3d) 0.19, (2s) 0.05, (2p) 0.27, C_1(2p) 0.01, (1s) 0.01$	LUMO 3	2 峰(σ_{SC})

能级所对应的轨道示意图(见图3). 图3中 LUMO 1 和 LUMO 2 都表现为两个硫原子之间的 σ 键相互作用, 即 1 峰对应于 S $1s$ 跃迁到 LUMO 1 和 LUMO 2, 而 LUMO 3 为 S 和邻近的 C 的 σ 键相互作用, 它们

沿着 S-C 主轴旋转对称, 即 2 峰对应于 S $1s$ 跃迁到 LUMO 3. 根据表 1 中的能级, 计算可得 1 峰和 2 峰的能量间隔为 1.50 eV. 这个结果与实验谱中的结果(1.7 eV)符合.

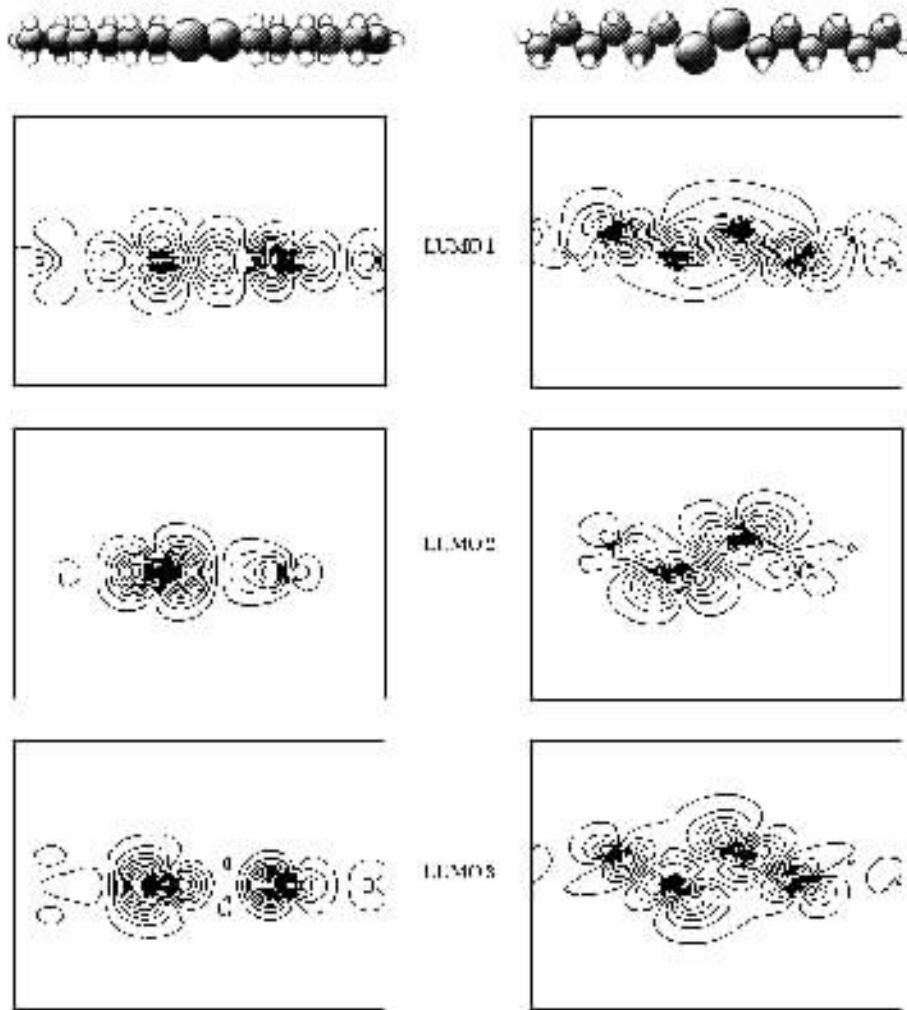


图3 二己二硫醚单分子在两个方向的 LUMO 示意图

3.3. 二己二硫醚多层膜中的分子排列

由于二己二硫醚为直线长链分子, 纵向约 1.93 nm, 横向仅为 0.18 和 0.24 nm, 因此可以把单分子看成为一个长圆柱体. 二己二硫醚分子多层膜就是由许多这样的长圆柱体构成, 其最可能的两个模型如图 4 所示. 模型 1 的截面为多个正方形, 类似于 (100) 面. 而模型 2 的横截面为正六边形, 类似于 (111) 面. 下面我们用 MSC 方法分别计算这两个模型的 S $1s$ NEXAFS 谱. 令相邻分子间距为 l , 计算中 l 从 0.35 nm 增大到 0.55 nm, 步长为 0.05 nm.

模型 1 的计算结果如图 5(a) 所示. 由于相邻分子之间距离大, 分子作用力很弱, 对中间光电子的影响主要在 NEXAFS 谱中的弱结构上体现出来. 当 l 为 0.35 nm 时, 计算谱中除了存在 1 峰和 2 峰外, 在 2 峰的右侧还出现了一个强度与其相仿的 3 峰, 高能区可区分弱结构 w 和 s . 随着 l 的增大, 3 峰逐渐减弱. 当 l 为 0.45 nm 时, 3 峰已很弱, 这时出现了明显的弱结构 w . 而当 l 为 0.50 nm 时, 3 峰消失, 且弱结构 w 向低能区移动. 为了详细地分析 3 峰和弱结构 w 的变化, 在 0.45—0.50 nm 之间步长减小到 0.01 nm 以提高计算精度. 计算结果绘于图 5

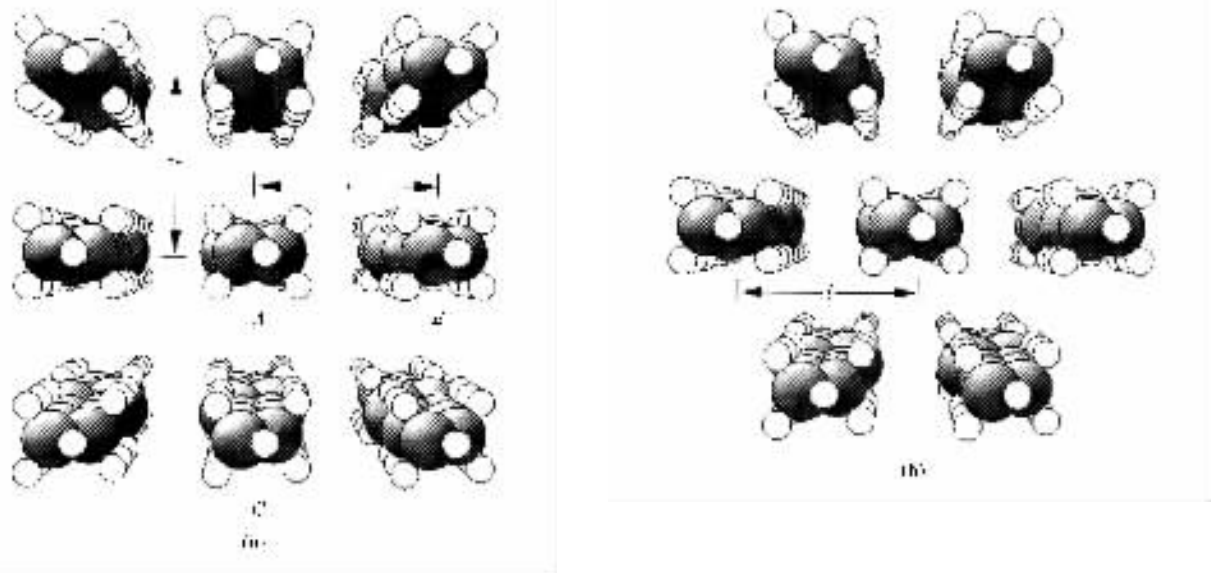


图 4 二己二硫醚分子多层膜的两个模型 (a)模型 1 (b)模型 2. 相邻分子间距为 l

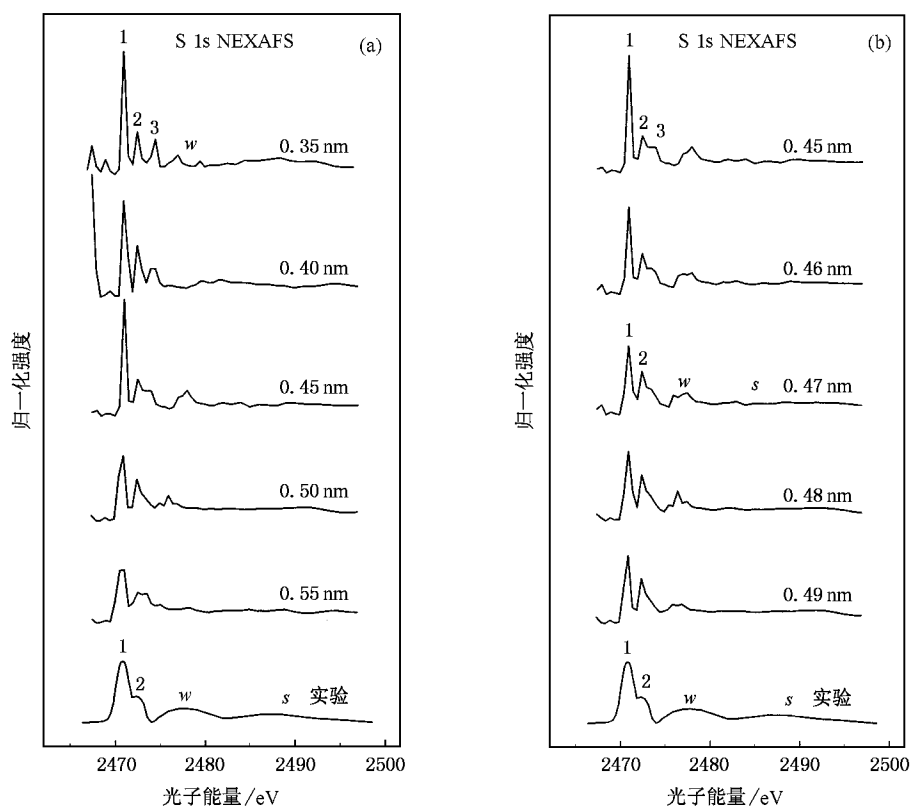


图 5 模型 1 中二己二硫醚分子多层膜计算谱和多层膜实验谱的比较 (a) l 从 0.35 nm 增大到 0.55 nm, 步长为 0.05 nm, (b) l 从 0.45 nm 增大到 0.49 nm, 步长为 0.01 nm

(b). 比较这 5 条曲线, 随着 l 增大, 1 峰减弱, 3 峰逐渐消失, 弱结构 w 向低能区移动. 我们发现 l 为 0.47 nm 的计算谱和实验谱符合, 这显示了模型 1 的合理性.

模型 2 的计算结果如图 6 所示. 当 $l = 0.35$ nm 时, 计算谱中 1 峰的左边出现边前结构, 2 峰的右边出现一个较强的 3 峰, 高能区可区分较明显的弱结构 w 和 s . 随着 l 的增大, 边前结构和 3 峰逐渐减

弱,且弱结构 w 向低能区移动. 当 l 为 0.47 nm 时, 3 峰和弱结构 w 都明显减弱. 而当 l 为 0.50 nm 时, 3 峰已经消失, 但弱结构 w 强度越来越小. 这条计算谱与实验谱较符合. 比较图 5 中 l 为 0.47 nm 的计算谱和图 6 中 l 为 0.50 nm 的计算谱, 我们发现前者与实验谱更符合, 即模型 1 的计算结果比模型 2 与实验谱更符合. 因此我们认为模型 1 比模型 2 更合理.

3.4. 二己二硫醚多分子的 DV- $X\alpha$ 计算

选取图 4 模型 1 标出的 A, B, C 三个分子构造一个团簇, 运用 DV- $X\alpha$ 来计算它的分子轨道, 此时相邻分子间距为 0.47 nm. DV- $X\alpha$ 的计算结果见表 2 其中列出了含有较大的 S(3p) 成分的 LUMO 能级. 表 2 中 S 代表中心硫原子, C 为与 S 邻近的碳原子, S_1 为其他硫原子, C_1 为其他碳原子, H 为氢原子. 相关能级所对应的轨道示意图如图 7 所示. LUMO 1 是分子内硫-硫之间 p-d 相互作用和硫-碳之间 s-p 相互作用的杂化轨道, 它是 σ^* 空轨道; LUMO 2 主要表现为分子内硫-硫之间 p-d 相互作用, 混有少量硫-碳之间 s-p 相互作用, 它也是 σ^* 空轨道. LUMO 1 和 LUMO 2 合起来对应 NEXAFS 谱中的 1 峰. LUMO 3 主要表现为分子内硫-碳之间 p-p 相互作用, 同时也包含少量相邻分子之间硫-硫的相互作用, 也是 σ^* 空轨道, 它对应 2 峰. LUMO 4 表现为分子内硫-硫和硫-碳之间的杂化, 它对应弱结构 w . LUMO 5 和 LUMO 6 都表现为两个分子之间的相互作用, 它们对自组装有大的贡献. 它们合起来对应很宽的弱结构 s . 由图 6 的 6 个轨道示意图可以看出, 中心二己二硫醚分子和其他分子之间重叠很少, 即不同分子之间只存在很弱的相互作用, 它们依靠

诸多电多极矩提供的弱范德瓦耳斯力相互组装在一起.

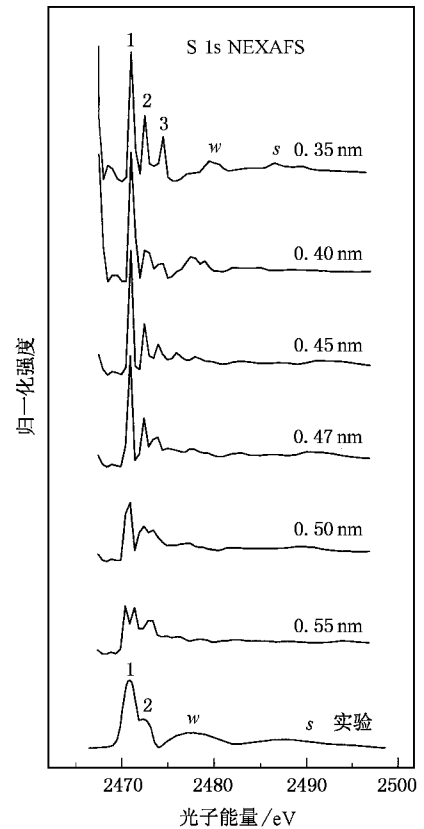


图 6 模型 2 中二己二硫醚分子多层膜计算谱和多层膜实验谱的比较 l 从 0.35 nm 增大到 0.55 nm

由表 2 计算得到 1 峰和 2 峰的能量间隔约为 1.6 eV, 该结果与实验谱的结果(1.7 eV)符合. 把图 7 的 LUMO 能级和图 5 中相邻分子间距为 0.47 nm 的计算谱对应起来, 由表 2 计算出 1 峰和弱结构 w , s 的能量间隔(分别为 6.0 和 17.7 eV)与实验谱符合.

表 2 DV- $X\alpha$ 方法计算的多分子 LUMO 能级和分子轨道组分

能级/eV	轨道的主要成分	分子轨道	对应共振峰
0.00	$S_1(3p)0.93, S_1(3d)0.05, H(1s)0.02$	HOMO	
2.16	$S(3s)0.07, S(3p)0.34, S(3d)0.17, C(2p)0.30$	LUMO 1	1 峰(σ_{SS})
3.06	$S(3p)0.64, S(3d)0.25, C(2p)0.06$	LUMO 2	1 峰(σ_{SS})
4.13	$S(3p)0.41, S(3d)0.17, C(2p)0.24$	LUMO 3	2 峰(σ_{SC})
8.76	$S(3p)0.03, S(3d)0.46, C(2p)0.18, C_1(2p)0.11, H(1s)0.18$	LUMO 4	w
13.68	$S(3p)0.04, S(3d)0.58, C(2p)0.12, H(1s)0.06$	LUMO 5	s
19.89	$S(3p)0.16, S(3d)0.66, S_1(3d)0.08$	LUMO 6	s

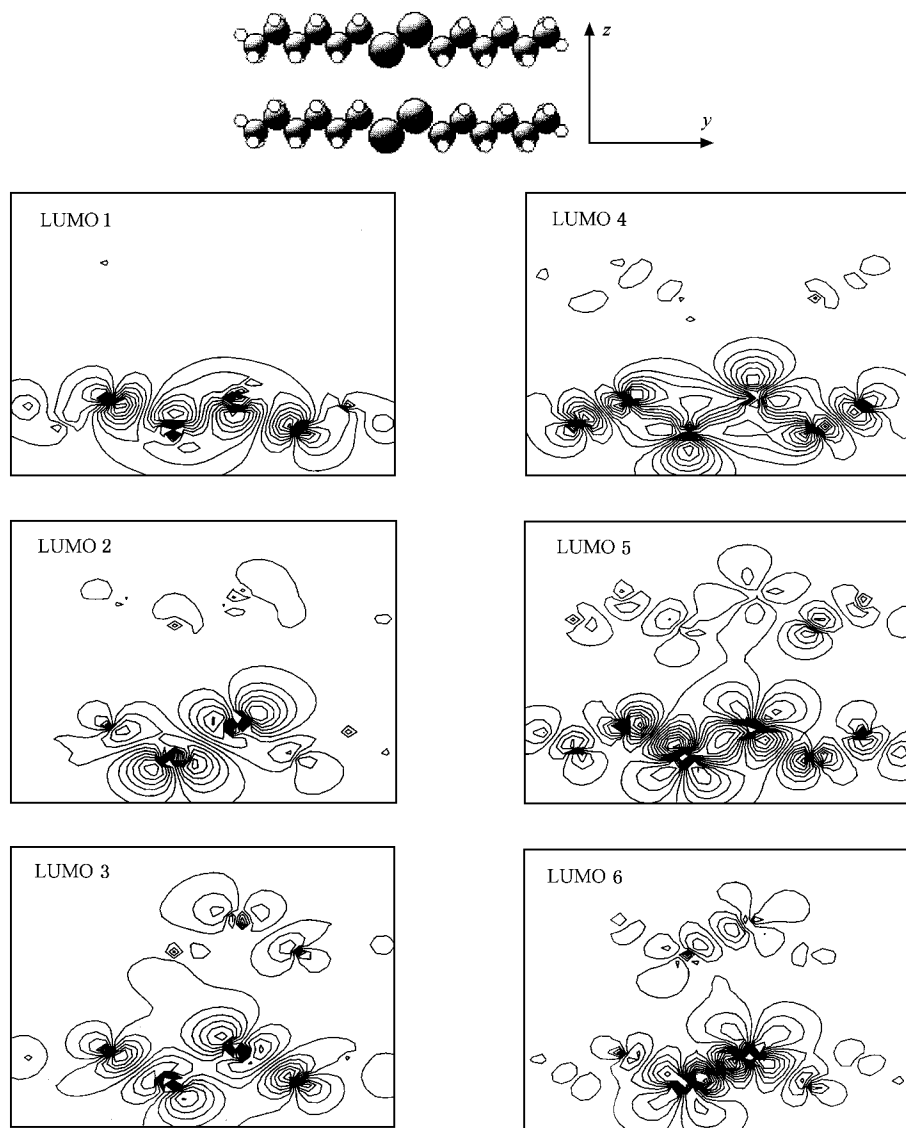


图 7 二己二硫醚分子多层膜在 yz 平面的 LUMO 示意图

4. 结 论

对于二己二硫醚多层膜,我们构造了一个多层膜局域结构的模型,并进行了一系列的 $S\ 1s$ NEXAFS 谱计算,确定了局域结构的相关参数.其结构特征为:多个二己二硫醚分子有序排列,其截面为正方

形,如同(100)面.相邻分子间距为 $0.47\ \text{nm}$,只存在弱范德瓦耳斯力.许多如上所述的结构单元无序排列组成总的多层膜.对单个二己二硫醚分子和二己二硫醚多层膜模型进行了 DV- $X\alpha$ 计算,获得了空态电子结构,阐明了多层膜的 $S\ 1s$ NEXAFS 谱中主峰和弱结构的物理起源,验证了 MSC 计算的结果.

[1] Ulman A 1996 *Chem. Rev.* **96** 1533

[2] Zharnikov M, Neuber M 2000 *Surf. Sci.* **464** 8

[3] Frey S, Stadler V, Heister K *et al* 2001 *Langmuir* **17** 2408

[4] Kondoh H, Tsukabayashi H, Yokoyama T *et al* 2001 *Surf. Sci.* **489** 20

[5] Stöhr J 1992 *NEXAFS Spectroscopy* (Vol 25) Gomer R ed (Berlin: Springer) p363

[6] Tang J C, Fu S B, Ji H *et al* 1992 *Sci. China A* **35** 965

[7] Tang J C, Feng X S, Shen J F *et al* 1991 *Phys. Rev. B* **44** 13018

[8] Cao S, Tang J C, Zhu P *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 45403

- [9] Cao S , Tang J C , Wang L *et al* 2002 *Surf. Sci.* **505** 289
- [10] Cao S , Tang J C , Wang L *et al* 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 3099
- [11] Wu T Q , Tang J C , Shen S L *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **8** 1586
- [12] Zhu P , Tang J C , He J P 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1633 (in Chinese) [朱 萍、唐景昌、何江平 2000 物理学报 **49** 1633]
- [13] Cao S , Tang J C , Wang L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1756 (in Chinese) [曹 松、唐景昌、汪 雷等 2001 物理学报 **50** 1756]
- [14] Averill F W , Ellis D E 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 6412
- [15] Adachi H , Tsukada M , Satoko C 1978 *J. Phys. Soc. Japan* **45** 875
- [16] Song B , Nakamatsu H , Sekine R *et al* 1998 *J. Phys. : Condens. Matter* **10** 9443
- [17] Chauvistre R , Hormes J , Hartmann E *et al* 1997 *Chem. Phys.* **223** 293

Near edge x-ray absorption fine structure studies of local structure of dihexyldisulfide multilayer^{*}

Wu Tai-Quan^{1,2)} Tang Jing-Chang¹⁾ Zhu Ping¹⁾ Li Hai-Yang¹⁾

¹⁾ Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

²⁾ State Key Laboratory for Silicon Material Science , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

(Received 15 March 2005 ; revised manuscript received 27 June 2005)

Abstract

The multiple-scattering cluster (MSC) method is employed to calculate the S 1s near edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS) of single dihexyldisulfide molecule and dihexyldisulfide multilayer. The local structure model of the dihexyldisulfide multilayer is proposed. The MSC calculation shows that the neighboring dihexyldisulfide molecules are parallelly arranged in an ordered square cross section with side of 0.47 nm. The discrete variational $X\alpha$ method is employed to calculate the electronic structure of the single molecule and multilayer , which confirms the MSC results , and reveals the physical origin of all the features in the S 1s NEXAFS spectrum. The analysis of the interaction between the dihexyldisulfide molecules shows that the local structure of the multilayer has the property of self-assembly.

Keywords : dihexyldisulfide [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{S}$] multilayer , near edge x-ray absorption fine structure , multiple-scattering cluster method , discrete variational $X\alpha$ method

PACC : 7115T , 7870D