

偶氮苯衍生物自组装单分子膜中的分子取向

张浩力^a 张 锦^a 李海英^c 刘忠范^b 力虎林^{a*}

(^a 兰州大学化学系 兰州 730000)

(^b 北京大学化学与分子工程学院智能材料研究中心 北京 100871)

(^c 抚顺石油学院石化系 抚顺 113001)

摘要 利用反射红外光谱研究了金表面一系列具有不同碳链长度的偶氮苯巯基衍生物的自组装单分子膜. 通过对比各向同性样品的透射谱和单分子膜的反射谱中各个吸收峰强度, 定量地研究了分子中各部分的取向与分子结构的关系. 我们分别提出了烷基链和偶氮基团取向计算的方法, 利用该方法成功地求得了分子中各部分在膜中的倾角. 结果显示, 当分子中烷基链长度增大时, 碳链和偶氮苯基团相对于法线的倾斜逐渐加剧. 这种倾角的变化归因于分子中碳链间范德华引力增大时, 引起分子逐渐倾斜以达到最佳的范德华接触. 同时研究发现, 烷基链和偶氮基团受碳链长度变化的影响并不相同. 当分子中亚甲基数目增多时, 烷基链的倾角迅速增大而偶氮苯倾角的增大则相对缓慢, 这反映了它们在空间需求和本身刚性上的不同.

关键词 自组装单分子膜, 反射红外光谱, 偶氮苯衍生物, 分子取向

近年来自组装单分子膜(self-assembled monolayers, SAMs)成为界面科学、材料科学等领域的研究热点. SAMs 是利用分子中的各种活性官能团(如 SH, S-S, COOH 等), 以化学键的形式与相应的基底(如 Au, Ag, Cu, Pt, Si 等)相互作用, 从而自发地形成单分子膜. SAMs 是一种高度致密、二维有序的有机体超薄膜体系, 并且具有结构稳定、制备简便等优越性, 在润滑、吸附、防腐、电化学及微电子工业等领域中显示出广阔的应用前景^[1-4]. 金表面无自然氧化膜、稳定性好, 而且与硫醇、二硫化物及硫醚等形成的自组装体系具有良好的稳定性, 因而以金-硫体系为基础的 SAMs 往往成为研究的首选体系^[5]. 由于结构的特殊性, 偶氮苯具有光、电双重活性, 在非线性光学材料、光电开关及信息存储^[6]等领域有广泛的应用前景. 将其引入组装分子中, 并深入研究其在有序体系中的光电化学性质, 无疑对功能化表面设计及开发具有光电信息存储性能的新型记录材料有着极为重要的意义^[7-9].

SAMs 的结构取决于多种分子间相互作用的结果, 例如活性基团与基底的作用、成膜分子间的相互作用以及分子与溶液间的相互作用等. 以长链硫醇在金表面的 SAMs 为例, 通常链长大于 10 个亚甲基的硫醇形成二维结晶状的致密结构, 其中硫原子以 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 的形式与金的晶格匹配, 而烷基链则以倾斜约 30° 的形式达到最佳的范德华接触^[10]. 当分子中具有其它的取代基团时, 情况将会更加复杂, 分子的取向取决于膜中各种相互作用竞争的结果. 可见, SAMs 提供了一种研究分子间相互作用的良好模型. 系统地理解各种官能团对膜结构的贡献, 探讨超薄膜中的各种分子相互作用对分子微观取向的影响, 设计和制备各种功能化有机膜具

* 男, 62 岁, 教授

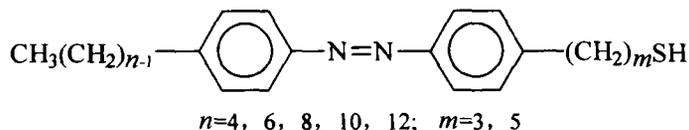
收稿日期: 1998-10-14, 修回日期: 1998-12-02, 国家自然科学基金(29773018)资助项目

有重要的理论和实际意义.在该领域,我们已开展了大量系统的研究^[11~13].最近,我们报道了十种含有偶氮苯结构的硫醇衍生物的合成,及这些化合物在金表面 SAMs 结构的初步考察^[14].本文将详细应用反射红外光谱技术,定量地研究这一系列 SAMs 中分子结构是如何决定分子取向的.

1 实验部分

1.1 试剂

实验中所用试剂均为分析纯,水为超纯水($> 10^{17} \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).SAMs 材料 $n - \text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{Azo} - \text{O}(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12$; $m = 3, 5$, 简称 $\text{C}_n\text{AC}_m\text{SH}$) 的结构如下:



图式 1 本文所研究的偶氮苯衍生物

1.2 SAMs 的制备

金基底是在覆盖有 15nm 铬的玻璃基片上真空蒸镀 150nm 的金(99.99%)制成.使用前将制好的金基底在 Piranha 溶液[$V(\text{H}_2\text{SO}_4): V(\text{H}_2\text{O}_2) = 7:3$]中浸泡(90℃)3~5min 后,依次用超纯水、乙醇淋洗,立刻浸入浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 组装材料的乙醇溶液中.室温条件下自组装 24h 后将样品取出,在乙醇中超声处理 3min 以除去表面的物理吸附层,然后用高纯氮吹干表面溶剂.

1.3 反射红外光谱的测定

掠角反射红外光谱是在 Perkin Elmer System - 2000 FTIR 光谱仪上测得,该仪器装有液氮冷却的 MCT 检测器,系统分辨率为 4cm^{-1} .采用 p 偏振光,入射角为 86° ,空白金片扫描 1000 次为背景,高纯氮气吹扫以消除空气中水蒸汽的影响,通常样品扫描 1000 次以达到足够的信噪比.所得反射红外光谱具有良好的重现性,多次测量无明显变化.

2 计算方法

2.1 基本原理

我们知道,在常规的红外透射光谱中信号强度正比于振动偶极矩 μ 的平方,见式(1).而在反射红外光谱的测试中,当红外光以 86° 的入射角(接近掠角)照射到金基底上时,金表面由入射光引起的电场方向是垂直于金基底的.正是由于这种电场的各向异性决定了掠角反射红外光谱的选律,即只有振动偶极矩在法线上的分量引起反射谱中的吸收.吸收峰的强度可以用式(2)表示.

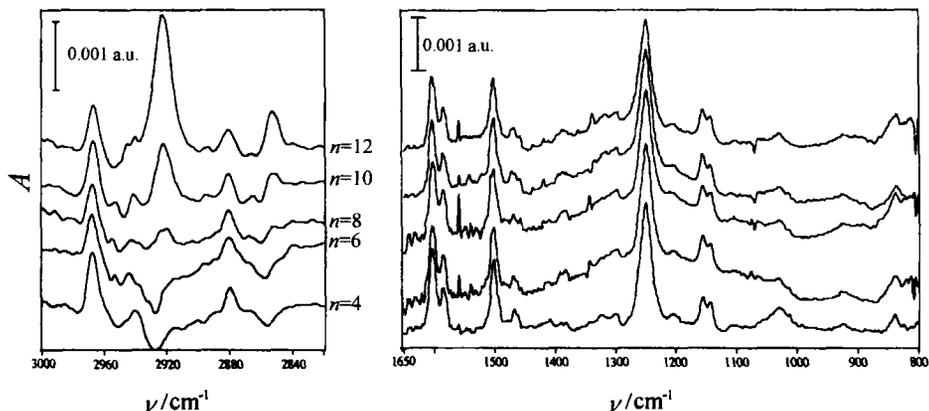
$$I_T \propto |E \cdot \mu|^2 \quad (1)$$

$$I_R \propto |E \cdot \mu_z|^2 \quad (2)$$

式(1,2)中 I_T 为透射谱中的信号强度, E 表示由红外光产生的电矢量, μ 为对应的振动偶极矩的大小, I_R 为反射谱中的吸收强度, μ_z 为对应振动偶极矩在垂直于基底方向(法线方向)的分量. 如果金属表面的有机分子具有特定的取向, 则其反射谱与各向同性样品的透射谱将有显著的区别. 图 1 和图 2 分别为 C_nAC_3SH SAMs 和 C_nAC_3SH SAMs 的掠角反射红外光谱图. 为便于对照, 图 3 给出了 $C_{12}AC_3SH$ 分散于溴化钾压片中的透射谱图, 谱峰的归属见表 1. 可以看到, C_nAC_mSH SAMs 的 RA-IR 谱中各吸收峰的相对强度与分散在溴化钾压片中的各向同性样品的透射谱有显著的区别. 根据前面的介绍, 这种区别表明金表面的有机膜是各向异性的, 即分子在膜中具有特定的排列取向.

表 1 透射和反射红外光谱归属

峰位 (cm^{-1})		振动模式	振动偶极矩的方向
KBr	SAMs		
2966	2967	CH_3 面内反对称伸缩	垂直 $C-CH_3$ 键, 骨架面内
2956	—	CH_3 面外反对称伸缩	垂直 $C-CH_3$ 键, 骨架面外
2917	2922	CH_2 反对称伸缩, $\nu(as-CH_2)$	HCH 面内, 平行于氢原子
2873	2880	CH_3 对称伸缩, $\nu(s-CH_3)$	平行 $C-CH_3$ 键
2849	2852	CH_2 对称伸缩, $\nu(s-CH_2)$	HCH 面内, 平分 HCH 角
2566	—	S-H 伸缩	平行 S-H 键
1603	1603	芳环骨架振动, A_{1g}	苯环面内, 平行偶氮苯长轴
1586	1585	芳环骨架振动	
1500	1501	芳环骨架振动	
1466	1469	CH_2 剪式振动	HCH 面内, 平分 HCH 角
1430	1430	芳环骨架振动, B_{1g}	苯环面内, 平行偶氮苯短轴
1251	1249	$=C-O$ 伸缩	平行 Ph-O 键
1143	1146	$=C-N$ 伸缩	平行 Ph-N 键
1053	—	O-C 伸缩	平行 C-O 键
836	836	$=C-H$ 面外弯曲, δ_{Ph-H}	垂直芳环平面

图 1 金表面 C_nAC_3SH 自组装膜的掠角反射红外光谱图

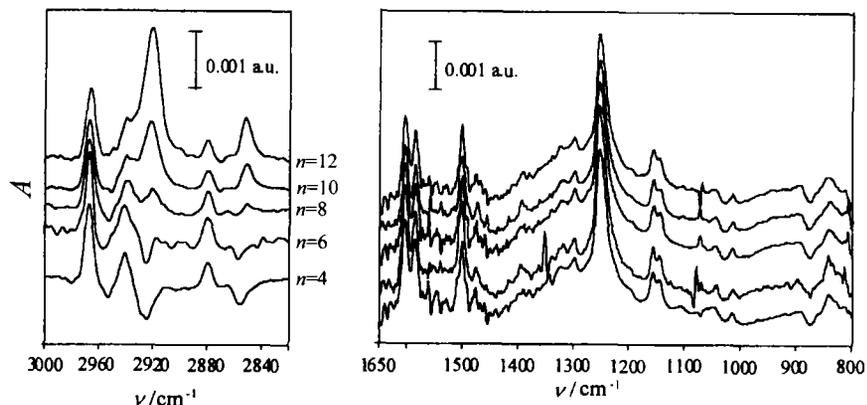


图2 金表面 C_nAC_3SH SAMs 的掠角反射红外光谱图

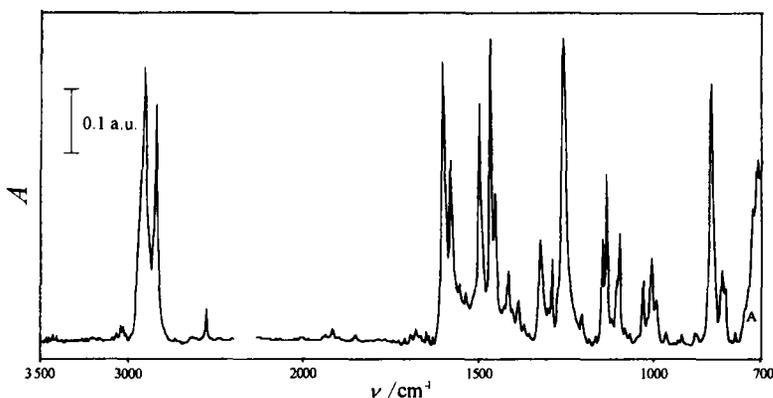
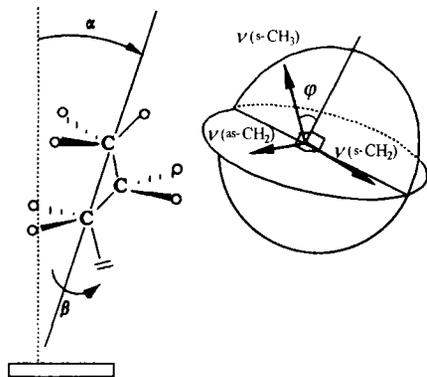


图3 KBr 压片中各向同性 $C_{12}AC_3SH$ 样品的透射红外光谱图

对比反射谱与各向同性样品的透射谱就可以得到有关分子取向的信息.应用反射红外光谱解析 SAMs 中分子取向有多种方法.一种是以 Allara 等人^[15,16]的工作为代表,依据经典电磁理论和薄膜光学对反射谱进行数学模拟,从而计算膜中的各个偶极矩的取向.由于这种方法涉及较复杂的光学内容和大量的繁琐计算,目前仅被有限的几个研究组应用.另一种化学工作者广泛使用的方法是直接对比样品的反射谱和透射谱^[17,18].应用这种方法通常需要满足两个条件:首先,分子在金属表面的吸附过程对所研究的偶极矩没有明显的影响;其次,在研究的范围内金属表面的电场都是一致的.通常在 SAMs 的研究中,只要所比较的吸收峰的位置相距不太远,以上假设均能够成立.在这种条件下选择一组适当的振动偶极矩,分别对比它们在反射谱和透射谱中的相对强度便可以求得膜中的分子取向.在本文中,我们将应用后一种方法对偶氮苯衍生物在 SAMs 中的分子取向进行研究.

为了进行取向计算,需要选取一组相互关系明确的振动偶极矩.从理论上讲,只要有三个相互之间的夹角已知的偶极矩即可.而从实际考虑,通常希望选取的三个振动偶极矩之间尽可能具有直角关系以使计算较为简单.同时还要求选取的三个振动峰无论在透射谱和反射谱中均有足够高的信噪比从而减少测量误差.此外,为满足前面介绍的第二个条件,则要求所比较



图式 2 烷基链取向的定义及选定的振动模式之间的关系

(zigzag) 构象下, 烷基链的取向定义以及三个偶极矩的关系可以用图式 2 来表示^[1,4,10]. 这三个偶极矩在法线上的投影分别为^[19]:

$$(|\mu_{\nu(s-CH_2)}|)_z = |\mu_{\nu(s-CH_2)}| \sin\alpha \cos\beta \quad (3)$$

$$(|\mu_{\nu(as-CH_2)}|)_z = |\mu_{\nu(as-CH_2)}| \sin\alpha \cos\beta \quad (4)$$

$$(|\mu_{\nu(s-CH_3)}|)_z = |\mu_{\nu(s-CH_3)}| \cos\varphi \cos\alpha + \sin\varphi \sin\alpha \sin\beta \quad (5)$$

式中 μ 为振动偶极矩, μ_z 为其在法线方向上的分量, φ 约为 35° . 根据(1~5)式, 我们可以得到烷基链倾角 α 和扭转角 β 的表达式:

$$\tan\beta = \left[\left(\frac{I_{\nu(as-CH_2)}}{I_{\nu(s-CH_2)}} \right)_R \left(\frac{I_{\nu(s-CH_2)}}{I_{\nu(as-CH_2)}} \right)_T \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$\tan\alpha = \frac{\cos\varphi}{\cos\beta \left[\left(\frac{I_{\nu(as-CH_3)}}{I_{\nu(s-CH_2)}} \right)_R^{\frac{1}{2}} \left(\frac{I_{\nu(s-CH_2)}}{I_{\nu(as-CH_3)}} \right)_T^{\frac{1}{2}} - \sin\varphi \right]} \quad (7)$$

式中下标 R 和 T 分别代表 SAMs 的反射谱中和化合物在 KBr 压片中的透射谱中的信号强度.

我们面临的另一个问题是在 KBr 压片的透射谱中的 $\nu(s-CH_3)$ 往往与 $\nu(as-CH_2)$ 相互重叠, 导致峰面积的测量有较大误差. 为了准确测量, 我们对这一波段的透射谱进行了数学解析. 假定这一区域观测到的信号为一系列子峰与一条线性基线叠加的结果. 由图 4 可以看到, 计算结果与实际观测的谱峰吻合良好. 通过这种方法, 可以更加准确地得到各个吸收峰的吸收强度.

2.3 偶氮苯的取向计算

可以比较方便地用来研究偶氮苯基团取向的振动偶极矩有三个, 分别为芳环面内振动的

的吸收峰的位置较为接近. 在以往的工作中我们已经发现在 C_nAC_mSH SAMs 中, 烷基链与偶氮苯基团具有不同的排列特性^[14], 因此将对它们进行分别计算.

2.2 烷基链的取向计算

在高波数段 ($2800 \sim 3000\text{cm}^{-1}$) 最显著的吸收峰分别对应于甲基的对称 [$\nu(s-CH_3)$] 和反对称伸缩振动 [$\nu(as-CH_3)$] 及亚甲基的对称 [$\nu(s-CH_2)$] 和反对称伸缩振动 [$\nu(as-CH_2)$]. 这些振动模式在法线上的投影取决于烷基链的取向, 因此可以用这些振动来解析分子中烷基链的取向.

为了确定了烷基链相对于法线的倾角 α 和扭转角 β , 我们分别采用 $\nu(s-CH_2)$, $\nu(as-CH_2)$ 和 $\nu(s-CH_3)$ 三个振动偶极矩进行计算. 在全反式

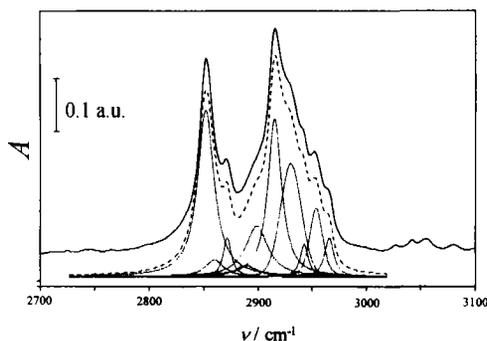


图 4 $C_{12}AC_5SH$ 透射谱的解析
—实测谱 ———拟合谱 ·····分解谱

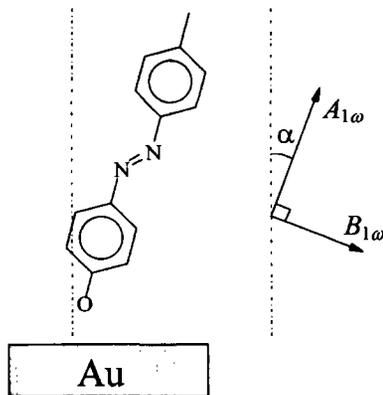
$A_{1\omega}$ (1600cm^{-1} 附近)和 $B_{1\omega}$ (1430cm^{-1} 附近)形式以及苯环上氢原子的面外弯曲振动 $\delta_{\text{Ph-H}}$ ^[20,21] 其中 $A_{1\omega}$ 的偶极矩平行于偶氮基团的长轴, $B_{1\omega}$ 的偶极矩平行于偶氮基团的短轴, 而 $\delta_{\text{Ph-H}}$ 则垂直于偶氮苯平面. 我们发现 $\delta_{\text{Ph-H}}$ 在所有 $C_n\text{AC}_m\text{SH}$ SAMs 的反射谱中几乎检测不到, 表明芳环平面大致是垂直于基底的. 为了使计算简化, 这里假设芳环平面与基底垂直, 于是可以将 $A_{1\omega}$ 和 $B_{1\omega}$ 振动偶极矩的法线分量写作(见图式 3):

$$|\mu_{A_{1\omega}}|_z = |\mu_{A_{1\omega}}| \cos\alpha \quad (8)$$

$$|\mu_{B_{1\omega}}|_z = |\mu_{B_{1\omega}}| \sin\alpha \quad (9)$$

由(8,9)式结合(1,2)式, 可以得到偶氮苯的倾角为:

$$\tan\alpha = \left[\left(\frac{I_{B_{1\omega}}}{I_{A_{1\omega}}} \right)_R \left(\frac{I_{A_{1\omega}}}{I_{B_{1\omega}}} \right)_T \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$



图式 3 偶氮基团倾角的定义及选定的振动模式之间的关系

3 结果与讨论

3.1 烷基链取向与链长的关系:

由图 3 可以看到偶氮苯衍生物的红外透射谱中亚甲基的对称 $[\nu(\text{s-CH}_2)]$ 和反对称伸缩振动 $[\nu(\text{as-CH}_2)]$ 均为强吸收, 而在反射谱中这两个峰的相对强度明显弱于透射谱中. 由于 $\nu(\text{s-CH}_2)$ 和 $\nu(\text{as-CH}_2)$ 均在由亚甲基所确定的平面内, 这两个吸收峰在 RA-IR 中强度变弱, 表明亚甲基平面与法线的夹角很大. 因为亚甲基平面与烷基链轴线是垂直的, 所以我们可以知道在 $C_n\text{AC}_m\text{SH}$ SAMs 中, 分子烷基链与法线间具有较小的夹角. 由图 1 和图 2 可以看到当

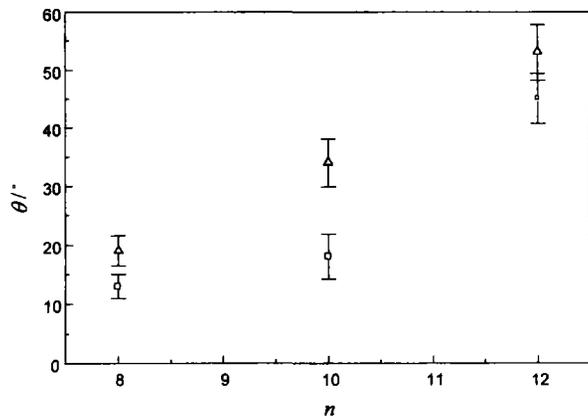


图 5 $C_n\text{AC}_m\text{SH}$ SAMs 中烷基链的倾角与尾链中亚甲基数目的关系
(□ $m=3$; △ $m=5$)

SAMs 的分子尾链的碳原子数 n 为 4 和 6 时, 对应于 $\nu(\text{s-CH}_2)$ 和 $\nu(\text{as-CH}_2)$ 振动的吸收峰在反射谱中几乎检测不到, 表明在这些 SAMs 中烷基链大致与基底是垂直的. 而当 n 大于 8 时, $\nu(\text{s-CH}_2)$ 和 $\nu(\text{as-CH}_2)$ 的吸收强度随 n 值的增大而增大, 证明这时分子中烷基链与法线间有明显的夹角. 这里我们所关心的是, 分子结构的变化如何影响 SAMs 中分子的取向. 利用(7,8)式可以计算 $n > 8$ 的情况下各个 SAMs 中分子烷基链的取向. 图 5 显示了碳链倾角与 n 的关系, 可以看到碳链的倾角随分子中亚甲基数目的增多而迅速增大. 当尾链中碳原子数由 8

增加到 12 时,碳链倾角由 15°左右迅速增大到 50°左右.同时可以看到当 n 相同时,总是 m 较大的具有较大的倾角,这表明分子前端的碳链与尾端的碳链对分子取向具有相同的影响.

我们认为分子随着末端碳链长度的增加而逐渐倾斜的原因主要来自于分子间范德华作用(van der Waals)的增加.大量对金表面简单长链烷基硫醇自组装膜的研究已经证明,硫原子通常以 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 的排列方式与 Au(III)晶面达到匹配^[1,4],而这时硫原子之间的间距明显大于烷基链的范德华半径.为了减少表面自由能,烷基链在金表面倾向于以 30°右倾斜排列的方式以达到最佳的范德华接触.而在我们研究的体系中,由于偶氮基团的引入,使得分子间相互作用变得较为复杂.由于偶氮苯基团具有比烷基链大得多的范德华半径,因此偶氮基团的存在必然会扰乱烷基链的堆积.由于尾链较短($n < 8$)的偶氮硫基衍生物碳链之间的范德华力较小,而偶氮苯之间的相互作用在膜中是主导的,烷基链无法形成良好的紧密堆积而几乎是垂直于基底的.随着末端碳链长度的增加,烃链间范德华力逐渐增加,为了减少表面自由能和达到最佳的范德华力相互接触,烷基链在膜中排列的倾角迅速增加.值得注意的是,当 n 为 12 时碳链的倾角达到了 50°左右,明显大于长链烷基硫醇 30°左右的倾角.这是由于偶氮苯基团的体积很大,烷基链需要更大的倾角才能达到良好的接触.

3.2 偶氮苯基团取向与烷基链长度的关系

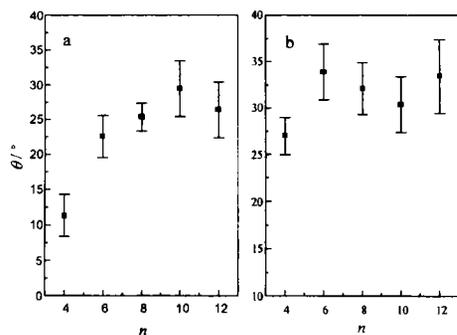


图 6 C_nAC_mSH SAMs 中偶氮苯的倾角与尾链中亚甲基数目的关系
(a. C_nAC_mSH ; b. C_nAC_3SH)

应用式(10),我们对这一系列 SAMs 中偶氮苯基团的取向进行了考察.由图 6 可以发现随着 n 或 m 的增大,偶氮苯的倾角总体呈现增大的趋势.不难理解,偶氮苯随碳链长度增大而逐渐倾斜是受碳链取向变化的影响.然而与碳链相比,偶氮基团倾角随亚甲基个数变化的幅度要小的多.除了 C_4AC_3SH SAMs 以外,其它 SAMs 中偶氮苯基团的倾角基本在 30°左右.这一结果与我们在以前工作中通过研究 Ph—N 和 Ph—O 振动吸收的变化规律得出的结论是一致的^[12,13].我们知道,偶氮苯基团是典型的刚性芳香基团,由于芳香基团存在强烈的 $\pi-\pi$ 相互作用,故而偶氮苯更倾向于平行排列以增大芳环间的 $\pi-\pi$ 相互作用.

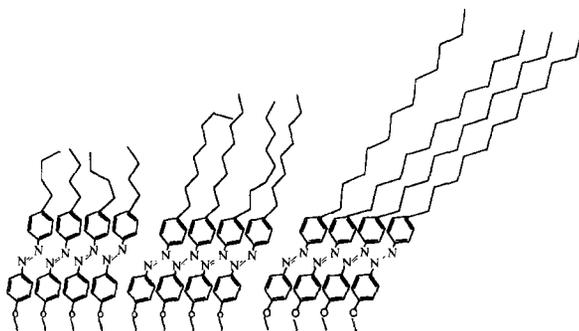
我们在前面曾经指出偶氮苯平面几乎是垂直于基底的,这反映了在芳环间的 $\pi-\pi$ 引力的作用下偶氮基团平行排列的结果.由于偶氮苯基团具有很强的刚性而烷基链则比较柔软,故而当烷基链间范德华作用变化时,烃链与偶氮基团受到影响的程度并不一致,即偶氮苯基团的倾角虽然也随着碳链的倾斜而逐渐增加但比较缓慢.至于为什么 C_4AC_3SH SAMs 中偶氮苯基团的倾角明显小于其它 SAMs,我们认为这可能是由于 C_4AC_3SH 中亚甲基的数目太少,以至膜中分子的无序程度明显高于其它的 SAMs.

综上所述,可以得出以下结论:

我们制备了一系列具有不同碳链长度的偶氮苯硫基衍生物的自组装单分子膜,利用反射红外光谱对它们进行了研究.通过对比各向同性样品的透射谱和单分子膜的反射谱中各个吸收峰强度的变化,定量研究了分子中各部分的取向.鉴于分子结构的特殊性,分别提出了针对烷基链和偶氮基团的取向计算方法,成功地得到了分子中各部分在膜中的倾角.计算显示,当分子中烷基链长度增大时碳链和偶氮苯基团的相对于法线的倾斜逐渐加剧,这种倾角的变化归因于分子中碳链间范德华引力的变化.研究发现由于烷基链和偶氮基团的刚性不同,它们受

碳链长度变化的影响并不相同,分子中亚甲基数目增多时,烷基链的倾角迅速增大而偶氮苯的倾角只是缓慢增大(图式4).研究表明, C_nAC_mSH 系列SAMs中的分子取向反映了分子中烷基链与偶氮苯基团共同作用而又相互竞争的结果.

我们通过一系列的研究,对偶氮苯衍生物SAMs中分子结构与膜中各基团取向的关系有了更深入的认识.基于对不同基团如何作用于膜结构的基本认识,我们可以通过分子设计,有目的地改变SAMs中的分子间作用力,进而有效地调节单分子膜的结构,这对在微观水平上理解各种界面现象和设计各种功能化的有机超薄膜将具有重要的指导意义.



图式4 偶氮衍生物所形成的单分子膜的结构示意图

References

- 1 A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Film from Langmuir - Blodgett to Self - Assembly", Academic Press San Diego, 1991.
- 2 G. M. Whitesides, G. S. Ferguson, D. Allara, *Critical Reviews in Surface Chemistry*, **1993**, 3, 49.
- 3 L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1992**, 43, 437.
- 4 J. Xu, H. L. Li, *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, 176, 138.
- 5 M. D. Potter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3559.
- 6 Z. F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature*, **1990**, 18, 658.
- 7 H. Z. Yu, Y. Q. Wang, Z. F. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 395, 327.
- 8 Z. F. Liu, C. X. Zhao, J. Zhang, T. Zhu, *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 1.
- 9 Y. Q. Wang, H. Z. Yu, Z. F. Liu, *Langmuir*, **1996**, 12, 5466.
- 10 A. Ulman, *Chem. Rev.*, **1995**, 96, 1533.
- 11 J. Zhang, J. Zhang, H. L. Zhang, H. L. Li, Z. F. Liu, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 271, 94.
- 12 J. Zhang, J. Zhao, H. L. Zhang, Z. F. Liu, H. L. Li, *Acta Physico - Chimica Sinica*, **1997**, 13, 868.
- 13 H. L. Zhang, J. Zhang, J. Zhao, Y. Q. Wang, J. She, H. Z. Yu, H. L. Li, Z. F. Liu, *Acta Physico - Chimica Sinica*, **1997**, 13, 515.
- 14 H. Y. Li, H. L. Zhang, J. Zhang, H. L. Li, Z. F. Liu, *Acta Physico - Chimica Sinica* (to be submitted).
- 15 D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir*, **1985**, 1, 52.
- 16 A. N. Parikh, D. L. Allara, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 927.
- 17 K. Stotah, J. Chen, S. Terretz, J. E. Reutt - Robey, C. J. Miller, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 14500.
- 18 A. Wesch, O. Dannenberger, C. Woll, J. J. Wolff, M. Buck, *Langmuir*, **1996**, 12, 5330.
- 19 A. His, K. Uvdal, B. Liedberg, *Langmuir*, **1993**, 9, 733.
- 20 D. Lin - Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", Academic Press, Boston, 1991.
- 21 H. Nakahara, K. Fukuda, *J. Colloid Interface Sci.*, **1983**, 93, 530.

Molecular Orientation of Self – Assembled Monolayers of Azobenzene Derivatives

ZHANG Hao – Li^a ZHANG Jin^a LI Hai – Ying^c

LIU Zhong – Fan^b LI Hu – Lin^{a*}

(^a Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou, 730000)

(^b Center for Intelligent Material Research (CIMR), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing, 100871)

(^c Petrochemical Department, Fushun Petroleum Institute, Fushun, 113001)

Abstract Self – assembled monolayers (SAMs) of a series of azobenzene derivatives on gold were characterized with reflectance absorption infrared spectroscopy (RA – IR). The effect of molecular structure of azobenzene derivatives on molecular orientation of their SAMs was investigated by comparison of the RA – IR spectra with the corresponding transmission spectra of the isotropic samples. Mathematical expressions were explored for orientation evaluation of the alkyl chain and the azobenzene group, respectively. Our investigation reveals that both the alkyl chain and the azobenzene chromophore tilt away dramatically from the surface normal direction with lengthening of the alkyl chain. The molecular orientation changes in the series of SAMs were attributed to the changes of van der Waals interaction among alkyl chains. The influences of alkyl chain lengthening on alkyl chain and azobenzene group are not the same. While the number of the methylene moiety in molecule increases, the tilting angle of alkyl chain increases rapid but the changes of tilting angle of azobenzene moiety is relative insignificant. Such difference between alkyl chain and azobenzene group is attributed to their difference in rigidity.

Keywords self – assembled monolayers (SAMs), azobenzene derivatives, reflectance absorption infrared spectroscopy (RA – IR), molecular orientation evaluation

(Ed. XIE Hui – Qin)