

[化学年会·综述]

用“表面离子”法制备组分可控的 LB 膜超分子体系*

何平笙 邹 纲 方 堃

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要 综述了 LB 膜超分子体系中“表面离子”法的概念及其与传统的“亚相离子”法的区别. 分别以钌螯合物 ($\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$) 和金属 β -二酮螯合物为例, 详细描述这两类不同的“表面离子”在水面上的成膜作用机理, 并举例说明“表面离子”法在铺展膜和 LB 膜中, 功能分子二维密度和凝聚态结构精确可调, 并对“表面离子”法在多功能分子体系中的应用作了详细描述.

关键词: 单分子膜, LB 膜, 表面离子, 超分子
中图分类号: O647

现代微电子技术和信息科学要求新材料功能化、微型化和智能化, 这不仅与构筑材料的功能分子有关, 而且与分子以上层次的高级结构、分子间相互作用相关. 这是由微观到宏观、功能分子到功能材料的重要一环. 这样, 除要求构筑材料的分子本身具有优异的机械、热学、光学、电学、磁学等功能外, 还要将分子组装成特殊的结构, 如单层或多层薄膜、纳米结构、超分子体系等, 以构筑功能化、微型化和智能化的新型功能材料^[1]. LB 膜超薄且膜厚精确可控, 分子排列严格规整, 具有分子水平的平滑性, 在光电子学、微电子学、非线性光学和传感技术等方面有潜在的应用^[2-6]. 将不具两亲性的功能性分子组装成 LB 膜, 通常有两种方法: 1) 在亚相中加入可溶于水的功能分子, 利用经典成膜分子与亚相功能分子间的静电或吸附作用将功能性分子吸附到单分子膜中, 然后再通过 LB 技术转移到固体载片上而成; 2) 通过有机合成和化学修饰等手段将功能分子处理, 使其具有两亲性, 能直接用于 LB 膜沉积. 但是, 这两种方法都有缺点, 前者吸附过程是一种热力学随机过程, 很难控制形成 LB 膜中功能分子的浓度, 因此, 膜的功能性也难以控制; 后者化学处理过程复杂, 使用范围受到很大限制. 近些年来, 发展了一种新的 LB 膜制备方法——“表面离子”法, 即用不溶于水的功能分子与传统成膜分子共铺展成膜, 然后再沉积成混合 LB 膜. 这种方法

能有效解决上述两种方法的缺点, 应用简单, 单分子膜和 LB 膜中功能分子的组分可精确控制和简单调节, 有效扩大了 LB 膜在制备新型功能材料中的应用范围. 本文综述了“表面离子”的概念、成膜作用机理以及本实验室在用“表面离子”法制备组分可控的 LB 膜超分子体系的一些应用.

1 “表面离子”概念

“表面离子”法是用不溶于水的功能分子与传统成膜分子共铺展成膜, 然后再沉积成混合 LB 膜. 我们为了区别传统的成膜分子吸附亚相离子法, 定义这种不溶于水、不能单独成膜、但能在水面上与传统成膜分子共铺展成膜并制备 LB 膜的一类化合物为“表面离子”. “表面离子”的范围很广, 包括各种金属配合物、螯合物, 甚至不包含金属元素的有机、无机功能分子. “表面离子”应具有 3 个基本特征: 1) 不溶于水, 不具两亲性, 不能在水面上单独成膜; 2) 在水面上能与经典成膜分子共铺展成膜, 能均匀分散在经典成膜分子中; 3) 在紧密排列下能通过 LB 技术与经典成膜分子一起沉积到固体基片上, 形成混合 LB 膜. 表 1 给出了“表面离子”与传统“亚相离子”的区别. “表面离子”法在 LB 技术中的应用扩大了 LB 技术中化合物使用范围, 提供了一种制备功能薄膜的简单途径, 与目前在 LB 膜领域广泛使用的“亚相离子”法相比, “表面离子”法有

表 1 “表面离子”与传统“亚相离子”的区别

Table 1 The differences between “surface ions” and “subphase ions”

	“Surface ions”	“Subphase ions”
1	water insoluble	water soluble
2	“Surface ions” can form monolayer co-spreading with traditional monolayer-formation molecules and can be applied directly into LB films deposition	“Subphase ions” should be random absorbed into traditional monolayer first and then can be applied into LB films deposition
3	The components and concentration in monolayer and LB films can be controlled and adjusted easily	The components and concentration in monolayer and LB films can't be controlled and adjusted

如下几个优点.

1) 铺展和拉膜过程可控. 表面离子直接与经典成膜分子共铺展成膜并用 LB 技术沉积, 铺展和拉膜过程可控, 不易受到外界因素影响.

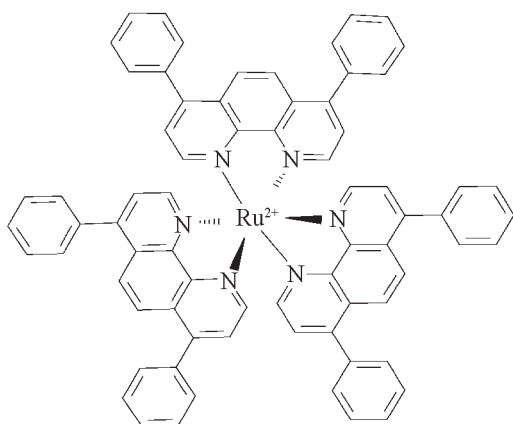
2) 通过改变铺展溶液中功能分子与经典成膜分子比例可精确调节铺展膜和 LB 膜中功能分子的二维密度, 从而控制膜中功能分子凝聚态结构.

3) 由于“表面离子”法得到的铺展膜和 LB 膜中功能分子二维密度和凝聚态结构精确可调, 由此为定量研究膜中功能分子间能量转移, 电子转移等基本物理问题提供了一个很好的实验体系.

4) 可应用于多组分体系. 传统的“亚相离子”法中亚相离子通过静电吸引作用先随机吸附到经典成膜分子层上, 对于两种以上亚相离子, 根本无法控制膜中功能分子比例, 无法应用于多组分体系. 而“表面离子”法很好解决了这个问题, 对于多种表面离子, 膜中功能分子比例和结构由铺展溶液直接控制, 易于用于多组分体系.

2 “表面离子”成膜作用机理

由于“表面离子”的范围很广, 包括各种金属配合物, 螯合物, 甚至不包含金属元素的有机、无机功

图 1 [Ru(ph₂phen)₃]²⁺的结构图Fig. 1 Chemical structure of [Ru(ph₂phen)₃]²⁺

能分子, 其成膜作用机理比较复杂. 按照“表面离子”在水面上形成单层膜结构还是多层膜结构, 可将其分为两类. 下面分别以钌螯合物(Ru(ph₂phen)₃²⁺)和金属 β-二酮螯合物为例, 详细描述这两类表面离子在水面上的成膜作用机理.

2.1 钌螯合物(Ru(ph₂phen)₃²⁺)成膜作用机理

图 1 为功能分子钌螯合物(Ru(ph₂phen)₃Cl₂)的分子结构示意图. 钌螯合物不溶于水, 可以在空气/水界面中形成 Langmuir 单分子膜. 但是由于没有较长的疏水链和亲水基团, 不能用来直接制备 LB 膜. 若将其与成膜分子(如花生酸、硬脂酸等)混合, 功能分子自身可以充当“类金属离子”的作用, 有助于 LB 膜的沉积. 何平笙等^[7-10]以纯水为亚相, 系统地研究不同摩尔比的花生酸(AA)-钌螯合物(Ru(ph₂phen)₃²⁺, 简称为 Ru(II))Langmuir 单分子膜以及转移到载片上的 LB 膜的成膜作用机理. 因为钌螯合物是不溶于水的, 可以在水面上形成单分子膜. 将花生酸与钌螯合物均匀混合, 铺展在水面上, 形成混合单分子膜. 用 Langmuir 膜天平测得了不同配比下 Ru(II)-AA 混合单分子膜的

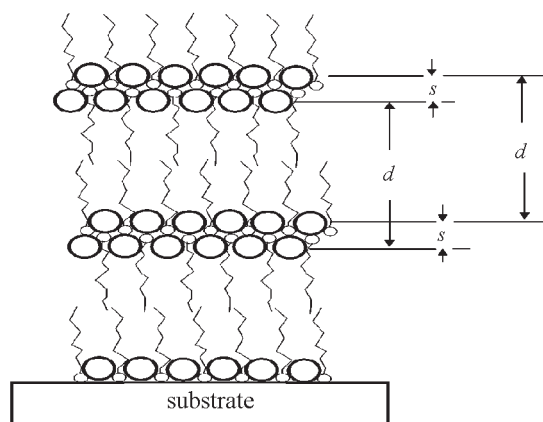


图 2 Ru(II): AA = 1:2 混合 LB 膜的结构

Fig. 2 The structure of mixed LB films with ratio Ru(II): AA = 1:2^[7]

AA: arachidic acid

π -A 曲线. 经过研究发现 Ru(II) 与 AA 可以达到均匀混合, 在二维条件下有很好的相容性. 但是以 Ru(II) : AA = 1 : 2 的单分子膜最为稳定. 通过混合分子膜的超额自由能 ΔG^{ex} 计算, 分析了混合单分子膜的相容性以及分子间的相互作用的本质. 发现所有混合单分子膜的 ΔG^{ex} 皆大于零, 且 Ru(II) : AA = 1 : 2 时, ΔG^{ex} 值最大. 仔细分析所得结果可以看出, 每一个正二价钐有机螯合物与两个负一价花生酸分子通过静电相互作用形成一组电中性的分子“集团”, ΔG^{ex} 随着电中性的分子“集团”的数目增加而增加, 揭示了“集团”与 Ru(II) 或 AA 之间存在相互作用, 且这种相互作用力为排斥力. 这种排斥力相互作用不仅可促使两种组分的互溶, 而且对于形成稳定的单分子膜和 LB 膜起到了重要的作用. 由 π -A 微分曲线可以明显看出单分子膜相变和可压缩性的变化趋势. 对于混合单分子膜, Ru(II) : AA = 1 : 2 时单分子膜最稳定, 不可压缩性最好, 也就是膜处于凝聚态时刚性最好. 任何多余的 Ru(II) 或 AA 都将对混合单分子膜的稳定性和可压缩性产生不良的影响. 用 LB 技术可以将这个配比下的单分子膜沉积到具有疏水表面的盖玻片上, 得到上下转移率均为 1 的 Y-LB 膜. 当 Ru(II) : AA = 1 : 2 时, 成膜性能最佳, 无论是在面内还是面间都可以形成一种规则的周期结构, LB 膜衍射峰会出现 (003), (009), ... 等峰的缺级, 形成一维超晶格结构如图 2 所示. 图 2 中 d 为多层周期结构间距, s 为两套多层周期结构间距.

2.2 金属 β -二酮螯合物成膜作用机理

Ce(tmhd)₄ (tmhd = 2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedionate) 分子结构示意图如图 3 所示. 金属

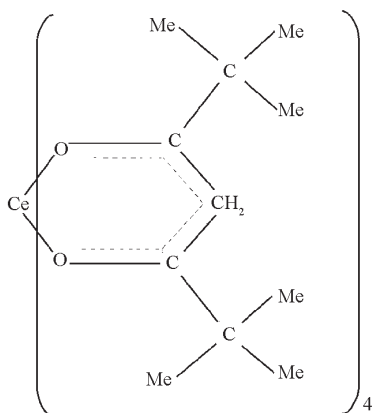
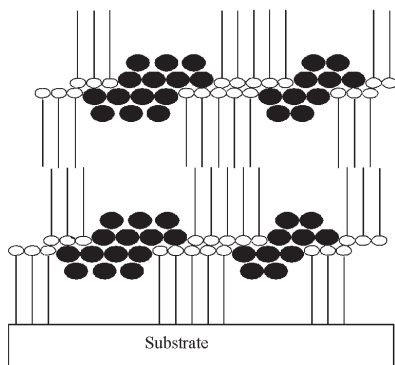


图 3 钐 β -二酮络合物的结构式
Fig. 3 The structure of Ce(tmhd)₄
tmhd: 2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5-heptanedionate

钐 β -二酮螯合物不溶于水, 在水面上高度团聚, 形成多层膜结构, 即使在膜压很低的情况下也是如此. 这是由于 Ce(tmhd)₄ 分子没有两亲性, 且具有高度对称性造成的. 金属钐 β -二酮螯合物不能用来直接沉积 LB 膜, 若将其与成膜分子 (如花生酸、硬脂酸等) 混合, 能得到结构规整的混合 LB 膜. 何平笙等人^[11-17]以纯水为亚相, 系统地研究不同花生酸-金属钐 β -二酮螯合物 Langmuir 单分子膜以及转移到基片上的 LB 膜的成膜作用机理. 将花生酸与金属钐 β -二酮螯合物均匀混合, 铺展在水面上, 形成混合单分子膜. 用 Langmuir 膜天平测得了不同配比下 Ce(tmhd)₄-AA 混合单分子膜的 π -A 曲线. 经过研究发现 Ce(tmhd)₄ 与 AA 可以达到均匀的混合, 在二维条件下有很好的相容性. 在压缩混合膜的过程中, 并没有发现相分离现象. 通过崩溃压、极限平均分子面积和压缩模量的计算, 分析了混合单分子膜的相容性以及分子间的相互作用的本质. 发现所有混合单分子膜在混合比 Ce(tmhd)₄ : AA 等于 1 : 2 时, 体系最稳定. π -A 等温线和动态弹性的分析证明, AA 与金属 β -二酮螯合物间确实存在强烈的相互吸引作用力, 这种作用力使得它们间的混合不是理想状态混合的, 而是比理想状态的混合膜更凝聚, 分子排列更紧密. 紫外可见吸收光谱测试表明 AA 与金属 β -二酮螯合物间相互吸引作用为一种配合作用. 每一个中性金属 β -二酮螯合物与两个花生酸分子通过配合相互作用形成一组分子“集团”, 分子“集团”间相互作用力为互相吸引力. 这种配合相互作用不仅可促使两种组分的互溶, 而且对于形成稳定的单分子膜和 LB 膜起到了重要的作用. 用 LB 技术可以将这个配比下的单分子膜沉积到具有疏水表面的盖玻片上, 得到上下转移率均为 1 的 Y-LB 膜. Ce(tmhd)₄ : AA = 1 : 2 时, 成膜性能最佳, 在面间形成规则的周期结构如图 4 所示.

3 “表面离子”法制备组分可控的 LB 膜超分子体系中的一些应用

由于“表面离子”的范围很广, 用“表面离子”法制备的组分可控的 LB 膜超分子体系可在光电子学、微电子学、非线性光学和传感技术等方面应用. 相对于传统的功能薄膜制备方法, “表面离子”法的优势主要在于得到的铺展膜和 LB 膜中功能分子二维密度和凝聚态结构精确可调和其可应用于多功

图4 混合LB膜($\text{Ce}(\text{tmhd})_4$; AA = 1:2)的结构Fig. 4 The structure of mixed LB films ($\text{Ce}(\text{tmhd})_4$; AA = 1:2)

能分子体系. 下面分别从这两方面详细描述本实验室在用“表面离子”法制备组分可控LB膜超分子体系的一些应用.

3.1 功能分子二维密度和凝聚态结构精确可调

“表面离子” $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 与脂肪酸类成膜分子以1/2混合时能够得到稳定的LB膜, 任何其它的混合比都不利于LB膜的沉积. 若要改变膜中 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 的组分比, 就必须以其它的非功能性“表面离子”部分取代 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$, 方能最终得到功能分子组分可调的混合LB膜. 引入表面离子 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$, 与OTS(octadecyltrichlorosilane)和SA(硬酯酸)一道构成三组分混合单分子膜^[7-9]. OTS和 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 为表面离子. 混入 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 分子, 可以有效阻止交联发生, 同时 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ /SA集团与OTS/SA集团是均匀共混合的. 改变 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ /SA集团与OTS/SA集团的混合比, 既可以作到 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 的组分精确可调, 又能得

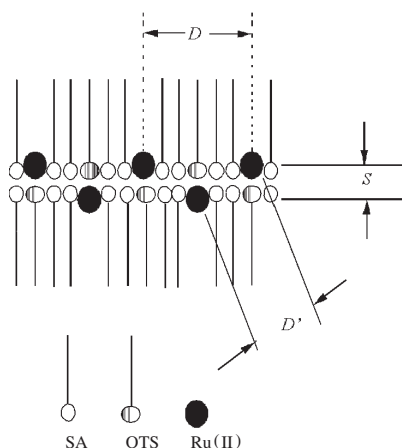


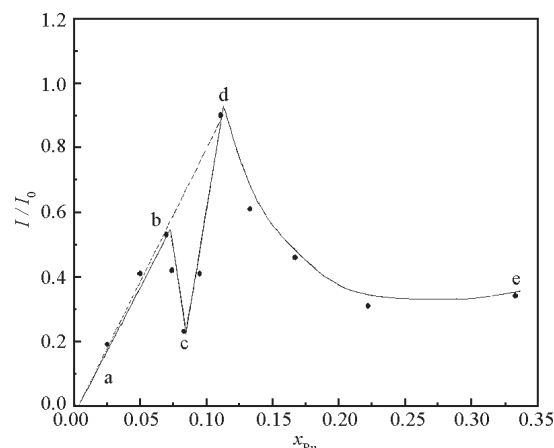
图5 三组分混合LB膜的结构

Fig. 5 The structure of mixed LB films ($\text{Ru}(\text{II})$: OTS: SA = 1:1:4)
OTS: octadecyltrichlorosilane

到可以用来沉积LB膜的单分子膜. 不同混合比的三组分混合单分子膜可以转移到具有亲水表面的玻璃基片上, 结构如图5所示. 由于LB膜中的功能分子 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 的组分可调, 使我们有可能研究固体介质中兼有电子施主和受主性的发光分子 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 间的电子转移和自猝灭过程. 不同混合比的LB膜发光强度与发光分子 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 二维浓度关系如图6所示. 研究发现, 导致混合LB膜发光猝灭的主要原因是 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 间的电子隧穿效应导致电子转移和自猝灭过程的发生. 发光强度与 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 分子浓度或平均间距有关, 并符合猝灭球的假设. 当 $\text{Ru}(\text{ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ 分子的二维浓度低于0.11时, 层内的电子转移不能发生, LB膜的发光最强, 但面间的电子转移依然可以发生, 并遵循逾渗统计规律, 并存在一逾渗阈值浓度 $x_{\text{Ru}} = 0.074$, 小于这一浓度的混合LB膜完全没有电子转移以及所导致的发光的自猝灭.

3.2 “表面离子”法在多功能分子体系中的应用

用LB膜前驱物法可以制备超薄、膜厚可控、致密和均匀的无机氧化物薄膜. 但通常的LB膜前驱物法依靠亚相金属离子与共铺展的花生酸单分子层的随机吸附作用很难控制膜中不同金属离子的组分. 因此, 可将LB膜法和自组装技术相结合, 引入不溶于水的金属络合物作为“表面离子”与成膜分子混合铺展在不加任何“亚相离子”的纯水表面, 通过表面离子与成膜分子的非键合作用(即自组装)来达到LB膜前驱物的组分的控制, 而LB膜技术本身对膜厚又是精确可控的, 这样, 组分和厚度均可控的超薄膜制备就成为可能. 利用 $\text{Ce}\beta$ -二酮整合

图6 混合LB膜发光强度和 $\text{Ru}(\text{II})$ 浓度关系Fig. 6 Change in emission intensity of $\text{Ru}(\text{II})$ by the two-dimensional density of $\text{Ru}(\text{II})$ in LB films

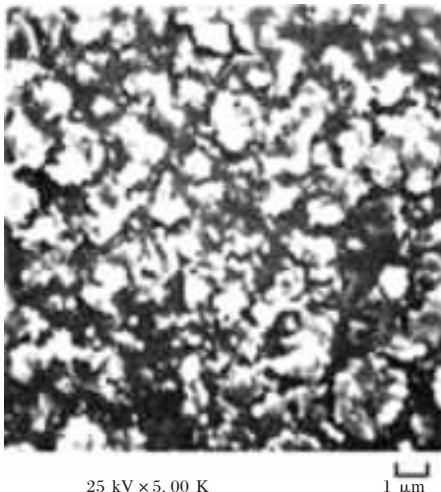


图7 YDC陶瓷膜的表面SEM照片

Fig. 7 Surface microstructure of YDC ceramic film after annealing in oxygen ambient at 350 °C for 5 h

YDC: Y_2O_3 doping CeO_2

物和 $Y\beta$ -二酮螯合物作为表面离子, 替代传统的亚相金属离子, 制得混合LB膜, 并以这种混合LB膜作为前驱物成功制得了 Y_2O_3 掺杂 CeO_2 (YDC) 超薄膜^[11, 13-16].

文献 [13-15] 研究了 $Ce\beta$ -二酮螯合物/ $Y\beta$ -二酮螯合物/花生酸体系单分子膜的 π -A 曲线, 结合紫外可见吸收光谱, 发现花生酸作为新的配体与 Ce 螯合物和 Y 螯合物结合, 改变了金属螯合物的两亲性, 从而使得 Ce 螯合物/Y 螯合物/花生酸 = 7 : 1 : 16 的单分子膜混合得很好. 按照上述比例, 在疏水性硅片上制得了混合LB膜前驱物. 经过紫外臭氧处理和通氧热处理, 制得了 Y_2O_3 掺杂 CeO_2 (YDC) 超薄膜. X 射线衍射结果表明, 得到的膜具有萤石立方结构的 Y_2O_3 掺杂 CeO_2 (YDC) 超薄膜, Y 没有单独成一相. X 射线光电子能谱表明, 膜中主要含有 Ce、Y、O 三种元素, 而且 Ce 与 Y 的含量比与制备LB膜时加入的含量比吻合得很好; Ce XPS 精细结构表明 Ce 的确是以四价的结晶态存在. 图7为YDC超薄膜的表面扫描电子显微镜 (SEM) 照片. 晶粒平均尺寸大约为 $0.7 \mu m$.

对样品的电导率及活化能的研究表明, 样品具有典型的萤石结构的电导特性, 电导率完全遵循 Arrhenius 关系, 且随着温度的升高活化能向较低的方向转变 (如图8所示), 进一步证明萤石结构的 CeO_2 晶体已被三价的阳离子氧化物 Y_2O_3 掺杂, 掺杂浓度不是很高, 属于稀固溶体区, 没有形成缺位有序. 组分可控超薄陶瓷膜的制备方法可以用于其它多组分

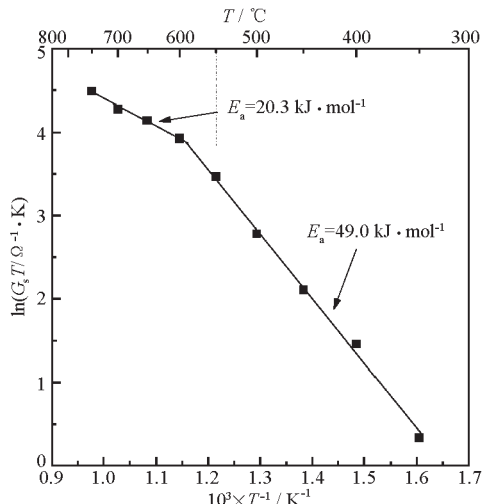
图8 不同温度下 $\ln(G_s T)$ 对 T^{-1} Arrhenius 实验曲线

Fig. 8 The Arrhenius plot of $\ln(G_s T)$ versus T^{-1} obtained by complex impedance spectra at different temperatures^[13]

陶瓷膜的制备, 不仅可用于固体电解质薄膜, 还可用于超导薄膜、巨磁阻薄膜等, 有巨大潜在应用.

4 结论

“表面离子”的引入, 使具有不同亲和力的分子在空气/水界面上进行识别组装, 以构筑二维的分子集合体系. 由于分子间的这种“操作”是发生在水面上, 所以可以通过膜天平人为控制分子的组分和集合形态. 这种方法不仅有效扩大了LB膜在制备新型功能材料中的应用范围, 还为研究分子集合体系构筑的热力学行为, 如自由能变化、熵变和焓变等提供了方便的表征手段.

References

- Huang, C. H.; Li, F. Y.; Huang, Y. Y. Photoelectric functional ultrathin film. Beijing: Peking University Press, 2001 [黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜. 北京: 北京大学出版社, 2001]
- Petty, M. C. Langmuir-Blodgett films: An introduction, Cambridge: Cambridge University Press, 1996
- He, P. S. Advance in organic and polymer materials for high technology. Ed. Huang, W. Y.; Wen, J. X. Beijing: Chemical Industry Press, 1994: 429 [何平笙. 高技术有机高分子材料进展. 黄维垣, 闻建勋主编. 北京: 化学工业出版社, 1994: 429]
- Fendler, J. H. Membrane-mimetic approach to advanced materials. Trans. Jiang, L. Beijing: Science Press, 1999 [J. H. 芬德勒. 尖端材料的膜模拟. 江龙译. 北京: 科学出版社, 1999]
- Ouyang, J. M. Principle and application of LB films. Guangzhou: Jinan University Press, 1999 [欧阳健明. LB膜原理与应用. 广州: 暨南大学出版社, 1999]
- Xue, Q. J.; Zhang, J. Molecular ordered ultrathin films and their

- applications in abrasion and wear. Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1996 [薛群基, 张 军. 分子有序体系超薄膜及其在摩擦学中的应用. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1996]
- 7 Lu, W. X.; Guo, W. H.; Zhou, H. L.; He, P. S. *Langmuir*, **2000**, **16**(11): 5137
- 8 Lü, W. X.; Guo, W. H.; Fang, K.; He, P. S. *Chem. J. Chinese Universities*, **2001**, **22**(4): 691 [吕卫星, 郭卫华, 方堃, 何平笙. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, **22**(4): 691]
- 9 Sheng, X.; Fang, K.; Zou, G.; He, P. S.; Lü, W. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(3): 237 [盛 夏, 方 堃, 邹 纲, 何平笙, 吕卫星, 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(3): 237]
- 10 Zou, G.; Fang, K.; He, P. S. *Langmuir*, **2003**, **19**(11): 4633
- 11 Zou, G.; Fang, K.; He, P. S. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**: 2998
- 12 Zou, G.; Fang, K.; He, P. S. *J. Coll. Inter. Sci.*, **2003**, **261**: 411
- 13 Lu, W. X.; Fang, K.; Wang, H. B.; Guo, W. H.; He, P. S.; Ji, M. R. *Thin Solid Films*, **2002**, **418**(2): 175
- 14 Lu, W. X.; Wang, H. B.; Guo, W. H.; He, P. S. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**, **20**(5): 423
- 15 Lü, W. X.; Fang, K.; Guo, W. H.; He, P. S. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2002**, **22**(1): 16 [吕卫星, 方 堃, 郭卫华, 何平笙, 光谱学与光谱分析(*Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*), **2002**, **22**(1): 16]
- 16 Zou, G.; Fang, K.; Song, H. Z.; He, P. S. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2002**, **15**(5): 396 [邹 纲, 方 堃, 宋海政, 何平笙. 化学物理学报(*Huaxue Wuli Xuebao*), **2002**, **15**(5): 396]
- 17 Zou, G.; Fang, K.; He, P. S. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2003**, **16**(3): 227 [邹 纲, 方 堃, 何平笙. 化学物理学报(*Huaxue Wuli Xuebao*), **2003**, **16**(3): 227]

Fabricating Component-controlled LB films by Means of “Surface Ions” Technique*

He Ping-Sheng Zou Gang Fang Kun

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Engineering, Hefei, Anhui 230026)

Abstract In this paper, we discussed the concept of “surface ions” and the differences between “surface ions” method and traditional “subphase ions” method. The “surface ions” method is a newly developed technology on functional Langmuir-Blodgett(LB) film fabrication and allows water-insoluble, non-amphiphilic functional molecules to be applied in fabricating LB films. Also we discussed the monolayer-formation mechanism of two different types of “surface ions”: Ru chelates and metal β -diketone complex. In the end, we introduced “surface ions” method’s application in the supramolecular systems. The components in Langmuir monolayer and LB films can be controlled and adjusted easily. “Surface ions” method can also be applied in multi-component functional molecular systems.

Keywords: Monolayer, LB films, “Surface ions”, Supramolecule