

УДК 532.783+54.127

Т. И. Шабатина, А. А. Беляев, Ю. Н. Морозов

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ГИБРИДНЫХ МЕТАЛЛ-МЕЗОГЕННЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛКИЛЦИАНОБИФЕНИЛОВ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1/3, 119991 Москва, Россия. E-mail: tatyana-shabatina@yandex.ru

Гибридные наносистемы включающие серебро и длинноцепочечные мезогенные производные алкилцианобифенилов были получены низкотемпературной вакуумной соконденсацией паров реагентов на охлаждаемые подложки из кварца, KBr, CaF₂ или полированной меди в режиме молекулярных пучков. Контролируемая термическая обработка образцов позволяет осуществлять направленное формирование наноразмерных частиц металла в диапазоне от 2 до 100 нм. Показано, что способ термической обработки и молекулярная организация позволяют контролировать размер и морфологию формирующихся наночастиц и их агрегатов. Результаты исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали получение ориентационно упорядоченных наноструктур в нематических мезофазах. Образование плоских 2D-агрегатов обнаружено в слоевых смектических мезофазах. В оптических спектрах поглощения образцов серебро/4-пентил-4-цианобифенил (5CB), капсулированных в полимерные поли-пара-ксилиленовые пленки при 300 К, присутствует характеристическая полоса плазмонного поглощения наночастиц серебра при 420–440 нм и 560–600 нм. Увеличение концентрации металла приводит к преимущественному росту стержнеобразных частиц металла с анизометричным отношением $l/d > 20$ и усилению поглощения в длинноволновой области спектра ($\lambda \geq 650$ нм).

Ключевые слова: гибридные наносистемы, жидкие кристаллы, алкилцианобифенилы, наночастицы серебра, оптические свойства.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.4.40

T. I. Shabatina, A. A. Belyaev, Yu. N. Morosov

MOLECULAR ORGANISATION AND PHASE-STRUCTURAL STATES OF HYBRID METAL-MESOGENIC NANOSYSTEMS BASED ON ALKYL CYANOBIPHENYLS AND THEIR OPTICAL PROPERTIES

Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University,
1/3 Leninskie gori, Moscow, 119991, Russia. E-mail: tatyana-shabatina@yandex.ru

Hybrid nanosystems including silver and long-chain mesogenic derivatives of alkylcyanobiphenyls have been obtained by low temperature vacuum co-condensation of reagent vapors on cooled surfaces of quartz, KBr, CaF₂ or polished copper under molecular beam conditions. Controlled thermal treatment of co-condensate samples allowed the directed formation of metal nanoparticles of definite size from 2 up to 100 nm. It was shown that the manner of temperature treatment and molecular self-organisation of different liquid crystalline phases allow to control the size and morphology of nanoparticles and their aggregates formed in the system. Transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM) data of the samples show the formation of orientationally ordered structures in nematic mesophases. Formation of flat 2D-aggregates has been

found in layered smectic mesophases. Optical absorbance spectra of silver/4-pentyl-4-cyanobiphenyl (5CB) samples encapsulated in polymer poly-para-xylylene at 300 K contain characteristic bands of plasmon absorbance of metal nanoparticles at 420–440 and 560–600 nm. Rising of metal concentration in the sample led to the performable growth of rod-like metal particles with anisometric ratio $l/d > 20$ and intensive absorbance at higher wavelengths ($\lambda \geq 650$ nm).

Key words: *hybrid nanosystems, liquid crystals, alkyl cyanobiphenyls, silver nanoparticles, optical properties.*

Введение

Гибридные наносистемы, включающие наноразмерные частицы металлов, стабилизированные функциональной органической матрицей, вызывают растущий интерес исследователей благодаря их различным потенциальным применениям в наноэлектронике, фотонике и сенсорных устройствах [1–3]. Использование мезогенных соединений как молекулярно организованных матриц открывает новые возможности для синтеза анизотропных частиц металлов и их упорядоченных ансамблей. Введение атомов или ионов металлов в жидкокристаллические системы значительно расширяет области их практического использования [4–5]. Наиболее перспективными представляются гибридные металл-мезогенные наносистемы, сочетающие молекулярную упорядоченность мезогенов и квантово-размерные свойства нанометаллов, которые отличны и от характеристик отдельных атомов, и объемных материалов. Свойства таких систем будут зависеть не только от размера и формы образующих систему индивидуальных наночастиц, но и от способа их организации в единую структуру [6].

Одним из методов прямого введения металлов в органические материалы является совместная низкотемпературная вакуумная конденсация паров металла и органического компонента. Использование низких температур и техники конденсации потоков атомов и молекул на охлаждаемые поверхности позволяет получать и стабилизировать в матрицах высокоактивные частицы, такие как атомы, малые кластеры металлов и их лабильные комплексы. При этом становится возможным реализовать направленное формирование наносистем «снизу-вверх» и осуществить агрегацию атомов и малых кластеров, контролируемую структурными и динамическими свойствами молекулярно организованной матрицы, а также создавать упорядоченные ансамбли наночастиц.

Получение новых гибридных металл-мезогенных наносистем в работе осуществлено на примере низкотемпературной соконденсации паров d-металла первой группы (серебра) и мезогенных

производных алкилцианобифенилов. Наночастицы серебра обладают интенсивным плазмонным поглощением и широко используются для маркировки и визуализации биологических объектов. Рассмотренные в работе мезогенные соединения в настоящее время широко используются в качестве компонентов активных слоев для жидкокристаллических дисплеев и индикаторов. Они образуют молекулярно упорядоченные жидкокристаллические фазы двух основных типов – нематические, обладающие дальним ориентационным порядком в расположении длинных осей молекул, и смектические – со слоевым упорядочением молекул. Для этих соединений при низких температурах характерно образование молекулярных ассоциатов и димерных структур, они формируют ряд метастабильных и стабильных твердых фаз, локальная структура которых отражает особенности строения жидкокристаллических мезофаз с различной молекулярной организацией [7–9]. Наличие функциональной нитрильной группы и ароматического фрагмента позволяет рассматривать указанные соединения в качестве лигандов, способных образовывать комплексы π и σ -типа с атомами и кластерами указанных металлов [10, 11]. Контролируемое криоформирование новых гибридных металл-мезогенных наносистем и упорядоченных наноструктур на их основе являлось одним из основных направлений работы.

Эксперимент

Пленочные образцы металлсодержащих мезогенных систем на основе алкилцианобифенилов (СВ) получали конденсацией паров компонентов на охлаждаемые поверхности кварца, фторида кальция или полированной меди в вакуумируемых препаративных или спектральных криостатах. Резистивный нагрев испарителей контролировали при помощи регулятора ТРМ 101, точность термостатирования 0,1 К. Скорости потоков испаряемых компонентов калибровали при помощи кварцевого микрокристалла, резонансную частоту опре-

деляли при помощи частотомера *Metex* МХС-1600 и варьировали в диапазоне 10^{14} – 10^{16} молекул/см², толщины образцов пленок составляли 2–100 мкм, соотношение металл / СВ изменяли в диапазоне от 1:10 до 1:1000. Конструкция криостатов позволяла проводить регистрацию спектров в процессе конденсации паров реагентов при 80–90 К и при нагреве образцов до 300–350 К. Для улучшения спектрального разрешения в ряде случаев образцы соконденсировали с инертными матричными компонентами, аргоном или нормальными углеводородами (в 100–10000 кратном избытке). Химический анализ содержания металла в образцах проводили экстракционно-фотометрическим методом и с применением ион-индуцированного плазменного масс-спектрометрического анализа.

Структуру пленочных образцов и морфологию стабилизированных частиц исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифракции (РФА) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Электронные микрофотографии и дифрактограммы образцов регистрировали на электронном микроскопе LEO 912 AB (*Zeiss*), ускоряющее напряжение 120 кВ, разрешение микроскопа 0,3 нм, увеличение 50–500000 (ЦКП МГУ). Для характеристики образцов использовали рентгеновский дифрактометр *Rigaku* D/MAX-2600 (ЦКП МГУ). Измерения морфологии агрегатов, формирующихся в тонких слоях мезогенных компонентов на охлажденных поверхностях и в процессе их нагрева, были выполнены методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в Университете г. Потсдам (Германия) и на экспериментальной базе компании НТ МДТ (г. Зеленоград). АСМ микроскоп *Nanoscope* III (Университет г. Потсдам, Германия) и *Solver Nano* (НТ МДТ). Фазовое состояние образцов в системах исследовали методом политермической поляризационной микроскопии Olympus BX41 с термо-приставкой THM S600 и методом термического анализа на лабораторной установке ДТА и сканирующем термоанализаторе *Netzsch* STA 449C (ЦКП МГУ).

Результаты и их обсуждение

Морфология наночастиц серебра, формирующихся в мезогенных матрицах цианобифенилов при низких температурах

Возможности получения и стабилизации метастабильных структур с различной молекулярной организацией в системах на основе мезогенных

цианобифенилов (СВ) могут быть использованы в процессах криоформирования анизометричных наночастиц металла разного размера и морфологии и создания упорядоченных наноструктур. Морфологию наночастиц и наноструктур, формирующихся в гибридных металл-мезогенных наносистемах, изучили на примере серебра и мезогенных производных (5СВ, 8СВ), обладающих фазами с различной упорядоченностью и молекулярной организацией. Образцы получали путем совместной низкотемпературной соконденсации компонентов с последующим контролируемым отжигом образцов с различными скоростями нагрева и выдерживанием при определенной температуре [12–14]. Исследовали образцы с различной термической предысторией и в различных фазовых состояниях исследуемых систем.

Изучение методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) пленочных образцов Ag/5СВ, полученных низкотемпературной соконденсацией компонентов и отжигом при температурах 150–200 К, показало возможность стабилизации в матрице 5СВ практически монодисперсных частиц серебра размером 1–2 нм (рис. 1). Эти частицы формируются в твердой наноструктурированной матрице 5СВ с димерной структурой в результате термического распада нестабильных билигандных комплексов Ag(5СВ)₂ [15]. Высвобождающиеся атомы серебра агрегируют и преимущественно локализуются в областях более подвижных углеводородных цепей алкильных заместителей димерных структур алкилцианобифенилов. Результаты исследования различных областей образцов методом электронной дифракции (SAED) свидетельствуют о формировании частиц серебра с гранцентрированной кубической решеткой. Размер формирующихся при этих температурах наночастиц серебра практически совпадает с размером критического «зародыша» для металлов. Эти частицы стабильны в условиях пониженной молекулярной подвижности молекул матрицы при низких температурах и могут служить зародышами роста новой фазы при повышении температуры.

При более высоких температурах, при 273–293 К, в метастабильной кристаллической фазе 5СВ вблизи температуры плавления системы в условиях максимальной упорядоченности жидкокристаллической матрицы происходят направленный рост и формирование анизотропных стержнеобразных частиц серебра длиной более 200 нм (рис. 2).

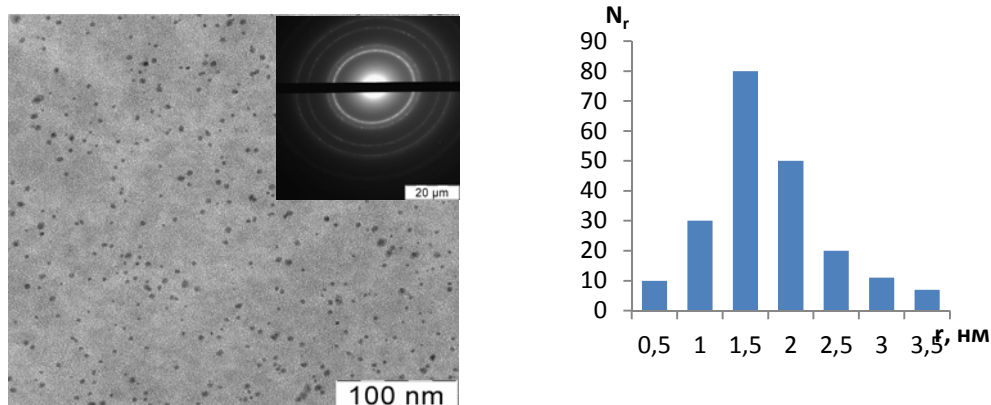


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии и электронная дифрактограмма наночастиц серебра, стабилизированных в матрице 5CB при 200 К, и гистограмма распределения частиц по размерам

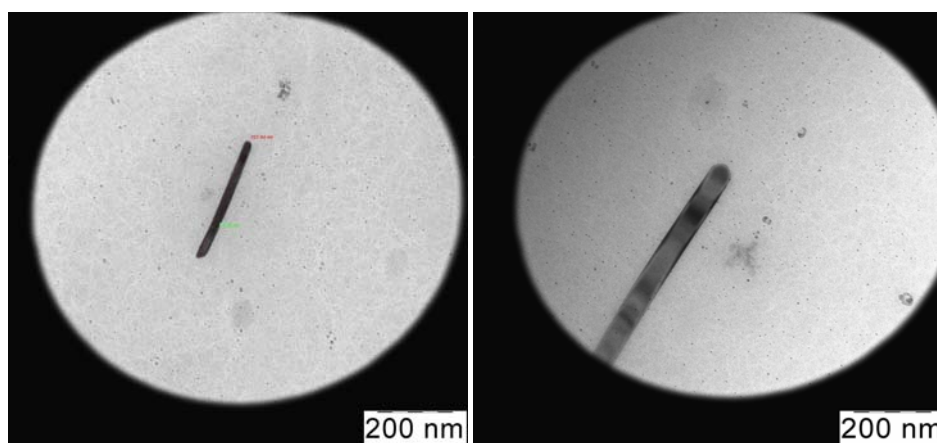


Рис. 2. ПЭМ микрофотографии наночастиц серебра, стабилизированных в матрице 5CB при 273–290 К

Механизм одномерного роста и формирования стержнеобразных частиц серебра при этих температурах связан с появлением достаточно высокой трансляционной подвижности исходных малых частиц металла с сохранением высокого ориентационного порядка молекулярной матрицы. Исследование образцов методом рентгеновской дифракции показало кристаллический характер формирующихся в пленках наночастиц серебра. В образце отмечается текстура соответствующая направленному росту наночастиц металла, на дифрактограмме присутствует только одна линия с максимальной интенсивностью, отвечающая ГЦК структуре Ag (111), интенсивности других линий пренебрежимо малы. Рост наностержней,

таким образом, происходит преимущественно в направлении, перпендикулярном плоскости наиболее плотной кристаллографической грани (111). Такому механизму роста способствует конкуренция во взаимодействии функциональных групп молекул цианобифенильных лигандов с различными кристаллографическими гранями формирующих наночастиц. Взаимодействие с более «плотной» гранью Ag (111) ослаблено по сравнению с более «рыхлой» гранью Ag (100), именно в этом направлении наиболее эффективно может происходить агрегация мелких кластеров и поатомный рост анизотропных наночастиц металла.

Наноструктуры, формирующиеся в нематических и смектических мезофазах алкилцианобифенилов 5СВ и 8СВ

По данным ПЭМ, в зависимости от фазового состояния в системах Ag/5СВ и Ag/8СВ формируются частицы разной морфологии – глобулярные со средним диаметром 15 нм, анизотропные стержнеобразные частицы и плоские квазифрактальные агрегаты. Увеличение концентрации металла и проведение агрегации в ориентационно упорядоченной нематической мезофазе способствуют образованию анизометричных частиц металла. Быстрый нагрев образцов до 313 К приводит к переводу мезогенной системы в изотропное состояние и формированию

глобулярных частиц серебра диаметром 15–20 нм. Данные ИК-спектроскопического исследования образцов показывают, что частицы металла стабилизированы слоем мономерных молекул алкилцианобифенила, который формируется на поверхности наночастиц в результате донорно-акцепторного взаимодействия атома азота терминальной цианогруппы с поверхностными атомами серебра.

Данные АСМ свидетельствуют о возможности формирования линейных агрегатов и регулярных ориентационно упорядоченных структур анизометричных частиц металла в нематической мезофазе 5СВ при 300 К (рис. 3, а).

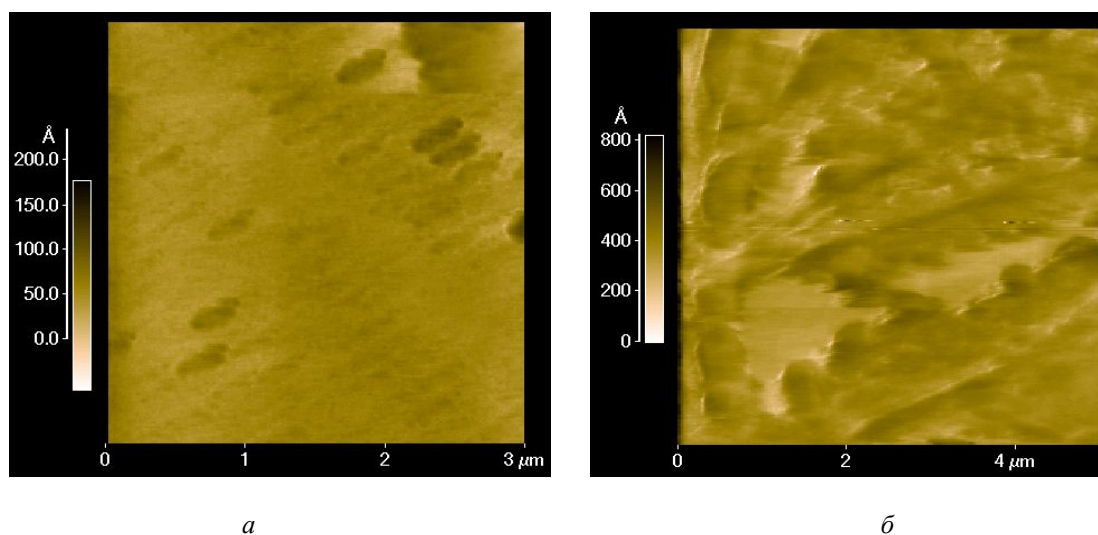


Рис. 3. АСМ-изображение (*tapping mode*-режим колебаний кантилевера) образца мезогенной системы: а – Ag/5СВ (1/10) в нематической фазе; б – Ag/8СВ (1/10) в смектической фазе

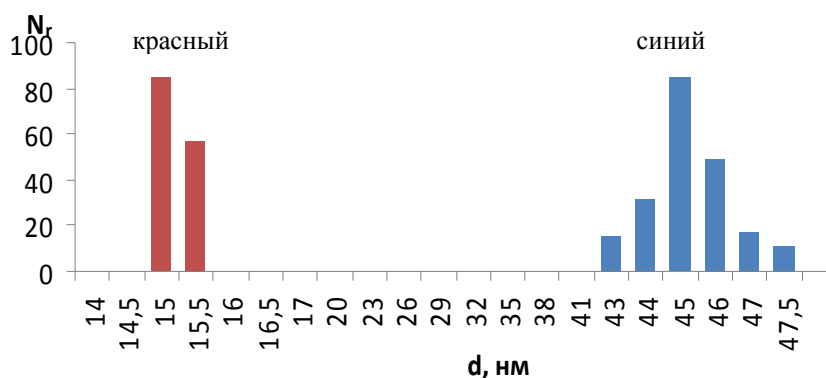


Рис. 4. Гистограмма распределения по размерам частиц серебра, стабилизированных в нематической мезофазе 5СВ, красный – поперечный размер частиц, синий – длина

Нагрев образцов до 300 К, сопровождающийся переводом системы в ориентационно упорядоченную нематическую мезофазу, приводит к формированию анизометричных частиц серебра и их упорядоченных агрегатов (рис. 4). Увеличение отношения металл-лиганд в образце ведет к преимущественному росту стержнеобразных частиц металла.

Использование в качестве стабилизирующего лиганда молекул 8CB дает возможность получения не только нематической, но и смектической мезофазы со слоевым упорядочением молекул матрицы. В этом случае происходит формирование плоских квазифрактальных агрегатов, интеркалированных между смектическими слоями в мезофазе 8CB (рис. 3, б). Таким образом, использование мезогенных матриц различных типов позволяет направленно контролировать морфологию формируемых в мезофазах наночастиц и агрегатов. Образцы, полученные низкотемпературной соконденсацией паров металла и мезогенных алкилцианобифенилов и нагретые до комнатных температур, представляют собой наногибридные материалы, включающие наночастицы металла, стабилизированные молекулами мезогенного лиганда.

Результаты исследования различных областей образцов методом электронной дифракции (SAED) свидетельствуют о формировании частиц металла с гранецентрированной кубической решеткой. Расчет межплоскостных расстояний из данных дифрактограмм соответствует значению постоянной кристаллической решетки металлического серебра $a = 0,408$ нм, кристаллографические плоскости идентифицированы как (111), (200), (220) и (311). Для соконденсатов Ag/5CB нематические свойства материала сохраняются. На термограммах полученных образцов вплоть до 10 мол. % серебра регистрировали жидкокристаллические фазы. Оптическая текстура, полученная методом поляризационной микроскопии при 298 К, соответствует нематической мезофазе.

Таким образом, проведение процесса в жидкокристаллических мезофазах разного типа приводит к формированию наночастиц разной морфологии и анизотропных металл-мезогенных наноструктур, включающих анизометричные частицы и стержнеобразные агрегаты, стабилизированных в нематических матрицах, и плоские агрегаты металла, интеркалированные между

смектическими слоями длинноцепочечных алкилцианобифенилов. Увеличение концентрации лиганда приводит к стабилизации наночастиц меньшего размера. Рост концентрации металла и проведение процесса в ориентационно упорядоченной нематической мезофазе способствуют формированию анизометричных стержнеобразных частиц и их агрегатов. Диаграмма фазовых состояний системы Ag-5CB с указанием областей формирования наночастиц серебра с различной морфологией приведена на рис. 5.

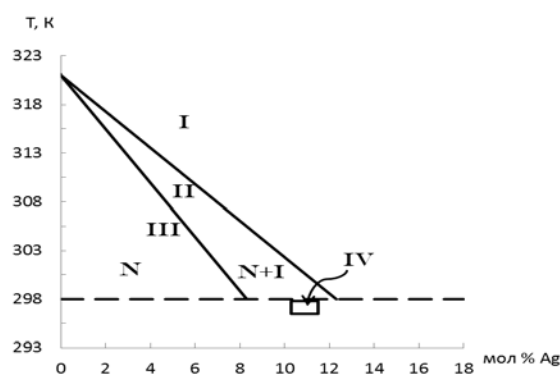


Рис. 5. Диаграмма структурно-фазовых состояний гибридной наносистемы Ag-5CB, полученной низкотемпературной соконденсацией компонентов, с указанием областей формирования наночастиц серебра с различной морфологией (построена по данным ДТА, политермической поляризационной и электронной микроскопии):

I – область формирования сферических наночастиц серебра диаметром 15–20 нм в изотропной фазе 5B (I); II – двухфазная область (изотропная фаза, включающая области нематической упорядоченности) формирования как сферических, так и анизометричных наночастиц; III – область существования нематической мезофазы, формирование анизометричных стержнеобразных частиц и их организованных ансамблей; IV – область температур вблизи фазового перехода «кристалл-нематик», преимущественное образование стержнеобразных частиц с длиной более 200 нм и толщиной (диаметром) 15–20 нм; V – область низких температур до 150–200 К, стабильны малые наночастицы металла размером 1–2 нм

Капсулированные в полимерные пленки гибридные металл-мезогенные наносистемы и их оптические свойства

Последовательная послойная конденсация пара-ксилиленового мономера, серебра и цианобифенильного лиганда с контролируемым нагревом образцов или УФ-облучением позволяет получить металл-мезогенные композиции, капсулированные в полимерные пленки. Результаты электронно-микроскопического исследования образцов Ag/5CB, капсулированных в пленку поли-параксилилена

(PPX), показали, что увеличение содержания серебра в образце до 10 вес. % приводит к росту и стабилизации в системе удлинённых стержнеобразных частиц металла с анизометричным отношением l/d более 20 (где l – длина, d – поперечный размер частицы). Рентгенограммы образца Ag/5CB (1:10), полученного капсулированием в пленку PPX при 200 К и последующим отжигом до 450 К, приведены на рис. 6.

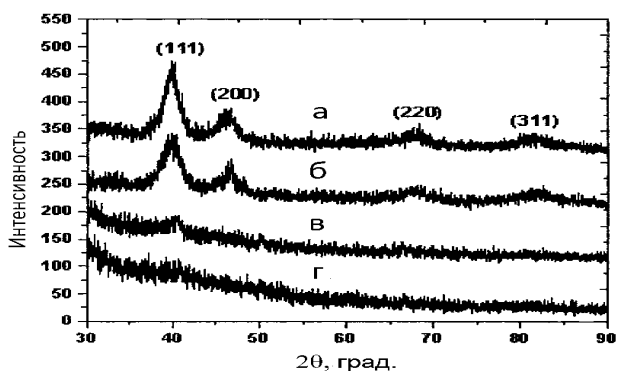


Рис. 6. Рентгенограммы образца Ag/5CB (1:10), капсулированного в пленку PPX при 450 К (а), 300 К (б), 250 К (в), 200 К (г)

Толщины капсулируемых слоев могут варьироваться от нескольких молекулярных слоев до нескольких микронов. В оптических спектрах таких серебросодержащих цианобифенильных образцов, капсулированных в поли-пара-ксилиленовые пленки, при 300 К проявляются полосы плазмонного поглощения при 420–440 и 500–600 нм, характерные для образования частиц серебра и их упорядоченных агрегатов. Увеличение концентрации серебра в образцах приводит к формированию анизотропных частиц с мультимодальным плазмонным резонансом, отвечающим продольному и поперечному размеру. Дальнейшее увеличение концентрации металла приводит к преимущественному росту стержнеобразных частиц металла с анизометричным отношением $l/d > 20$ и усилению поглощения в длинноволновой области спектра ($\lambda \geq 650$ нм).

При этом величина дихроичного отношения $D_{||}/D_{\perp}$ для образцов Ag/5CB (1:10) в полосе плазмонного резонанса однородно ориентированных магнитным полем возрастает в 5 раз по сравнению с образцами 5 CB. Оптические свойства образцов стабильны в течение нескольких месяцев.

Выводы

Таким образом, в работе предложен и реализован новый подход к созданию высокоупорядоченных гибридных наносистем, основанный на управляемой организации атомно-молекулярных систем в ходе совместной низкотемпературной конденсации паров металлов и мезогенных компонентов с последующим контролируемым отжигом образцов и восстановлении ионов металла в молекулярно организованных системах. Получены гибридные металл-мезогенные наносистемы на основе производных алкилцианобифенилов и алкилцианофенилпиридинов и переходных металлов (серебро, медь) и установлены особенности их физико-химических свойств в интервале температур 80–350 К. Определены условия формирования анизометричных наночастиц различной морфологии и создания регулярных наноструктур на их основе.

Низкотемпературная соконденсация паров металла и мезогенных компонентов, содержащих функциональные CN-группы, приводит на первой стадии к образованию метастабильных комплексов атомов металла, стабилизированных в матрице лиганда и инертных матрицах. Термическая и фотоиндуцированная деградация метастабильных π -комплексов атомов металла с молекулярными димерами цианобифенила в температурном интервале 90–200 К приводит к образованию наноразмерных кластеров серебра, которые являются «зародышами» роста наночастиц, и их дальнейшей агрегации в анизотропной матрице. Контролируемая мезогенной матрицей агрегация атомов и малых кластеров металла приводит к формированию частиц металла разного размера и формы. Конкуренция процессов самоассоциации молекул матрицы, агрегации атомов металла и комплексообразования между ними определяет структуру и физико-химические свойства формируемых наносистем. Такие наногибридные высокоупорядоченные системы могут быть перспективны для использования в электрооптике и наноэлектронике, обладают необычными электрофизическими и сенсорными свойствами.

Авторы благодарят сотрудника ЦКП МГУ, канд. физ.-мат. наук С. С. Абрамчука за проведение электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-00792-а.

Список литературы / References

1. Klabunde K.J., Richards R.M. *Nanoscale Materials in Chemistry*: 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2009, 778 p.
2. Sergeev G.B., Klabunde K.J. *Nanochemistry*: 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2013, 599 p.
3. Суздалев И. П. Нанотехнологии : Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М. : КомКнига. 2006. 502 с. [Suzdalev I.P. *Nanotechnologii : fizikokhimiya nanoclusterov, nanostruktur i nanomaterialov* (Nanotechnologies: physico chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials). Moscow : Nauka, 2000, 444 p. (in Russian)].
4. Serrano J.L. *Metallomesogens: synthesis, properties, and applications*. Germany, Weinheim: Wiley VCH, 1996, 498 p.
5. Bertram C., Bruce D.W., Dunmur D.A., Hunt S.E., Maitlis P.M., McCann M. Greatly Enhanced Electronic Polarizabilities in Metal-containing Liquid Crystals. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, **2**, 69–70.
6. Pileni M.-P. Self-assembly of inorganic nanocrystals: fabrication and collective intrinsic properties. *Accounts Chem. Res.*, 2007, **40**, 685–693.
7. Bruce D.W., Fan S.M., Luckhurst G.R. On the transitional properties of rigid oligomers. The orientational order of the monomer 4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenyl and its platinum dichloride linked dimer. *Liquid Crystals*, 1994, **16**(6), 1093–1099. DOI:10.1080/02678299408027878.
8. Hanemann T., Haase W., Svoboda I., Fuess H. Crystal structure of 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB). *Liquid Crystals*, 1995, **19**(5), 699–702. DOI: 10.1080/02678299508031086.
9. Shabatina T.I., Khasanova T.V., Vovk E.V., Sergeev G.B. Spectroscopic investigation of molecular association in thin films of mesogenic cyanophenyl derivatives. *Thin Solid Films*, 1996, **284–285**, 573–575.
10. Vovk E.V., Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B. Production and spectroscopic study of low temperature silver complexes with mesogenic cyanobiphenyl derivatives. *Supramolecular Science*, 1997, **4**, 509–511.
11. Шабатина Т. И. Спектроскопическое исследование комплексообразования и формирования нанокластеров в системах металл-мезогенные циано-бифенилы // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2002. Вып. 1. С. 58–64 [Shabatina T.I. *Spektroskopicheskoe issledovanie kompleksoobrazovaniya i formirovaniya nanoklasterov v sistemakh metall-mezogennye tsianobifenily* (Spectroscopic study of complexation and nanoclusters formation in metal-mesogenic nanosystems). *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2002, **1**, 58–64 (in Russian)].
12. Шабатина Т. И., Тимошенко В. А., Беляев А. А., Морозов Ю. Н., Сергеев Г. Б. Криоформирование новых металл-мезогенных наносистем на основе переходных металлов I группы // *ДАН*. 2002. Т. 387, № 2. С. 219–222 [Shabatina T.I., Timoshenko V.A., Belyaev A.A., Morozov Yu.N., Sergeev G.B. *Krioformirovanie novykh metall-mezogennykh nanosistem na osnove perekhodnykh metallov I gruppy* (Cryoformation of new metal-mesogenic nanosystems based on metals of the I group). *Bull. Russian Academy of Sciences*, 2002, **387**(2), 219–222 (in Russian)].
13. Shabatina T.I., Vovk E.V., Timoshenko V. A., Morozov Yu.N., Sergeev G. B. Thermal behavior of silver-containing mesogenic cyanobiphenyl films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **198**, 255–259.
14. Shabatina T.I. Cryoformation of hybrid metal-mesogenic nanosystems. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, **545**, 1268–1275.
15. Шабатина Т. И. Криоформирование гибридных металл-мезогенных наносистем // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2012. Вып. 4. С. 113–122 [Shabatina T.I. *Krioformirovanie gibridnykh metall-mezogennykh nanosistem* (Cryoformation of hybrid metal-mesogenic nanosystems). *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2012, **4**, 113–122. (in Russian)].

Поступила в редакцию 2.09.2015 г.
Received 2 September, 2015.