

УДК 532.783:541.117:546.3

Т. И. Шабатина

КРИОФОРМИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ МЕТАЛЛ-МЕЗОГЕННЫХ НАНОСИСТЕМ

CRYOFORMATION OF HYBRID METAL-MESOGENIC NANOSYSTEMS

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1/3

Мезогенные наносистемы, включающие частицы плазмонных металлов (серебро и медь) и производные алкилцианобифенилов (CB) и алкилцианофенилпиридинов (PPy), были получены низкотемпературной вакуумной конденсацией паров компонентов на охлаждаемые поверхности в режиме молекулярных пучков. Образование метастабильных π -комплексов атомов и малых кластеров металлов показано методами ИК-Фурье, ЭПР и УФ-видимой спектроскопии в сочетании с результатами квантово-химического моделирования исследуемых систем на HF/MP2 и DFT/B3LYP уровнях. Контроль условий соконденсации и последующей термической обработки образцов позволяет направленно формировать наночастицы металла определенного размера и формы в диапазоне от 2 до 200 нм и их упорядоченных ансамблей. Установлено влияние типа молекулярной организации жидкокристаллических матриц на морфологию и супрамолекулярную структуру формируемых гибридных наносистем. Данные ПЭМ и АСМ свидетельствуют об образовании ориентационно упорядоченных ансамблей анизометрических наночастиц в нематической мезофазе и роста плоских квазифрактальных 2D-агрегатов в смектической мезофазе.

Ключевые слова: гибридные металл-мезогенные наносистемы, наночастицы плазмонных металлов, низкотемпературная соконденсация, ИК-Фурье, ЭПР, УФ-видимая спектроскопия.

Mesogenic nanosystems including plasmon metal particles (silver and copper) as well as long-chain alkylcyanobiphenyls (CB) and alkylcyanophenylpyridines (PPy) have been obtained by low-temperature vacuum co-condensation of reagent vapors on cooled support surfaces. The formation of metastable bi-ligand π -complexes of atoms and small clusters of metal atoms during co-condensation at low temperatures have been shown by FTIR, ESR and UV-Vis spectroscopy combining with the results of quantum chemistry calculations at HF/MP2 and DFT/B3LYP levels. Controlled thermal treatment of co-condensate samples allowed the directed formation of metal nanoparticles of definite size in the range from 2 to 200 nm and their ordered ensembles. Formation of silver nanoclusters was also caused by UV-irradiation of co-condensate films. It was shown that the type of temperature treatment and molecular self-organisation of different liquid crystalline phases control the size, morphology and supramolecular structure of nanoparticles and their aggregates formed in the system. The TEM and AFM data show the formation of ordered structures of nonspherical nanoparticles in nematic mesophases. Growth of flat 2D-aggregates has been found for layered smectic mesophases.

Key words: hybrid metal-mesogenic nanosystems, metal nanoparticles, low temperature deposition, FTIR, ESR and UV-Vis-spectroscopy.

Введение

Гибридные наносистемы, включающие неорганические наноразмерные объекты, такие как малые частицы металлов и полупроводников, организованные в единый супрамолекулярный ансамбль органической матрицей, представляют большой интерес благодаря возникновению новых коллективных физических и химических свойств по сравнению с отдельными макрокомпонентами [1 – 5]. Использование мезогенных соединений и жидкокристаллических матриц, как самоорганизующихся темплатов, открывает новые возможности для синтеза анизотропных наночастиц и их высокоупорядоченных ансамблей, включая упорядоченные системы наностержней и рост ориентированных нановискероов. Криохимическими методами, включающими низкотемпературную совместную или послойную соконденсацию паров компонентов [6 – 8], удается включить атомы и малые кластеры металлов непосредственно в матрицы мезогенных компонентов в условиях высокого вакуума и низких температур, получая таким образом гибридные металл-мезогенные системы на атомно-молекулярном уровне диспергирования. Формирование и стабилизация наночастиц определенной морфологии протекает в ходе физико-химической эволюции получаемых наносистем в ходе соконденсации и при последующем контролируемом отжиге получаемых пленочных образцов. Возможности формирования и свойства новых гибридных наносистем изучены на примере низкотемпературной соконденсации паров плазмонных металлов серебра и меди с длинноцепочечными ($n \geq 5$) алкилцианобифенилами (5CB, 8CB) и алкилцианофенилпиридинами (5PPy).

Экспериментальные методы

Пленочные образцы цианобифенил/серебро, цианофенил/декан/серебро, получали при совместной конденсации паров компонентов на охлаждаемые поверхности спектральных криостатов в вакууме поверхности неорганических соляных стекол (CaF_2 , NaCl, KBr), полированной меди и кварца. В качестве методов исследования были выбраны политермическая ИК-, УФ-видимая и ЭПР-спектроскопия, а также просвечивающая электронная микроскопия [10, 11]. Испарение серебра проводили с использованием внешних резистивных нагревателей при 1100 – 1200 К, мезогенные цианобифенилы испаряли при 380 – 390 К. Скорости конденсации испаряемых компонентов варьировали в диапазоне 10^{14} – 10^{16} молекул/с·см², толщины образцов пленок составляли 10 – 100 нм. Отношение металл/СВ (PPy) определяли при помощи специальной калибровки испарительных ячеек и варьировали в диапазоне от 1:1 до 1:100. Тройные системы получали совместной конденсацией паров серебра и цианобифенила с 10 – 100 кратным по моль избытком декана. Точность поддержания температуры во всех случаях составляла ± 1 К.

Конденсацию органических компонентов и серебра проводили на поверхность медного куба при регистрации ИК-спектров в режиме отражения и на стекло из CaF_2 при записи ИК-спектров в режиме пропускания. Для записи УФ-спектров конденсацию осуществляли на стекла из фторида кальция или кварца. При ЭПР-спектроскопических исследованиях пленку соконденсата получали на поверхности кварцевой ампулы.

ИК-спектры регистрировали на Фурье ИК-спектрометре «IKAR» (ФИАН РАН) и приборе SPECORD M-80 (Karl Zeiss, Германия) в режиме пропускания в интервале 4000 – 400 см⁻¹. Спектры с более высоким разрешением получали в диапазоне 2200 – 2300 см⁻¹, отвечающем полосе валентного колебания CN-группы. УФ-видимые спектры

регистрировали в режиме пропускания на приборе SPECORD M-40 (Zeiss, Германия) в режиме пропускания в интервале 200 – 900 нм ($50000 - 11000 \text{ см}^{-1}$). ЭПР-спектры регистрировали на отечественном спектрометре СЭПР Р-307 (Рубин) с модифицированной электронной схемой. Количественный и качественный состав образцов исследовали методом рентгеновской (Rigaku D/MAX-2500, Япония) и электронной (LEO 912 AB Omega, Германия) дифракции и химического анализа (ICP-MS спектрометр). Соотношение потоков М/Л задавали при помощи процедуры специальной калибровки испарительных блоков методом кварцевого микровзвешивания и варьировали в диапазоне от 1:1 до 1:1000. Микроструктуру образцов, морфологию и размер стабилизирующихся в системе частиц серебра исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (LEO 912 AB Omega, Германия). Стандартное увеличение составляло 40 000 при мощности электронного пучка 100 киловольт. Фазовое состояние образцов регистрировали методом ДСК (DSC Netzch STA 449 C).

Результаты и обсуждение

Формирование металл-мезогенных наносистем при низких температурах

Комплексные спектроскопические исследования (ИК, ЭПР, УФ-видимой спектроскопией) систем Ag/CB и Cu/CB с различным соотношением компонентов (1/1 – 1/1000) в сочетании с результатами квантово-химических расчетов модельных систем показали образование при низких температурах метастабильных билигандных комплексов атомов металла благодаря взаимодействию с π -системой димера лиганда.

В ИК-спектрах пленочных соконденсатов Ag-CB в области валентных колебаний CN-группы обнаружено появление новых полос при 2030 и 2130 (2080 см^{-1}) по сравнению с пленкой индивидуального лиганда [9 – 10]. Сдвиг на $100 - 200 \text{ см}^{-1}$ в область более низких частот характерен для образования π -комплексов формально нульвалентных атомов переходных металлов с ненасыщенными органическими молекулами. Мы наблюдали также появление новых полос $650 - 660 \text{ см}^{-1}$, которые можно рассматривать как колебания связи M-L в структуре комплекса. Аналогичные результаты были получены для других гомологов CB и 5PPy. Обе полосы исчезают при нагреве образцов выше 150 К, что связано с термической нестабильностью комплексов.

В целях более тщательной интерпретации спектральных данных нами были проведены модельные квантово-химических расчеты исследуемых систем на HP/MP2 (MCSCF) и DFT/B3LYP уровнях с использованием квантово-химического пакета программ GAMESS и SBK, псевдопотенциалы с соответствующими базисными наборами. Полученная структура π -комплекса $M(CB)_2$ и топография пространственного распределения электронной плотности приведены на рис. 1. Структура включает антипараллельное расположение молекул лигандов, что соответствует данным рентгенодифракционных исследований твердых и жидкокристаллических фаз цианобифенилов, молекулы которых организованы в пары с расположением по принципу «голова-хвост». Атом серебра при этом включается в структуру димера, располагаясь между центром CN-фрагмента лиганда (1) и центром бензольного кольца лиганда (2). Распределение электронной плотности рассчитывали при фиксированных геометрических параметрах при изменении только одного параметра – расстояния между плоскостями цианофенильных фрагментов лигандов (1) и (2) – R. Метод МКССП был использован для анализа изменений в распределении электронной плотности. Рассчитанная зависимость общей энергии системы от межлигандного расстояния (R) указывает на существенные изменения в распределении электронной плотности вблизи значения $R=4,7 \text{ \AA}$: практически нейтральный атом серебра

ра, включенный в структуру билигандного π -комплекса $M(CB)_2$ при $R > 4,7 \text{ \AA}$, и комплекс переноса заряда $PhCN)_2^- M^+$ при $R < 4,7 \text{ \AA}$ (рис. 1).

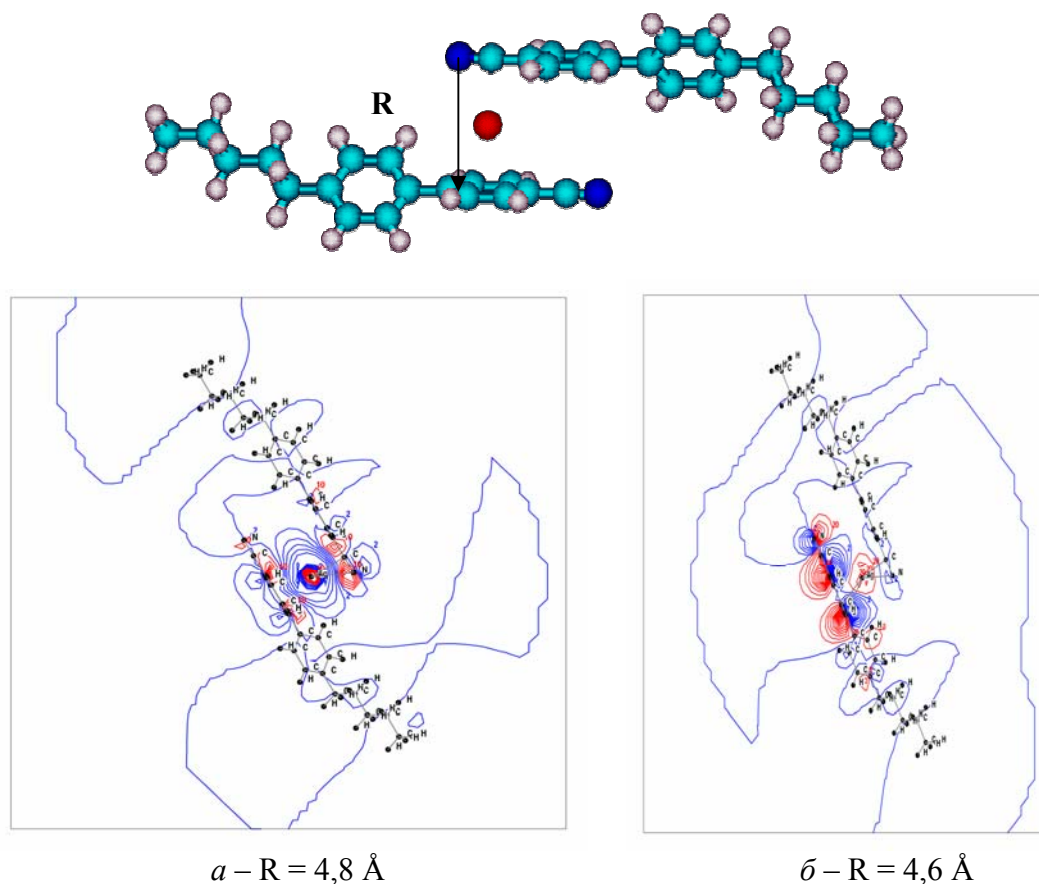


Рис. 1. Молекулярная модель билигандного комплекса $Ag(5CB)_2$ и топография распределения электронной плотности в структуре комплекса для двух граничных электронных конфигураций реализующихся в основном состоянии комплекса: *a* – нейтральный молекулярный комплекс; *b* – комплекс переноса заряда

Важно, что две CN-группы в структуре комплекса не эквивалентны, что проявляется в появлении двух полос валентных колебаний в ИК-спектре получаемых соконденсатов. Донирование электронной плотности атома металла на антисвязывающие орбитали CN-группы одного из лигандов приводит к увеличению соответствующего межъядерного расстояния и соответствующему уменьшению частоты колебаний. Взаимодействие атома металла π -системой другого лиганда приводит к дополнительному перераспределению электронной плотности в структуре комплекса и соответствующему уменьшению частоты колебаний CN-группы на другое значение. Полученные расчетные значения красного сдвига полосы валентных колебаний CN-группы (150 и 175 см^{-1}) хорошо совпадают со значениями наблюдаемыми экспериментально для низкотемпературных соконденсатов Ag/CB (150 и 200 см^{-1}).

В спектрах ЭПР соконденсатов серебра с мезогенными цианофенилами при 80 K (рис. 2) присутствует два дублетных сигнала, характерных для комплексов атомов серебра, включающих два изотопа Ag $107(J=1/2)$ и Ag $109(J=1/2)$ [11]. Полученные экс-

периментальные магнитно-резонансные параметры также характерны для π -комплексов атомов серебра. Сравнение значений изотропных констант СТВ, полученных для комплексов $A(\text{Ag } 107) = 558 \text{ Гс}$ и $A(\text{Ag } 109) = 641 \text{ Гс}$, с величинами для невозмущенных атомов серебра, изолированных при низких температурах в матрицах инертных углеводородов $A(\text{Ag } 107) = 611 \text{ Гс}$ и $A(\text{Ag } 109) = 705,4 \text{ Гс}$, позволяет оценить электронную плотность на атоме металла $\rho_M = 0,89$ для $\text{Ag}/5\text{CB}$ и $\rho_M = 0,78$ для $\text{Ag}/5\text{PPy}$ систем. Эти значения характерны для π -комплексов атомов металла и указывают на донирование электронной плотности с атома серебра на π -систему лигандов. Центральный синглетный сигнал С отнесли на основании литературных данных [12] к спиновому резонансу электронов проводимости наноразмерных кластеров металла.

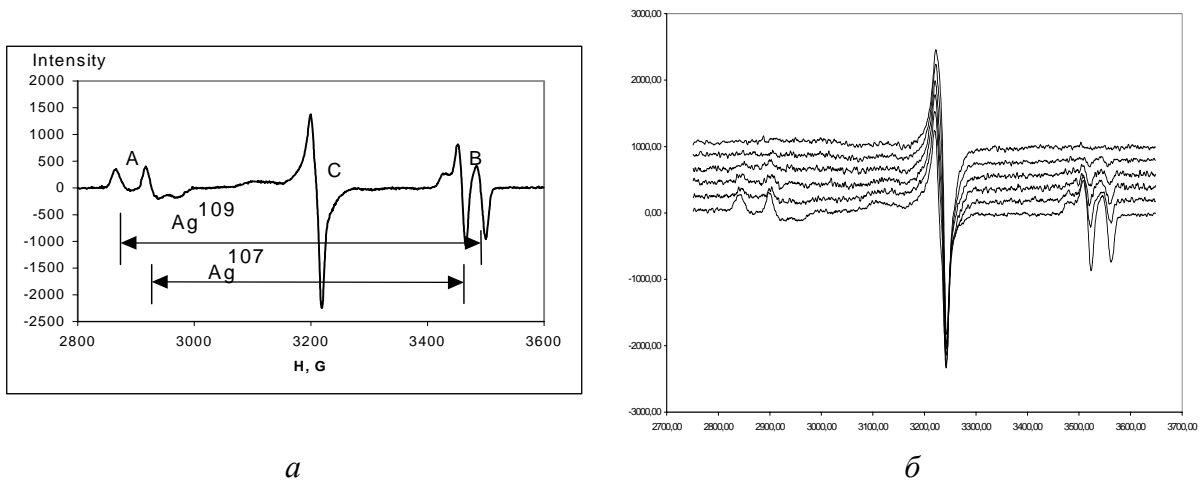


Рис. 2. ЭПР-спектры соконденсатов $\text{Ag}/5\text{CB}$: а – при 80 К; б – при различных температурах снизу вверх 90К, 120К, 140К, 150К, 190К, 220К

Спектры ЭПР соконденсатов Cu/CB при 77 К включают по крайней мере два типа сигналов: мультиплетный сигнал А (рис. 3), отвечающий образованию цианобифенильного π -комплекса атома меди, и центральный синглет при 3250 Гс (сигнал В) с g -фактором, близким к значению $g_e = 2,003$, который может быть отнесен к спиновому резонансу электронов проводимости нанокластеров меди.

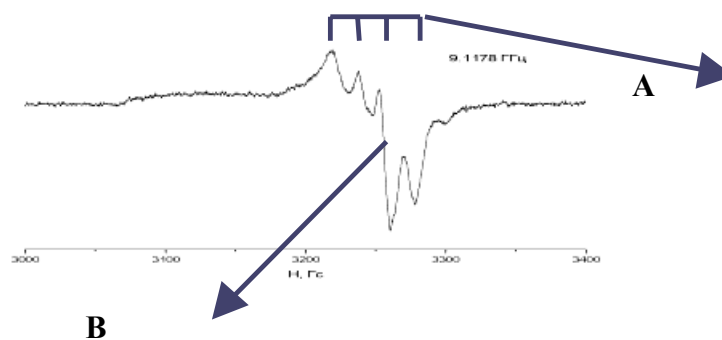


Рис. 3. Спектр ЭПР соконденсата $\text{Cu}/5\text{CB}$ при 80 К

Сигнал А обладает сильной анизотропией и малой изотропной константой СТВ 28 Гс, что характерно для билигандных π -комплексов нульвалентной меди [13]. Оценка электронной плотности на атоме металла составляет $\rho_M = 0,13$. Расщепление на двух изотопах меди ^{63}Cu и ^{65}Cu не наблюдали из-за близости их ядерных g-факторов.

Структурная и физико-химическая эволюция наносистем при 80 – 350 К

В спектрах ЭПР всех систем присутствует уширенный центральный синглетный сигнал с g-фактором близким к 2,003 (g_e -фактор свободного электрона), который был отнесен к спиновому резонансу электронов проводимости (conducting electrons spin resonance – CESR) в наноразмерных кластерах серебра и меди. Аналогичные сигналы наблюдали для достаточно концентрированных соконденсатов серебра и меди с инертными углеводородами и инертными газами при температурах 4 – 200 К [13]. Этот сигнал отражает суперпозицию нескольких изотропных синглетных линий лорентцевой формы и отражает наличие совокупности кластеров металла разного размера, стабилизированных в мезогенной матрице при данной температуре. Это связано с тем, что значения g-факторов и полуширины линий CESR сигнала различаются для кластеров металла различного размера благодаря изменению времен спин-решеточной релаксации (T_1). Уменьшение размера металлического кластера приводит к ограничению свободного движения электрона (размер нанокластера становится меньше длины свободного пробега электрона) и увеличению значения сдвига g-фактора кластеров данного размера по отношению к g_e . Наблюдаемые экспериментально значения g-факторов центрального сигнала и отсутствие хорошо известных сигналов ЭПР малых кластеров серебра и меди (3 – 7 атомов) позволяет на основании литературных данных оценить средний размер кластеров металла, стабилизирующихся в низкотемпературных соконденсатах с цианобифенильными лигандами при 150 – 200 К, как 1 – 1,5 нм ($10 - 10^3$ атомов). Нагрев соконденсатов от 120 К до 200 К приводит к закономерному уменьшению интегральной интенсивности мультиплетного сигнала парамагнитных комплексов атомов металла и одновременному росту интегральной интенсивности центрального сигнала, что свидетельствует об эффективном термическом распаде метастабильных комплексов в этом интервале температур и спонтанном образовании наноразмерных кластеров металла в результате агрегации освобождающихся атомов металла. Формирующиеся наноразмерные кластеры металла стабилизируются в системе вплоть до 200 К благодаря низкой молекулярной подвижности молекул матрицы [14]. Дальнейший нагрев образцов ($T > 200$ К) вплоть до температуры кристаллизации матрицы приводит к локальному увеличению трансляционной и вращательной подвижности молекул матрицы и сопровождается быстрой агрегацией нанокластеров с образованием более крупных частиц. Данные электронной просвечивающей микроскопии (ПЭМ) свидетельствуют о том, что отжиг низкотемпературных металл-мезогенных соконденсатов от 90 К до 150 – 200 К позволяет получать практически монодисперсные сферические частицы серебра с диаметром $d = (2,0 \pm 0,5)$ нм благодаря термическому разложению метастабильных комплексов, включенных в организованную мезогенную матрицу. Аналогичный эффект может быть достигнут УФ-облучением образцов соконденсатов при 80 – 90 К.

Такое термическое поведение системы обусловлено спецификой супрамолекулярной организации мезогенной алкилцианобифенильной матрицы. Сочетание жестких полярных ароматических фрагментов, способных к значительному диполь-дипольному и квадруполь-квадрупольному взаимодействию, и более гибких углеводородных цепей терминальных заместителей приводит к формированию димерных цианобифенильных структур, стабилизирующих метастабильные билигандные комплексы атомарных ме-

таллов при низких температурах. Термическая деградация комплексов при повышении температуры 150 – 200 К сопровождается выходом атомов металла в области, сформированные углеводородными заместителями, и их агрегацией с образованием наноразмерных кластеров металла размером 1 – 2 нм. Стабилизация наноразмерных кластеров металла при этих температурах возможна благодаря низкой диффузионной подвижности молекул цианобифенильной матрицы в твердой фазе. Нагрев металл-мезогенных соконденсатов до температур выше 200 К ($T > 200$ К) приводит к структурной перестройке твердофазной матрицы СВ, сопровождающейся ее размягчением и ростом трансляционной и вращательной подвижности молекул матрицы. Этот процесс сопровождается быстрой агрегацией кластеров и формированием более крупных наночастиц металла. Размер частиц и их морфология контролируется структурно-фазовым состоянием матрицы. Быстрый нагрев соконденсатов Ag/5СВ до комнатных температур ($T = 300$ К) сопровождается фазовым переходом системы в нематическую фазу (ориентационно упорядоченное состояние системы) и приводит к преимущественному формированию анизометричных (вытянутых) наночастиц металла.

Данные спектроскопических исследований металл-мезогенных соконденсатов Ag/СВ и Cu/СВ в УФ-видимой области подтверждают результаты ИК- и ЭПР-спектроскопических исследований образцов. Так, спектр поглощения соконденсата Ag/5СВ при 90 К свидетельствует (рис. 4, кривая 1) о появлении новой структурированной полосы в видимом диапазоне с максимумом при 360 нм, что согласуется с желтоватым цветом соконденсатов по сравнению с бесцветной пленкой конденсата индивидуального цианобифенила. Квантово-химическое моделирование возбужденных состояний π -комплекса предложенной структуры свидетельствует о наличии в этом спектральном диапазоне нескольких интенсивных переходов переноса заряда типа металл-лиганд и лиганд-лиганд. Следует отметить, что малые кластеры серебра (димеры, тримеры и др.) также поглощают в области 380 – 400 нм.

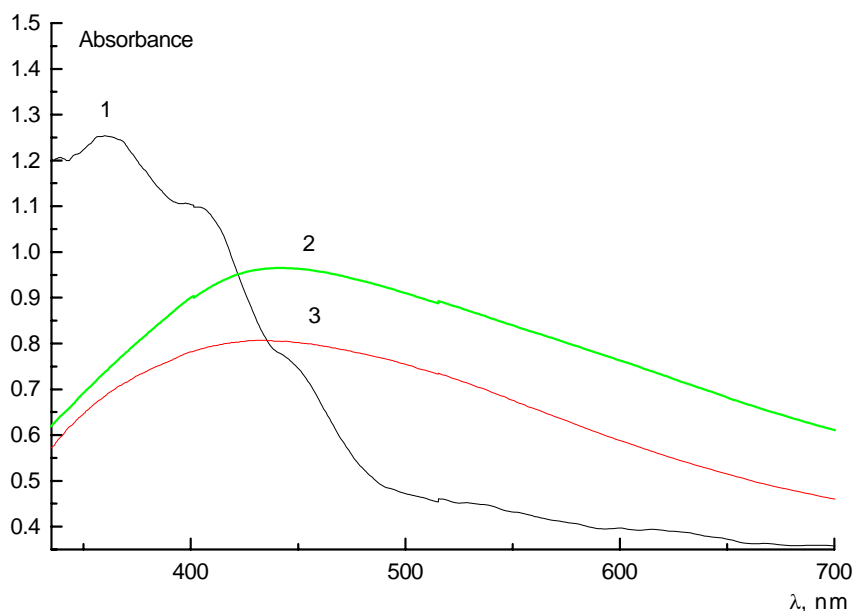


Рис. 4. УФ-видимые спектры соконденсатов Ag/5СВ в ходе отжига при температурах 80 – 180 К: 1 – 80 К; 2 – 200 К, 3 – 300 К (базовый спектр пленки индивидуального цианобифенила вычтен из экспериментальных спектров)

Полоса комплекса при 360 нм уменьшается в интенсивности и полностью исчезает при нагреве образцов до 200 К (рис. 4, кривые 2,3), что также свидетельствует о термической нестабильности комплексов при температурах выше 200 К. Одновременно возникает новая интенсивная полоса поглощения с максимумом при 440 нм, которая может быть отнесена к поглощению поверхностных плазмонов, формирующихся в системе наночастиц серебра [14]. Быстрый нагрев образцов соконденсатов до 300 К приводит к красному сдвигу максимума поглощения и росту интенсивности поглощения при больших длинах волн (рис. 4, кривая 3), что может быть связано как с формированием анизометричных удлиненных наночастиц металла в жидкокристаллической мезофазе, так и с увеличением размера наночастиц. Аналогичные изменения наблюдали в оптических спектрах соконденсатов Cu/5CB, полосу плазмонного резонанса наночастиц меди наблюдали при 560 нм [15].

Морфология и супрамолекулярная организация наночастиц серебра, формирующихся в нематических и смектических фазах

Зарождение и агрегация нанокластеров, рост и стабилизация наночастиц металла контролируются молекулярно-динамическими и структурными свойствами темплатной матрицы. Размер и морфология формирующихся наноразмерных частиц определяются фазовым состоянием и молекулярной организацией мезогенной матрицы, а также концентрацией металла. Данные исследования просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) Ag/CB наносистем показывают образование наночастиц серебра различного размера и формы, стабилизированных в матрице лиганда [16, 17]. Форма частиц в общем случае определяется конкуренцией двух процессов - тенденции к агрегации и минимизации поверхностной энергии наночастиц и упругой энергии жидкокристаллической матрицы. Быстрый нагрев (более 100 К/мин) соконденсата Ag/5CB до температур выше перехода в изотропное состояние системы ($T > 318$ К) приводит к стабилизации сферических наночастиц диаметром $d = (15 \pm 10)$ нм. Агрегация кластеров металла и контролируемый рост наночастиц в нематической мезофазе 5CB позволяет получить анизометричные частицы и их ориентационно упорядоченные ансамбли. Термостатирование образцов соконденсатов Ag/5CB при 273 – 293 К и увеличение содержания металла от 1 до 10 вес. % приводит к преимущественному росту стержнеобразных частиц металла с анизометричным отношением l/d более 20. Данные атомно-силовой микроскопии (tapping mode) образцов показывают образование в нематической фазе 5CB упорядоченных наноструктур, состоящих из однородно ориентированных анизометричных наночастиц серебра (рис. 5, а) и плоских квази-фрактальных 2D-агрегатов в смектической фазе 8CB, интеркалированных между смектическими бислоями (рис. 5, б) благодаря более сильному «боковым» межмолекулярным взаимодействиям цианобифенильных фрагментов и микрофазовому разделению.

Низкотемпературная послойная конденсация серебра, мезогенного компонента и активного мономера, способного к низкотемпературной полимеризации, с последующим термическим отжигом образцов позволяет получать образцы гибридных металл-мезогенных наносистем, включенных в полимерные пленки.

Оптические спектры образцов Ag/CB и Cu/CB с малой концентрацией металла при комнатной температуре (300 К) содержат характеристические полосы плазмонного поглощения наночастиц металлов при 420 – 440 нм и 560 – 600 нм. Увеличение концентрации металла и преимущественное формирование анизометричных наночастиц приводит к усилению поглощения в длинноволновом диапазоне спектра ($\lambda \geq 650$ нм).

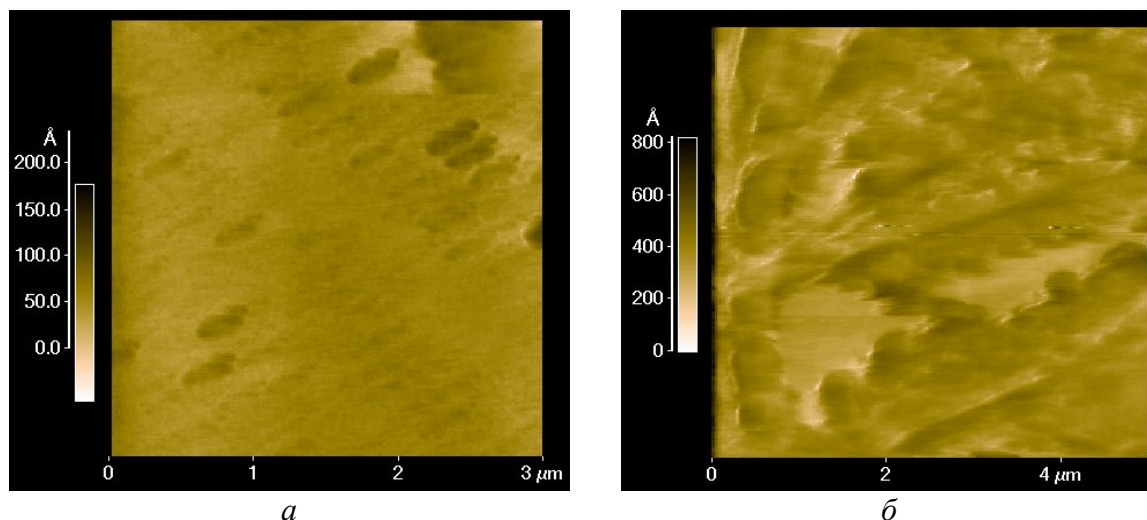


Рис. 5. Данные атомно-силовой микроскопии (tapping mode) для серебро-содержащих мезогенных пленок:

а – Ag/5CB (1/10) в нематической мезофазе; б – Ag/8CB (1/10) в смектической фазе

Взаимодействие пленочных образцов с парами четыреххлористого углерода приводит к уменьшению интенсивности полосы плазмонного поглощения наночастиц металла, что демонстрирует возможности сенсорного применения получаемых наноструктурированных пленок.

Заключение и перспективы

Были получены новые гибридные металл-мезогенные наносистемы на основе наночастиц серебра и меди и мезогенных производных алкилцианобифенилов и алкилцианофенилпиридинов, образующие в температурном интервале 80 – 300 К твердые и жидкокристаллические фазы с различным типом молекулярной организации. Контроль условий соконденсации и последующей термической обработки образцов позволяет направленно формировать наночастицы металла определенного размера и формы в диапазоне от 2 до 200 нм и их упорядоченных ансамблей. Установлено влияние типа молекулярной организации жидкокристаллических матриц на морфологию и супрамолекулярную структуру формируемых гибридных наносистем. Данные ПЭМ и АСМ свидетельствуют об образовании ориентационно упорядоченных ансамблей анизометричных наночастиц в нематической мезофазе и росте плоских квази-фрактальных 2D-агрегатов в смектической мезофазе.

Понимание закономерностей, контролирующих процессы зарождения, роста, стабилизации и самоорганизации неорганических наночастиц (металлов и полупроводников), включенных в мезогенные матрицы, позволит прогнозировать свойства гибридных наносистем и направленно регулировать их свойства и является предметом дальнейших исследований.

Автор выражает благодарность и искреннюю признательность проф. Г. Б. Сергееву и проф. А. В. Немухину (МГУ, Москва, РФ) за участие в обсуждении и продвижение работы. Автор благодарит проф. Д. Брюса (Университет г. Йорк, Вели-

кобритания) и проф. Л. Бремера (г. Потсдам, Германия) за плодотворное международное сотрудничество и интерес к работе, коллег из МГУ канд. хим. наук Ю. Н. Морозова за участие в ЭПР экспериментах, канд. физ.-мат. наук А. В. Боченкову, Н. В. Ожегову, Е. В. Поликарпова за помощь в квантово-химическом моделировании исследуемых систем и канд. физ.-мат. наук С. С. Абрамчука за проведение электронно-микроскопических исследований.

Работа финансово поддержана грантом INTAS 2000-00911, грантом Королевского Общества Великобритании и грантами РФФИ № 04-03-00478а, 08-03-00798а, 10-03-13547.

Список использованной литературы

1. *Lehn J. M.* Supramolecular Chemistry. Weinheim, New York: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. 281 p.
2. *Gleiter H.* // Acta Mater. 2000. Vol. 48. Issue 1. P. 1 – 29.
3. *Gusev A. I.* Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies. Moscow : Fizmatlit, 2005. 416 p.
4. *Суздаев И. П.* Нанотехнология : физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М. : КомКнига, 2006. 592 с.
5. *Klabunde K. J.* Nanoscale Materials in Chemistry. Wiley, New York, 2001. 304 p.
6. *Sergeev G. B.* Nanochemistry. Elsevier, Amsterdam, 2006. 249 p.
7. *Shabatina T. I., Sergeev G. B.* // Russ. Chem. Rev. 2003. Vol. 72. № 7. P. 571 – 589.
8. *Shabatina T. I., Sergeev G. B.* // Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering aspects. 2008. Vol. 313/314. P. 18 – 22.
9. *Shabatina T. I., Timoshenko V. A., Morosov Yu. N., Sergeev G. B.* // Material science and Engineering : C. 2002. Vol. 22. № 2. P. 193 – 196.
10. *Shabatina T. I.* // Moscow University Chemistry Bulletin. 2003. Vol. 57. № 5. P. 20 – 36.
11. *Sergeev G. B., Shabatina T. I.* // Frontiers in Surface and Interface Science / eds. Ch. B. Duke, E. W. Plummer. Surface Science, 2002. Vol. 500. P. 628 – 655.
12. *Shabatina T. I.* // Struct. Chem., 2007. Vol. 18. P. 511 – 517.
13. *Howard J. A., Joly H. A., Mile B.* // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 1275 – 1279.
14. *Shabatina T. I., Timoshenko V. A., Belyaev A. A., et al.* // Bull. Russian Acad. Sciences, 2002. Vol. 387. P. 193 – 196.
15. *Shabatina T. I., Morosov Yu. N., Timoshenko V. A., Sergeev G. B.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. Vol. 440. P. 325 – 333.
16. *Shabatina T. I., Sergeev G. B.* // Polymer Thin Films / ed. A. A. Hashim. InTech Pub, 2010. Chapter 11. P.185 – 196.
17. *Shabatina T. I.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. Vol. 545. P. 1268 – 1275.

Поступила в редакцию 18.09.2012 г.