

УДК 539.23

А. В. Казак^{1,2}, Л. Н. Жукова¹, М. И. Ковалева¹, Д. Н. Чausов², М. М. Кузнецов², Г. Ф. Габдулсадыкова³

САМООРГАНИЗАЦИЯ АЗОКРАСИТЕЛЯ КД-2 В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА – ШЕФФЕРА

¹НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: alexkazak86@gmail.com

²Московский государственный областной университет,
ул. Веры Волошиной, д. 24, 141014 Мытищи, Россия.

³Ивановская государственная медицинская академия,
Шереметевский пр., д. 8, 153012 Иваново, Россия.

С целью формирования ориентированных слоев мезогенов получены плавающие слои и пленки Ленгмюра – Шеффера азокрасителя КД-2. Построена модель монослоевой упаковки исследуемого соединения на воде и рассчитаны геометрические характеристики данной упаковки. Установлено, что площадь, приходящаяся на одну молекулу в плотнейшем монослое, равна $0,96 \text{ нм}^2$ ($A_{\text{мол}} = 0,96 \text{ нм}^2$). Изучены спектральные характеристики перенесенных пленок. Показано, что в конденсированной фазе (пленки Ленгмюра – Шеффера) происходят смещение максимума полосы поглощения в длинноволновую область и значительное ее уширение, что мы объясняем агрегированием молекул соединения в данных пленках.

Ключевые слова: азокраситель, модель, плавающие слои, пленки Ленгмюра – Шеффера, оптические свойства.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.74

А. В. Kazak^{1,2}, Л. Н. Zhukova¹, М. И. Kovaleva¹, Д. Н. Chausov², М. М. Kuznetsov², Г. Ф. Gabdulsadykova³

SELF-ORGANIZATION OF AZO DYE KD-2 IN FLOATING LAYERS AND LANGMUIR – SCHAEFER FILMS

¹Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: alexkazak86@gmail.com
²Moscow Region State University, 24 Very Voloshinoy St., Mytishi, 141014, Russia.
³Ivanovo State Medical Academy, 8 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153012, Russia.

For the formation of oriented layers of mesogens, floating layers and Langmuir-Schaefer films of azo dye KD-2 were obtained. A model of a monolayer packing of the investigated compound on water surface is constructed and the geometric characteristics of this package were calculated. It was established that the area per molecule in the densest monolayer is 0.96 nm^2 ($A_{\text{мол}} = 0.96 \text{ nm}^2$). The spectral characteristics of the transferred Langmuir – Schaefer films in the condensed phase are studied. It is shown that the maximum of the absorption band shifts to the long-wavelength region and the broadening of the band occurs, which we explain by aggregation of molecules in these films.

Key words: azo dye, model, floating layers, Langmuir – Schaefer films, optical properties.

Введение

В последние годы жидкие кристаллы и тонкие пленки красителей, полученные различными методами (вакуумным напылением, ленгмюровскими методами и др.) вызывают огромный интерес в научных кругах и производственной сфере. Они широко применяются как перспективные элементы органической наноэлектроники, OLED, сенсоров и фотовольтаики [1–3]. Чрезвычайно интересными соединениями, формирующими конденсированные фазы, являются жидкие кристаллы [4–7]. Они сочетают в себе комбинацию таких свойств, как подвижность и текучесть с дальним позиционным порядком. На сегодняшний день жидкие кристаллы (ЖК) широко известны благодаря их исключительно успешному применению в плоских панельных дисплеях. Но в действительности эти материалы обладают широким спектром уникальных и привлекательных свойств, которые обусловливают их огромный потенциал как для развития фундаментальной науки, так и для инновационных применений далеко за пределами дисплейных технологий [8]. В настоящее время существуют конструкции электрооптических и оптоэлектронных устройств на основе ЖК, органических и твердотельных светодиодов для систем отображения и преобразования информации, обладающие такими преимуществами перед другими системами, как компактность, малые управляющие напряжения, качество изображения и др. Однако развитие современных информационных технологий, промышленной, военной и потребительской электроники предъявляет такие новые требования к этим устройствам, как легкий вес, устойчивость к деформациям, устойчивость к механическим и термическим воздействиям и влажности, уменьшение энергопотребления в процессе эксплуатации устройства и при записи на него новой информации и др. Эти требования вызывают необходимость разработки новых элементов и материалов таких устройств и систем, а также исследования их свойств в ранее не изучавшихся условиях. К ним относятся ориентирующие слои, находящиеся на поверхности подложки и определяющие необходимую ориентацию жидких кристаллов. Среди известных материалов, ориентирующих ЖК, существенный интерес представляют те, которые в тонкопленочном состоянии после облучения поляризованным светом формируют анизотропную структуру [9–11]. Особое место среди фот

тоориентируемых материалов занимают азокрасители, тонкие пленки которых обладают высокой энергией сцепления с жидким кристаллом, термо- и фотостабильностью [12–15]. Однако тонкопленочные материалы азокрасителей в основном получают методами *spin-coating* или *Mayer-Rod Coating*, что подразумевает их полное структурное разупорядочение. Ленгмюровские методы позволяют сразу получать упорядоченные пленки, что позволяет исключить дополнительные затраты на их ориентацию. Несмотря на почти вековую историю своего развития и модернизации, ленгмюровские методы не потеряли своей актуальности по сей день и активно используются при получении материалов для различных областей наноэлектроники [16–19]. В отличие от других способов формирования и нанесения тонких пленок они не требуют дорогостоящего оборудования или каких-то специальных условий, что выгодно их отличает от методов, требующих высоких температур, вакуума и пр. Однако, регулируя легко изменяемые факторы во время образования монослоя (например, начальную степень покрытия поверхности, скорость сжатия, температуру), можно добиться существенного различия в его конечных параметрах [20–25]. С помощью этих методов формируются плавающие монослои самых различных, в том числе композитных материалов [26–32]. Затем их можно перенести на твердые подложки, получая пленки заданной толщины, которые достаточно легко контролировать, зная количество слоев и толщину единичного слоя (из информации о строении молекул вещества в монослое) [33].

Таким образом, целью настоящей работы был выбор условий получения упорядоченных пленок Ленгмюра – Шеффера (ЛШ), позволяющий их использование в качестве ориентантов для жидких кристаллов. Были получены однородные ленгмюровские слои и пленки Ленгмюра – Шеффера азокрасителя КД-2 (рис. 1), а также определены оптические свойства ЛШ-пленок.

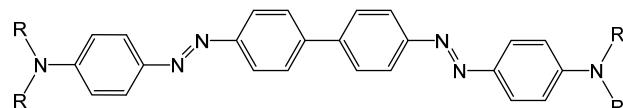


Рис. 1. Структурная формула исследуемого азокрасителя КД-2 (где R – C₄H₉)

Fig. 1. Structural formula of the azo dye KD-2 (where R – C₄H₉)

Эксперимент

В работе исследовался химически чистый азокраситель КД-2, произведенный НИОПИК, Россия.

Построение модели молекулы азокрасителя, мономолекулярного слоя и расчет их геометрических характеристик выполнены по методу, указанному ранее [34, 35]. Эти данные были использованы для определения типа упаковки молекул в плавающих слоях.

Для исследуемого вещества проводили расчет начальной степени покрытия молекулами соединения поверхности воды (c). Расчет c осуществлялся по формуле (1):

$$c = \frac{N_M \cdot S_{\text{тени}}}{S_{\text{ван}} \cdot 100} \%, \quad (1)$$

где N_M – число молекул, нанесенных на рабочую поверхность ванны, $S_{\text{тени}}$ – площадь тени молекулы (при плоском расположении yz -проекция), $S_{\text{ван}}$ – рабочая поверхность ванны. Общее число молекул, находящихся на рабочей площади N_M , рассчитывалось без учета молекул, увлекаемых с поверхности воды растворителем в процессе испарения. Число молекул в слое определялось по формуле (2):

$$N_M = \frac{N \cdot b \cdot g}{100 \cdot M}, \quad (2)$$

где N – число Авогадро $= 6,023 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-1}$; b – количество нанесенного раствора в граммах; g – вес. % вещества в растворе; M – молярный вес.

Ленгмюровские слои формировали из раствора исследуемого соединения в хлороформе ($C = 0,023 \text{ мас. \%}$ и $C = 0,0033 \text{ мас. \%}$, где C – массовая доля растворенного вещества) на установке фирмы *NT-MDT* (Россия) при исходной степени покрытия поверхности $c = 23 \%$. Скорость сжатия слоя составляла $55 \text{ см}^2/\text{мин}$.

Тонкие пленки получали переносом слоев с поверхности воды на стеклянные подложки при комнатной температуре (293–295 K) и поверхностном давлении $\pi = 0,4 \text{ мН/м}$. Перенос слоев с поверхности воды осуществлялся методом Ленгмюра – Шеффера (горизонтальный лифт), $n = 15$ слоев.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) раствора и тонких пленок регистрировали в диапазоне 300–1100 нм на спектрофотометре *UV-1800 Shimadzu* (Германия).

Результаты и их обсуждение

При моделировании плавающих слоев молекулы азокрасителя располагали в одной плоскости, что соответствует монослоевой упаковке. Сформированный монослой помещался на поверхность смоделированного ранее объема воды. После оптимизации методом молекулярной механики получалась модель мономолекулярного слоя на поверхности воды, состоящая из нескольких молекул (рис. 2). По полученным данным рассчитывали модельную площадь элементарной повторяющейся ячейки. Для исследуемого соединения площадь, приходящаяся на одну молекулу в плотнейшей мономолекулярной упаковке, равна $0,96 \text{ нм}^2$. Рассчитанный размер площади затем сравнивали с площадями, полученными в эксперименте, и на основании полученных результатов делали вывод о структуре слоя.

Было установлено, что при концентрации раствора $C = 0,023 \text{ мас. \%}$ ($c = 23 \%$) азокраситель КД-2 склонен к сильной агрегации, которая приводит к отсутствию формирования стабильных плавающих слоев. Только уменьшением концентрации до $C = 0,0033 \text{ мас. \%}$ ($c = 23 \%$) мы смогли добиться образования ленгмюровского слоя (рис. 3). При данных условиях формируются плавающие слои, сохраняющие свою структуру с течением времени.

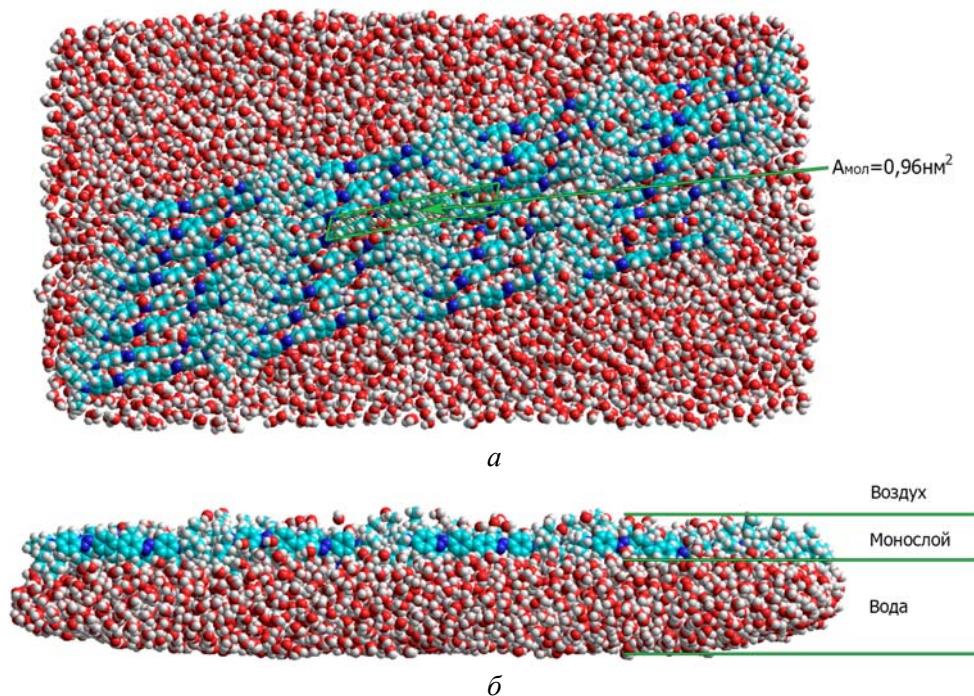


Рис. 2. Модель монослоевой упаковки азокрасителя КД-2 на поверхности воды: а – вид сверху, б – вид сбоку
Fig. 2. Monomolecular layer packing model of the azo dye KD-2 on the water surface: a – top view, b – side view

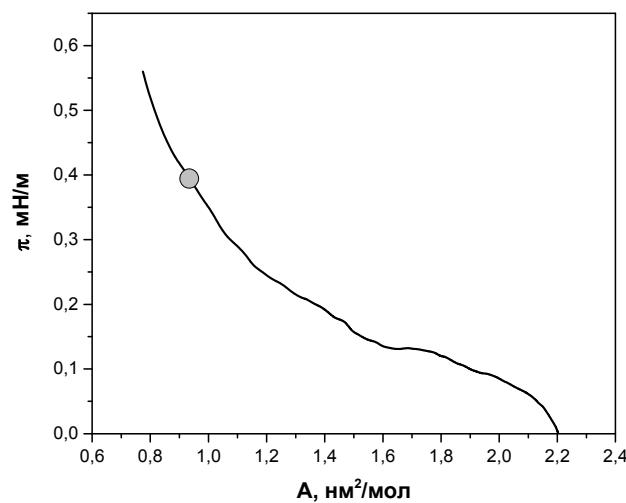


Рис. 3. Изотерма сжатия азокрасителя КД-2 (c = 23 %)
Fig. 3. π -A isotherm of the azo dye KD-2 (c = 23 %)

Для изучения оптических свойств азокрасителя КД-2 в тонкопленочных материалах перенос плавающих слоев на стеклянную подложку осуществлялся из плотнейшего монослоя $A_{\text{мол}} = 0,96 \text{ нм}^2$ (на рис. 3 условия переноса обозначены точкой).

Анализ спектров поглощения раствора в хлороформе ($\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ нм}$) и пленках ($\lambda_{\text{max}} = 326 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{max}} = 499 \text{ нм}$, соответственно) по-

казал, что в ЛШ-пленках по сравнению с раствором проявляется батохромное смещение полос поглощения и значительное их уширение (рис. 4). В [36] авторы объясняют батохромное смещение полос изменением структуры, связанной с формированием агрегатов или с более плотной упаковкой. Эти данные свидетельствуют о сильной агрегации молекул азокрасителя КД-2 в ЛШ-пленках по сравнению с раствором.

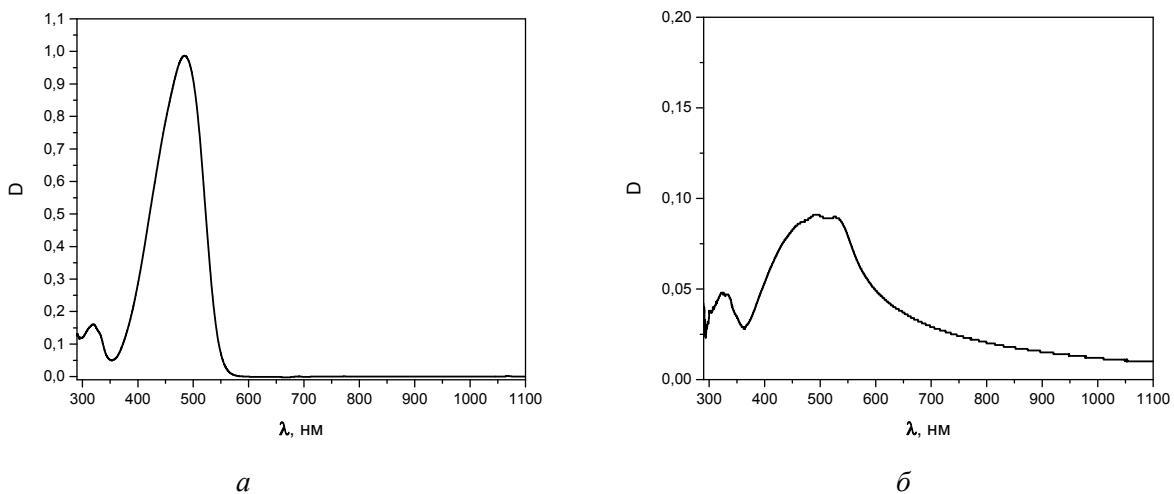


Рис. 4. Электронные спектры поглощения азокрасителя КД-2:
а – в хлороформе, б – пленки Ленгмюра – Шеффера ($n = 15$)

Fig. 4. Absorption spectra of the azo dye KD-2: a – in chloroform, b – Langmuir – Schaefer film ($n = 15$)

Заключение

В рамках работы была построена модель мономолекулярного слоя азокрасителя КД-2 и рассчитаны его геометрические характеристики. Площадь, приходящаяся на одну молекулу в плотнейшем монослое, составляет $0,96 \text{ нм}^2$. Получены его однородные плавающие слои и пленки Ленгмюра – Шеффера. Спектральные характеристики азокрасителя в пленках Ленгмюра – Шеффера отличаются от таковых в растворе. В пленках Ленгмюра – Шеффера происходит смещение полос поглощения в длинноволновую область и значительное их уширение, что свидетельствует о протекании агрегационных процессов в пленках. Определены условия получения упорядоченных тонких пленок данного материала, позволяющие их

использование в качестве ориентантов для жидких кристаллов. Показано, что однородные ленгмюровские слои формируются при концентрации раствора азокрасителя КД-2 меньше 0,0033 мас. % и начальной степени покрытия поверхности $c = 23 \text{ \%}$. Большие концентрации раствора приводят к образованию на поверхности воды 3D-агрегатов, таким образом, однородные ленгмюровские слои не формируются ($\pi = 0 \text{ мН/м}$).

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ, № 16.1037.2017/4.6 и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-07-00727_a).

Список литературы / References

1. Mei J., Leung N.L.C., Kwok R.T.K., Lam J.W.Y., Tang B.Z. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar. *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11718–11940. **DOI:** 10.1021/acs.chemrev.5b00263.
2. Chen Y., Wang Q., Chen J., Ma D., Yan D., Wang L. Organic semiconductor heterojunction as charge generation layer in tandem organic light-emitting diodes for high power efficiency. *Organic Electronics*, 2012, **13** (7), 1121–1128. **DOI:** 10.1016/j.orgel.2012.03.013.
3. Parkhomenko R., Sukhikh A., Klyamer D., Krasnov P., Gromilov S., Kadem B., Hassan A., Basova T. Thin films of unsubstituted and fluorinated palladium phthalocyanines: structure and sensor response toward ammonia and hydrogen. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121** (2), 1200–1209. **DOI:** 10.1021/acs.jpcc.6b10817.
4. Kasyanova I.V., Gorkunov M.V., Artemov V.V., Geivandov A.R., Mamonova A.V., Palto S.P. Liquid crystal metasurfaces on micropatterned polymer substrates. *Optics Express*, 2018, **26** (16), 20258–20269. **DOI:** 10.1364/OE.26.020258.
5. Shtykov N.M., Palto S.P., Umanskii B.A., Geivandov A.R. Study of lasing in liquid-crystal systems with microgratings. *Crystallography Reports*, 2018, **63** (4), 633–640. **DOI:** 10.1134/S1063774518040259.
6. Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Zharnikova N.V., Alexandrov A.I., Semeikin A.S., Kazak A.V. Influence of meso-substituted porphyrins molecular structure on their mesogenicity. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2010, **525**, 184–193. **DOI:** 10.1080/15421401003799557.
7. Ong L.-K., Ha S.-T., Yeap G.-Y., Lin H.-C. Heterocyclic pyridine-based liquid crystals: synthesis and mesomorphic properties. *Liquid Crystals*, 2018, **45** (11), 1574–1584. **DOI:** 10.1080/02678292.2018.1455225.
8. Lagerwall J.P.F., Scalia G. A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology. *Current Applied Physics*, 2012, **12**, 1387–1412. **DOI:** 10.1016/j.cap.2012.03.019.
9. Ichimura K. Photoalignment of Liquid-Crystal Systems. *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1847–1873. **DOI:** 10.1021/cr980079e.
10. Yaroshchuk O., Reznikov Yu. Photoalignment of liquid crystals: basics and current trends. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 286–300. **DOI:** 10.1039/C1JM13485J.
11. Невская Г. Е., Томилин М. Г., Чигринов В. Г. Достижения в ориентации жидкких кристаллов // Жидк. крист. и их практич. использ. 2009. № 1. С. 5–23. [Nevskaya G.E., Tomilin M.G., Chigrinov V.G. Achievements in liquid crystals orientation. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2009, 1, 5–23. (in Russ.)].
12. Микулич В. С. Формирование и свойства тонкопленочных фотоориентируемых материалов для оптических устройств: дис. ... канд. хим. наук. Минск, Бел. гос. ун-т, 2016. 140 с. [Mikulich V.S. Thin-film photo-oriented materials for optical devices: formation and properties. PhD thesis (Chem.). Minsk, 2016, 140 p. (in Russ.)].
13. Козенков В. М., Спахов А. А., Беляев В. В., Чaucов Д. Н., Чигринов В. Г. Спектральная фотосенсибилизация оптической анизотропии в твердотельных пленках поли(винилциннамата) // Журнал технической физики. 2018. Т. 88, № 4. С. 592–596. **DOI:** 10.21883/JTF.2018.04.45729.2263. [Kozenkov V.M., Spakhov A.A., Belyaev V.V., Chausov D.N., Chigrinov V.G. Spectral Photosensitization of Optical Anisotropy in Solid Poly(Vinyl Cinnamate) Films. *Technical Physics*, 2018, **63** (4), 576–580. **DOI:** 10.1134/S1063774518040138].
14. Барабанова Н. Н., Беляев В. В., Богданов Д. Л., Бугримов А. Л., Дадиванян А. К., Назаров А. П., Чигринов В. Г. Влияние димеризации молекул азокрасителей на свойства систем ЖК-краситель при взаимодействии с лазерным излучением // Жидк. крист. и их практич. использ. 2015. Т. 15, № 3. С. 103–108. [Barabanova N.N., Belyaev V.V., Bogdanov D.L., Bugrimov A.L., Dadivanyan A.K., Nazarov A.P., Chigrinov V.G. Effect of azo dyes molecules dimerization on properties of LC – dye systems under laser irradiation. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2015, **15** (3), 103–108. (in Russ.)].
15. Chausov D.N. Interaction of dyes CD-1 and SD-1 with the surface of oligodimethylsiloxane. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2018, **996**, 012019. **DOI:** 10.1088/1742-6596/996/1/012019.
16. Ariga K., Yamauchi Y., Mori T., Hill J.P. 25th Anniversary Article: What can be done with the Langmuir-Blodgett method? Recent developments and its critical role in materials science. *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 6477–6512. **DOI:** 10.1002/adma.201302283.
17. Garakani M.A., Abouali S., Zhang B., Takagi C.A., Xu Z.-L., Huang J.-Q., Huang J., Kim J.-K. Cobalt carbonate and cobalt oxide graphene aerogel composite anodes for high performance Li-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6** (21), 18971–18980. **DOI:** 10.1021/am504851s.
18. Sekretaryova A.N., Beni V., Eriksson M., Karyakin A.A., Turner A.P.F., Vagin M.Yu. Cholesterol self-powered biosensor. *Analytical Chemistry*, 2014, **86** (19), 9540–9547. **DOI:** 10.1021/ac501699p.
19. Marfin Yu.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Rumyantsev E.V., Molchanov E.E., Kuznetsov V.V., Chumakov A.S., Glukhovskoy E.G. Synthesis and spectral properties of preorganized BODIPYs in solutions and Langmuir-Schaefer films. *Applied Surface Science*, 2017, **424**, 228–238. **DOI:** 10.1016/j.apsusc.2017.04.014.
20. Hoffmann F., Hühnerfuss H., Keith J. Stine temperature dependence of chiral discrimination in Langmuir mo-

- nolayers of *n*-acyl amino acids as inferred from π/A measurements and infrared reflection-absorption spectroscopy. *Langmuir*, 1998, **14** (16), 4525–4534. **DOI:** 10.1021/la9802670.
21. Kazak A., Usol'tseva N., Bykova V., Semeikin A., Yudin S. Influence of *meso*-substituted porphyrins molecular structure on their self-organization in floating layers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, **541**, 28–34. **DOI:** 10.1080/15421406.2011.569529.
22. Villeneuve M., Kawai M., Kanashima H., Watanabe M., Minnikin D. E., Nakahara H. Temperature dependence of the Langmuir monolayer packing of mycolic acids from *Mycobacterium tuberculosis*. *Biochim. Biophys. Acta*, 2005, **1715** (2), 71–80. **DOI:** 10.1016/j.bbamem.2005.07.005.
23. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Dyakova Yu.A., Marchenkova M.A., Nabatov B.V., Tereshchenko E.Yu., Kholodkov I.V. Optical properties and supramolecular organization of mix-substituted phthalocyanine holmium complex in Langmuir-Schaefer films. *Macroheterocycles*, 2015, **8** (3), 284–289. **DOI:** 10.6060/mhc150972k.
24. Казак А. В., Усольцева Н. В., Юдин С. Г., Быкова В. В., Семейкин А. С. Надмолекулярная организация ленгмюровских пленок *мезо*-замещенных производных порфирина // Жидк. крист. и их практич. использ. 2011. № 2. С. 52–58. [Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Yudin S.G., Bykova V.V., Semeikin A.S. Supramolecular structure of *meso*-substituted porphyrin derivatives Langmuir films. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2011, (2), 52–58. (in Russ.)].
25. Усольцева Н. В., Быкова В. В., Ананьев Г. А., Александров А. И., Пашкова Т. В., Казак А. В., Семейкин А. С., Глазунов А. В., Любимова Т. В., Юдин С. Г., Палто С. П. Мезоморфизм *мезо*-тетразамещенных тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов // Жидк. крист. и их практич. использ. 2009. № 4. С. 37–46. [Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Anan'eva G.A., Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Kazak A.V., Semeikin A.S., Glazunov A.V., Lyubimova T.V., Yudin S.G., Palto S.P. Mesomorphism of *meso*-tetrasubstituted tetraphenyl-porphyrins and their metal complexes. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2009, (4), 37–46. (in Russ.)].
26. Yeryukov N.A., Milekhin A.G., Sveshnikova L.L., Duda T.A., Pokrovsky L.D., Gutakovskii A.K., Batsanov S.A., Rodyakina E.E., Latyshev A.V., Dietrich R.T. Synthesis and characterization of Cu_xS (x = 1–2) nanocrystals formed by the Langmuir–Blodgett technique. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118** (40), 23409–23414. **DOI:** 10.1021/jp507355t.
27. Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kazak A.V., Giricheva N.I., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Bodnarchuk V.V., Yablonskii S.V. Mix-substituted phthalocyanine derivatives and their metal complexes as prospective nanostructured materials. *Opto-Electronics Review*, 2017, **25** (2), 127–136. **DOI:** 10.1016/j.opelre.2017.03.003.
28. Ngyugen H., Cathy E., Mc N. Determination and comparison of how the chain number and chain length of a lipid affects its interactions with a phospholipid at an air/water interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, **118** (22), 5901–5912. **DOI:** 10.1021/jp500840a.
29. Казак А. В., Усольцева Н. В., Смирнова А. И., Боднарчук В. В., Сульянов С. Н., Яблонский С. В. Структура и физико-химические свойства тонкопленочных фотополупроводниковых элементов на основе производных порфина // *Кристаллография*. 2016. Т. 61, № 3. С. 462–467. **DOI:** 10.7868/S0023476116030152. [Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Bodnarchuk V.V., Sul'yanov S.N., Yablonskii S.V. Structure and physico-chemical properties of thin-film photo-semiconductor cells based on porphine derivatives. *Crystallography Reports*, 2016, **61** (3), 493–498. **DOI:** 10.1134/S1063774516030159].
30. Marchenkova M.A., Dyakova Y.A., Tereshchenko E.Yu., Kovalchuk M.V., Vladimirov Y.A. Cytochrome c complexes with cardiolipin monolayer formed under different surface pressure. *Langmuir*, 2015, **31** (41), 12426–12436. **DOI:** 10.1021/acs.langmuir.5b03155.
31. Chumakov A.S., Al-Alwani A.J., Gorbachev I.A., Ermakov A.V., Kletsov A.A., Glukhovskoy E.G., Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Shtykov S.N. Temperature and mixing ratio effects in the formation of CdSe/CdS/ZnS quantum dots with 4'-*n*-octyl-4-*p*-cyanobiphenyl thin films. *BioNanoscience*, 2017, **7** (4), 666–671. **DOI:** 10.1007/s12668-017-0449-4.
32. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Yudin S.G., Sotsky V.V., Semeikin A.S. Influence of *meso*-substituted tetraphenylporphyrin derivatives structure on their supramolecular organization in floating layers and Langmuir–Blodgett films. *Langmuir*, 2012, **28** (49), 16951–16957. **DOI:** 10.1021/la303958q.
33. Li T., Shang W., Zhang F., Mao L., Tang C., Song M., Du C., Wu Y. Luminescent properties of europium complexes with different long chains in Langmuir–Blodgett (LB) films. *Engineering*, 2011, **3** (4), 301–311. **DOI:** 10.4236/eng.2011.34035.
34. Казак А. В., Усольцева Н. В., Быкова В. В., Семейкин А. С., Юдин С. Г. Сравнительный анализ надмолекулярной организации в плавающих слоях *мезо*-замещенных тетрафенилпорфиринов // Жидк. крист. и их практич. использ. 2010. № 4. С. 90–97. [Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Semeikin A.S., Yudin S.G. Comparative analysis of supramolecular organization in floating layers of *meso*-substituted tetraphenylporphyrines. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2010, (4), 90–97. (in Russ.)].

35. Казак А. В., Усольцева Н. В., Смирнова А. И., Кашицын А. С., Ковалева М. И. Моделирование надмолекулярной упаковки в плавающих слоях смешанно-замещенных производных фталоцианина // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 4. С. 85–90. [Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kashitsyn A.S., Kovaleva M.I. Modeling of supramolecular organization of mixed-substituted phthalocyanine derivatives in floating layers. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2014, **14** (4), 85–90. (in Russ.)].
36. Kasha M., Rawls H.R., Ashraf El-Bayoumi M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*, 1965, **11** (3/4), 371–392.
DOI: 10.1351/pac196511030371.

Поступила в редакцию 3.09.2018 г.

Received 3 September 2018