

УДК 532.783

С. Г. Полушин, А. В. Захряпа, В. Б. Рогожин, Г. Е. Полушина, А. А. Шевлягин,
М. Е. Палёнов, И. П. Коломиец, А. В. Комолкин, Е. И. Рюмцев

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТРОПНЫХ РАСПЛАВОВ СМЕКТИЧЕСКИХ 4-*n*-АЛКИЛ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

Санкт-Петербургский государственный университет,
ул. Ульяновская, д. 1, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия
E-mail : polushin@land.ru

Исследовано электрическое двойное лучепреломление в изотропных расплавах двух смектических гомологов ряда nCB с $n=10, 12$. Измерения выполнялись выше температуры просветления в широком температурном диапазоне порядка 60 градусов с погрешностью менее 1 %. Показано, что температурная зависимость обратной величины постоянной Керра в изотропном расплаве жидких кристаллов 10CB и 12CB имела вид $1/K \sim (T-T^)$, где T^* – температура мнимого фазового перехода второго рода, что позволяет использовать для описания электрооптических свойств изотропного расплава модель Ландау – Де Жена с ориентационным и координационным параметрами порядка. Было установлено, что внутри изотропного состояния происходит резкое изменение электрооптических свойств, в результате чего зависимость $1/K \sim (T-T^*)$ аппроксимируется двумя прямыми с разными наклонами. Этот факт, так же как и наличие для каждого из исследованных ЖК двух значений температуры T^* , обусловлен структурным переходом в изотропной фазе. Можно предположить, что переход в смектических жидких кристаллах 10CB и 12CB происходит между низкотемпературным расплавом, характеризующимся ближним ориентационным и координационным порядками, и высокотемпературным расплавом, в котором сохраняется только ближний ориентационный порядок.*

Ключевые слова: эффект Керра, изотропная фаза, смектик

S. G. Polushin, A. V. Zakhryapa, V. B. Rogozhin, G. E. Polushina, A. A. Shevlyagin,
M. E. Palenov, I. P. Kolomiets, A. V. Komolkin, E. I. Rjuntsev

ELECTROOPTIC PROPERTIES OF ISOTROPIC MELTS OF SMECTIC 4-*n*-ALKYL-4'-CYANOBIPHENYLS

Saint-Petersburg State University,
Ulianovskaya, 1, 198504 Saint-Petersburg, Petrodvoretc, Russia,
E-mail: polushin@land.ru

The electric birefringence in the isotropic melts of two smectic nCB homologues with $n = 10, 12$ was investigated. Measurements were performed above clearing temperature in a wide temperature range of about 60 degrees with an experimental error of less than 1 %. It is shown that the temperature dependence of the reciprocal of the Kerr constant in the isotropic melt of 10CB and 12CB liquid crystals had the form $1/\sim(T-T^)$, where T^* is a temperature of virtual phase transition of the second order and it allows to make a description of the electro-optical properties of the isotropic melt by the Landau – de Gennes model with orientation and coordination order parameters. It was found that in the isotropic state a sharp change of electrooptic properties takes place, whereby the dependence $1/\sim(T^*-T)$ is approximated by two straight lines with different slopes. This fact, as well as availability for each of the studied liquid crystals of two temperature values T^* is caused by a structural transition in the isotropic phase. It can be assumed that the transition in the smectic liquid crystals*

10CB and 12CB occurs between the low-temperature melt, characterized by short-range orientation and coordination orders and the high temperature melt, which retains only the short-range orientation order.

Key words: *Kerr effect, isotropic phase, smectic.*

Введение

Термотропные жидкие кристаллы выше температуры просветления T_c превращаются в изотропную жидкость. Ее свойства во многом определяются ближним молекулярным порядком, который сильно зависит от температуры и достигает максимальных величин вблизи T_c . В результате этого физические эффекты, чувствительные к ближнему порядку, резко нарастают по величине около перехода в ЖК-фазу. Как было установлено еще в начале прошлого века, к таким эффектам относятся магнитное, динамическое и электрическое двойное лучепреломление [1–2]. Эффекты эти хорошо исследованы; показано, что они могут быть описаны с помощью модели фазовых переходов Ландау – Де Жена. Особенностью выполнявшихся ранее исследований свойств изотропных расплавов было то, что исследовалось поведение вещества в ограниченном температурном интервале порядка $15\text{--}20^\circ$ выше T_c , при этом объектами исследования были исключительно нематикки. Вместе с тем смектики представляют интерес как жидкости, имеющие более сложную по сравнению с нематиками молекулярную организацию, поскольку обладают как ориентационным, так и слоевым координационным порядком. Немногочисленные исследования электрического двойного лучепреломления расплавов веществ в окрестности фазового перехода из изотропного в смектическое состояние установили, что несмотря на общий с нематиками вид температурных зависимостей постоянной Керра, электрооптические свойства смектиков имеют ряд особенностей [3–5]. Так, возрастание величины постоянной Керра при приближении к температуре фазового перехода в изотропных расплавах смектических жидких кристаллов выражено гораздо слабее, чем в расплавах нематиков. При этом у смектиков величина разности $T_c - T^*$, где T^* – температура мнимого фазового перехода второго рода, существенно, иногда во много раз, превышает эту величину у нематиков. Эти особенности в свойствах изотропной фазы смектиков получили удовлетворительное объяснение в теоретических моделях, учитывающих наличие двух типов ближнего порядка – ориентационного и координа-

ционного, а также их взаимного влияния [5, 6].

Исследования смектиков показали, что в их изотропной фазе могут существовать структурные переходы изотропная фаза – изотропная фаза (изо – изо). Первоначально эти переходы были найдены только у хиральных соединений: как у низкомолекулярных [7–9], так и у гребнеобразных полимеров с хиральными боковыми группами [10]. Однако совсем недавно мы установили наличие перехода изо – изо также и в изотропных расплавах нехиральных смектических гребнеобразных полимеров с цианобифенильными боковыми группами [11].

Переходы внутри изотропной фазы могут быть обусловлены рядом факторов: молекулярной и надмолекулярной структурой расплава [12], внешними условиями – температурой и давлением [13] и т. д. Поскольку переходы изо-изо, о которых шла речь ранее, были обнаружены в совершенно разных по химической структуре смектиках, то наиболее простая и универсальная модель явления может заключаться в следующем. Ближний порядок в изотропном расплаве конкретного мезогена выше температуры T_c соответствует типу дальнего порядка в жидкокристаллической фазе этого мезогена ниже T_c : например, если нематик выше температуры T_c характеризуется ближним ориентационным порядком квази-нематического типа, то у смектика в изотропной фазе непосредственно выше T_c преобладает ближний порядок смектического типа. При изменении температуры в изотропной фазе ближний порядок должен меняться: он упрощается и убывает по величине по мере повышения температуры. Поэтапное изменение ближнего порядка от одного квази-смектического вида к другому и/или от квази-смектического к квази-нематическому может происходить внутри изотропной фазы, проявляясь макроскопически в виде переходов изотропная фаза – изотропная фаза. Следовательно, переходы изо – изо следует ожидать в расплавах жидкокристаллических соединений, имеющих фазовый переход смектик – изотропная фаза, поскольку в этом случае при повышении температуры в пределах изотропно-жидкого состояния ближний порядок может качественно измениться.

На данный момент были обнаружены переходы изо-изо в низкомолекулярных хиральных смектиках, а также в высокомолекулярных гребнеобразных полимерах с хиральными и нехиральными (алкилцианобифенильными) боковыми группами. Поскольку за ориентационный порядок в гребнеобразных полимерах ответственны в первую очередь боковые мезогенные группы, следующим естественным шагом в поисках переходов в изотропной фазе является экспериментальное исследование расплавов, образованных аналогами боковых групп полимера – алкилцианобифенилов.

Целью данной работы является исследование электрооптических свойств изотропных расплавов с достаточной точностью и в максимально широкой температурной области с тем, чтобы проследить изменение ближнего порядка в расплаве низкомолекулярных смектиков как вблизи фазового перехода в жидкокристаллическое состояние, так и на значительном удалении от T_c .

Эксперимент

В работе были исследованы два смектических гомолога из ряда nCB: 4-*n*-децил-4'-цианобифенил (10CB) и 4-*n*-додецил-4'-цианобифенил (12CB), их общая структурная формула представлена на рис. 1, а температуры просветления T_c , определенные нами в электрооптической ячейке, – в таблице.

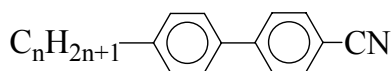


Рис. 1. Структурная формула жидких кристаллов nCB, $n = 10$ и 12

Вещества из ряда nCB синтезированы в 70-х годах [14], поэтому по результатам их исследований опубликованы уже сотни работ. Методом эффекта Керра ранее изучались практически только нематические гомологи nCB, например в работах [15,16].

Измерение эффекта Керра выполнялось в импульсном электрическом поле напряженностью E до $1,5 \times 10^3$ В/см с длительностью импульсов до 1 мс, при отношении промежутка между импульсами к продолжительности самого импульса ≥ 500 . Использовалась высокочувствительная компенсационная методика измерения двулучепреломления с применением модулятора эллиптической поляризации света [17]. Источником света служил твердотельный лазер Photocor-DL/R с длиной волны 654 нм мощностью 10 мВт; оптический сигнал регистрировался фотоэлектронным множителем, после чего электрический

сигнал усиливался и фильтровался селективным микровольтметром и после преобразования на АЦП Актаком АСК-3106 обрабатывался с помощью компьютера. Большая величина постоянной Керра алкилцианобифенилов, обусловленная дипольным моментом CN группы и анизотропией молекул, а также высокая чувствительность измерительного комплекса позволили выполнить измерения K с погрешностью менее 1%. Электрооптические измерения выполнялись в условиях термодинамического равновесия. Предварительно перед каждым измерением образец термостатировали в течение 15–20 минут, процедура измерения при постоянной температуре занимала 10–20 минут. Термостатирование выполнялось с точностью лучше $0,1^\circ$. Зависимость постоянной Керра K от температуры T полностью воспроизводилась при повторных измерениях, производившихся на том же образце спустя несколько суток, температурного гистерезиса K или деструкции образца не наблюдалось.

Результаты и их обсуждение

Величина индуцированного электрическим полем двойного лучепреломления Δn_E связана с постоянной Керра K и напряженностью электрического поля E законом Керра: $\Delta n_E = KE^2$. Установлено, что в изотропной фазе исследованных образцов закон Керра выполнялся (рис. 2), что и позволило экспериментально определить постоянную K , которая для каждой температуры определялась из угла наклона Δn_E от U^2 . Здесь $U = Ed$, где d – ширина зазора между электродами ячейки Керра.

Результаты измерений температурной зависимости постоянной K в изотропной фазе обоих исследованных смектиков в интервале температур 60° представлены на рис. 4 и 5. Благодаря широкому температурному интервалу и достаточной точности измерений ясно проявились особенности, отличающие эти графики от ранее полученных для нематических ЖК. Классическая зависимость $K \sim 1/(T - T^*)$ делится при температуре T_{ii} на два прямолинейных отрезка с разными наклонами; для смектика 10CB значение T_{ii} равно $60,3^\circ \text{C}$, для смектика 12CB – $69,1^\circ \text{C}$. Температура T_{ii} примерно на 10° выше T_c . Очевидно, что вблизи температуры T_{ii} электрооптические свойства изотропного расплава исследованных смектиков изменяются.

Выражение, связывающее постоянную Керра с температурой, а также молекулярными параметрами и макроскопическими свойствами расплава, было предложено Чандрасекаром [18]. В самом общем виде оно может быть записано как $K=A/a(T-T^*)$. Здесь A – константа, включающая в себя множители внутреннего поля, дипольный момент и угол его наклона к продольной оси молекулы, электрическая и оптическая анизотропия молекулы, показатель преломления расплава. Температурная зависимость задана знаменателем $a(T-T^*)$. Температурное изменение K всегда в пределах погрешности описывали единственной функциональной зависимостью $K(T)$ и, соответственно, одним значением предельной температуры существования изотропной фазы T^* , за исключением тех работ, в которых мы ранее обнаружили переход изотропная фаза – изотропная фаза [10–12]. В таких случаях наиболее вероятной причиной изменения зависимости $K(T)$ являлось изменение ближнего молекулярного порядка при переходе.

Из наклонов прямолинейных отрезков на графиках рис. 3 и 4 были определены значения $K(T-T^*)_{1,2}$, являющиеся фундаментальной электрооптической характеристикой, связанной с физическими свойствами расплава (см. табл.). Здесь индексы 1 и 2 относятся к низкотемпературному и высокотемпературному участкам, соответственно. Очевидно, что для каждой области изотропной фазы существуют и собственные значения температуры T^* , оно приведено в таблице как T^*_1 и T^*_2 . Отношение $K(T-T^*)_1/K(T-T^*)_2$, отражающее степень изменения наклона в точке перехода, имеет большую величину порядка 1,5 для обоих ЖК. Это позволяет нам утверждать, что наблюдаемый эффект не может быть обусловлен экспериментальной погрешностью. Полученные результаты указывают на то, что в изотропной фазе при температуре T_{ii} происходит изменение структуры расплава (структурный переход).

Результаты электрооптических измерений для смектиков 10СВ и 12СВ

Образец	T_c , С	T_1^* , С	T_2^* , С	T_{ii} , С	$T_{ii}-T_c$, С	$K(T-T^*)_1 \times 10^8$, (см/300В) ² К	$K(T-T^*)_2 \times 10^8$, (см/300В) ² К	$\frac{K(T-T^*)_2}{K(T-T^*)_1}$
10СВ	50,9	47,6	40,9	60,3	9,4	$5,19 \pm 0,14$	$7,98 \pm 0,06$	1,53
12СВ	57,7	51,2	43,8	69,1	11,4	$4,81 \pm 0,07$	$6,79 \pm 0,02$	1,41

Здесь T_c – температура просветления, $T^*_{1,2}$ – температуры предельного существования изотропной фазы, T_{ii} – температура структурного перехода.

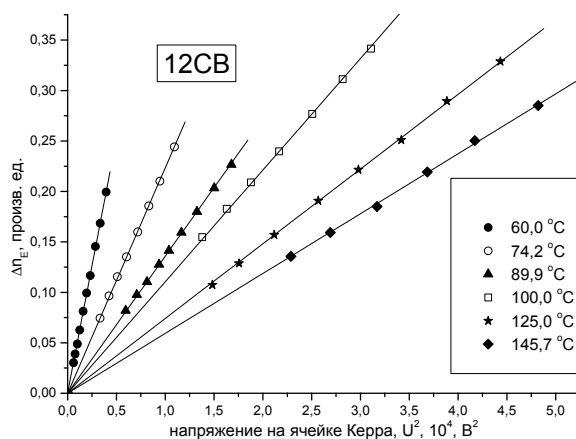


Рис. 2. Пример зависимости двойного лучепреломления от квадрата электрического напряжения на ячейке Керра, ЖК 12СВ. Очевидно выполнение закона Керра при всех температурах и использованных напряжениях

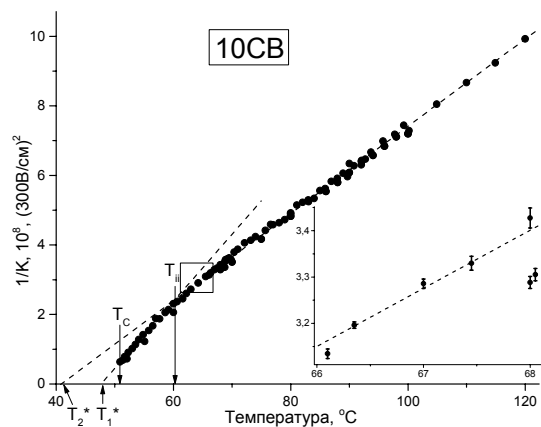


Рис. 3. Зависимость обратной постоянной Керра от температуры для расплава 10СВ. На врезке приведена погрешность измерения

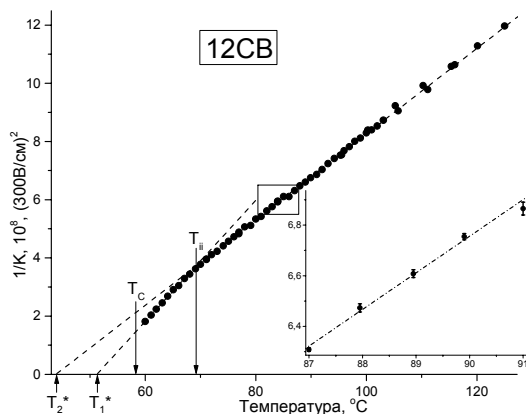


Рис. 4. Зависимость обратной постоянной Керра от температуры для расплава 12СВ. Врезка показывает увеличенный участок графика, выделенный квадратом. Обозначена погрешность измерения

Различие свойств низко- и высокотемпературных областей изотропной фазы естественно искать в особенностях молекулярной упаковки при различных температурах. Как мы уже отмечали, у смектиков ближний порядок в изотропной фазе характеризуется как ориентационным, так и координационным порядками. С изменением температуры оба порядка изменяются по величине, при этом температурные области их существования могут быть различны. Из общих соображений ясно, что вблизи T_C в изотропной фазе смектика должны присутствовать оба типа порядка, но при повышении температуры быстрее может исчезнуть более совершенный – координационный порядок. Известно, что именно так происходит в

жидкокристаллической фазе. Поэтому выше некоторой температуры в изотропном расплаве сохранится только ориентационный ближний порядок, и это может отразиться на электрооптических свойствах расплава. Важно отметить, что характер изменения температурной зависимости постоянной K при температуре T_{II} у исследованных нами ранее гребнеобразных полимеров с цианобифенильными боковыми группами и у низкомолекулярных аналогов боковых мезогенных групп, изученных в настоящей работе, существенно различен. Для низкомолекулярных веществ при повышении температуры выше T_{II} угол наклона уменьшается (рис. 3 и 4), а у высокомолекулярных наоборот – возрастает [11]. В чем причины такого различия?

Ключевыми моментами, ответственными за величину и температурную зависимость постоянной Керра в расплаве алкилцианобифенилов, являются дипольный момент молекулы и специфический характер молекулярной упаковки, связанный с этим диполем. Большой дипольный момент молекулы, обусловленный тройной связью группы CN, равен 5 Дебай. Его направление практически совпадает с геометрической осью молекулы. Соседние диполи, взаимодействуя, вынуждают молекулы nCB ориентироваться антипараллельно, поскольку именно такая ориентация энергетически выгодна (рис. 5). Методами нейтронного и рентгеновского рассеяния было установлено, что в алкил- и алкоксицианобифенилах слоистая структура образована двойным молекулярным слоем с частичным перекрытием слоев. Так, для смектика 8CB длина молекулы равна 17,5–18,2 Å, а толщина смектического слоя, как следует из эксперимента, существенно больше – 31,2 Å [19]. В работе [20] также было найдено, что толщина слоя у 8-го гомолога nCB равна 31 Å, а вследствие удлинения алкильного хвоста молекул в гомологическом ряду она возрастает до 42 Å у 14-го гомолога. Наиболее выражена антипараллельность молекул в смектической фазе, но обнаружена она и в нематической фазе, хотя корреляционная длина, характеризующая латеральную корреляцию молекулярных ядер для таких структур, в нематике существенно меньше.

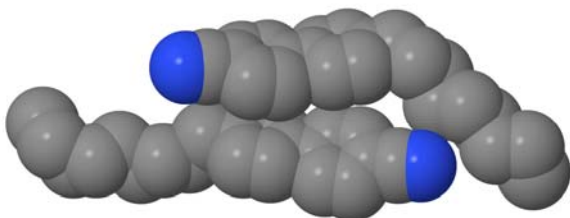


Рис. 5. Схема квази-димеризации молекул алкилцианобифенилов в нематической фазе с антипараллельной ориентацией дипольных моментов. Представлен результат моделирования методом молекулярной динамики объемной фазы; атомы водорода не показаны для упрощения рисунка

Теперь обратимся к результатам одной из последних работ по молекулярной динамике, где выполнен расчет для объемной фазы из 3000 молекул 8CB методом молекулярной динамики. Использовалась модель объединенных атомов с модифицированными потенциалами [21]. Применявшийся в работе расчетный метод обеспечивает хорошее соответствие вычисленных и экспериментальных значений температур фазовых переходов смектик – нематик, нематик –

изотропная фаза, величин двойного лучепреломления и параметров порядка $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$. Результат моделирования дает правильное значение для толщины слоя в смектической фазе – 32 ± 2 Å и предсказывает существование слоевых структур толщиной 28 ± 5 Å непосредственно выше температуры перехода смектик – нематик. Там же была рассчитана ориентационная корреляционная функция $G_1^\mu(r)$, задающая пространственную ориентацию молекулярных диполей, которая определена как $G_1^\mu(r) = \langle \delta(r-r_{ij})(\mu_i \cdot \mu_j) \rangle_{ij} / \langle \delta(r-r_{ij}) \rangle_{ij}$. Здесь r – вектор, соединяющий выбранные молекулы, μ_i , μ_j – единичные векторы молекулярного диполя. Функция ориентационного порядка $G_1^\mu(r)$ может принимать как положительные, так и отрицательные значения, поскольку она чувствительна к полярности (направлению) соседних диполей. Расчет показывает, что при малых величинах r порядка 4,5 Å, что соответствует первой координационной оболочке, значения функции отрицательны, поскольку большая часть соседей ориентирована антипараллельно. Для интерпретации результатов, полученных в нашей работе, очень важно отметить, что эта закономерность выполняется во всех фазах, включая изотропную, однако в смектической фазе доля ближайших молекул с антипараллельной ориентацией заметно выше. При увеличении r происходит смена знака функции $G_1^\mu(r)$ на положительный, поскольку на расстоянии 7 Å расположена вторая координационная оболочка, в которой молекулы антипараллельны молекулам первой оболочки и, следовательно, параллельны центральной молекуле, относительно которой ведется отсчет r . Далее та же закономерность повторяется с уменьшающейся амплитудой, и $G_1^\mu(r)$ стремится к нулю, т.е. к случайной ориентации голова – хвост на расстояниях более 30 Å. Из изложенного выше следует, что если в изотропной фазе низкомолекулярного смектического nCB ниже температуры T_{ii} присутствует координационный (квазисмектический) ближний порядок, то он должен усиливать антипараллельную корреляцию молекулярных диполей. В результате эффективный дипольный момент уменьшается, также уменьшается и постоянная Керра, что приводит к наблюдаемому в эксперименте излому температурной зависимости К. У смектических гребнеобразных полимеров дипольные боковые группы закреплены на спейсерах, и для них разворот в антипараллельную конфигурацию при формировании слоевого координационного ближнего порядка практически невозможен.

Более того, архитектура гребнеобразной макромолекулы создает предпосылки для выстраивания соседних боковых групп, а значит, и диполей, параллельно друг другу. Поэтому возникновение и усиление квазисмектического ближнего порядка в изотропном расплаве такого полимера может стимулировать увеличение эффективного дипольного момента и возрастание постоянной Керра. Это в результате и приводит к излому температурной зависимости $K^{-1}(T)$ полимера в направлении, обратном излому $K^{-1}(T)$ низкомолекулярного ЖК.

Выводы

Исследование электрооптических свойств двух смектических алкилцианобифенилов, целью которого было получение более точных значений постоянной Керра в широком температурном интервале изотропной фазы, показало, что температурная зависимость обратной величины постоянной Керра в изотропном расплаве смектиков 10СВ и 12СВ может быть аппроксимирована двумя прямыми отрезками. Это позволяет использовать для описания зависимости $K(T)$ модель Ландау – Де Жена с ориентационным и координационным параметрами порядка. Наличие для каждого из исследованных ЖК двух разных наклонов этой зависимости и двух значений температуры T^* обусловлено структурным переходом в изотропной фазе. Сопоставление результатов настоящей работы с данными, полученными нами ранее для смектических хиральных и нехиральных гребнеобразных полимеров, показывает, что структурный переход может происходить в изотропной фазе как низко- так и высокомолекулярных ЖК различной природы. Условия, при которых наблюдается переход в смектических жидких кристаллах 10СВ и 12СВ, указывают на то, что он может происходить между низкотемпературным расплавом, характеризующимся ближним ориентационным и координационным порядками, и высокотемпературным расплавом, в котором сохраняется только ближний ориентационный порядок.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00831а) и Санкт-Петербургского государственного университета (грант 11.38.267.2014).

Список литературы / References

1. *Zadoc-Kahn J.* Birefringence magnetique du paraazoxyanisol a des temperatures supereures au point de disparision de l'etat mesomorphe // *Comptes Rendus.* 1930. Vol. 190. P. 672; Vol. 191. P. 1002.
2. *Цветков Н. В.* Магнитное и динамическое двойное лучепреломление в изотропной фазе веществ, способных к образованию жидких кристаллов // *ЖЭТФ.* 1944. Вып.1/2. С. 35–45. [*Tsvetkov N. V.* Magnitnoe i dinamicheskoe dvoynoe lucheprelomlenie v izotropnoy faze veshchestv, sposobnykh k obrazovaniyu zhidkikh kristallov (Magnetic and dynamic birefringence in the isotropic phase substances capable of forming liquid crystals) // *Zhurnal eksperimental'noy i teoreticheskoy fiziki.* 1944. Issue 1/2. P. 35–45. (in Russian).]
3. *Pouligny B., Marcerou J. P., Lalanne J. R., Coles H. J.* Pretransitional effects in the isotropic phase of some alkylcyanobiphenyls (n=8, 9, and 10). A study by optical Kerr effect and flexoelectricity // *Mol. Phys.* 1983. Vol. 49. P. 583.
4. *Рогожин В. Б., Полушин С. Г., Рюмцев Е. И., Лезов А. В.* Влияние ориентационного и трансляционного порядков на электрооптические свойства изотропных расплавов смектиков-А // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2005. Вып. 3/4. С. 110–114. [*Rogozhin V. B., Polushin S. G., Ryumtsev E. I., Lezov A. V.* Vliyanie orientatsionnogo i translyatsionnogo poryadkov na elektroopticheskie svoystva izotropnykh rasplavov smektikov-A (Effect of orientational and translational order on the electro-optical properties of smectics-A isotropic melts) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie.* 2005. Issue 3/4. P. 110–114. (in Russian)]
5. *Полушин С. Г., Рогожин В. Б., Рюмцев Е. И., Лезов А. В.* Эффект Керра в окрестности перехода из изотропной в смектическую А-фазу // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80, № 7. С. 1164–1169 [*Polushin S. G., Rogozhin V. B., Ryumtsev E. I., Lezov A. V.* The Kerr effect in the vicinity of the transition from the isotropic to smectic A-phase // *Russian Journal of Physical Chemistry.* 2006. Vol. 80, № 7. P. 1016 – 1020. (in Russian).]
6. *Mukherjee P. K., Pleiner H., Brand H. R.* Simple Landau model of the smectic-A – isotropic phase transition // *Eur. Phys. J. E.* 2001. Vol. 4. P. 293–297.
7. *Nishiyama I., Yamamoto J., Goodby J. W., Yokoyama H.* Chiral Smectics: Molecular Design and Superstructures // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2005. Vol. 443. P. 25.
8. *Goodby J. W., Petrenko A., Hird M., Lewis R. A., Meierb J. and Jones J. C.* Liquid-crystalline Abrikosov flux phase with an antiferroelectric structure // *Chem. Commun.* 2000. P. 1149–1150.
9. *Cowling S. J., Hall A. W., Goodby J. W.* Effect of terminal functional group size on ferroelectric and antiferroelectric properties of liquid crystals // *Liq. Cryst.* 2005. Vol. 32. P. 1483–1498.

10. *Polushin S., Rogozin V., Beloborodov I., Rjuntsev E., Kozlovsky M.* Existence of two different isotropic phases as a reason for bistable phase behavior of an LC side-chain polymethacrylate // *Macromolecular Rapid Communications*. 2008. Vol. 29. Issue 3. P. 224–228.
11. *Полушин С. Г., Рогожин В. Б., Захряпа А. В., Рюмцев Е. И., Бойко Н. И.* Структурный переход в изотропной фазе смектического полиакрилата // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2012. Вып. 4(42). С. 81–85 [*Polushin S. G., Rogozhin V. B., Zakhryapa A. V., Ruyntsev E. I., Boyko N. I.* Strukturnyy perexhod v izotropnoy faze smekticheskogo poliakrilata (Structure transition in isotropic phase of smectic polyacrylate) // *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie* (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2012. Issue 4. P. 81–85. (in Russian).]
12. *Полушин С. Г., Филиппов С. К., Барматов Е. Б., Пebaлк Д. А., Рюмцев Е. И.* Эффект Керра в изотропной фазе сополимеров с мезогенными боковыми группами // *Доклады Академии наук*. 2005. Т. 405, № 5. С. 634–637 [*Polushin S. G., Filipov S. K., Barmatov E. B., Pebalk D. A., Rjuntsev E. I.* Kerr effect in the isotropic phase of copolymers with mesogenic side groups // *Reports of Physical Chemistry*. 2005. Vol. 405, Part 2. P. 257–259]
13. *Brazhkin V. V., Katayama Y., Kondrin M. V., Hattori T., Lyapin A. G., Saitoh H.* AsS melt under pressure: one substance, three liquids // *Physical Review Letters*. 2008. Vol. 100. P. 145701.
14. *Gray G. W., Harrison K., Nash J.A.* New family of nematic liquid crystals for displays // *Electron Lett*. 1973. Vol. 9. P. 130–131.
15. *Yamamoto R., Ishihara S., Hayakawa S., Merimoto K.* The Kerr constants and relaxation times in the isotropic phase of nematic homologous series // *Phys. Lett*. 1978. Vol. 69A. P. 276–278.
16. *Coles H. J.* Laser and electric field induced birefringence studies on the cyanobiphenyl homologous // *Mol. Cryst. and Liquid Cryst. (Lett.)*. 1978. Vol. 49. P. 67–74.
17. *Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченко А. С.* Использование модуляции эллиптической поляризации света для изучения электрического двулучепреломления растворов полимеров в импульсных полях // *Высокомолекулярное соединение*. 1983. Т. 25, вып. 6. С. 1327–1330 [*Tsvetkov V. N., Kolomiets I. P., Lezov A. V., Stepchenkov A. S.* Use of modulation of elliptic light polarization for the study of electric birefringence of polymer solutions in pulse fields // *Polymer Science U.S.S.A.* 1983. Vol. 25, № 6. P. 1541–1546].
18. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с. [*Chandrasekhar S.* Liquid crystals. Cambridge: Cambridge university press, 1977. 459 p.]
19. *Brownsey G. J., Leadbetter A. J.* Incommensurate coexistent density fluctuations in liquid-crystal phases of cyano compounds // *Physical Review Letters*. 1980. Vol. 44, № 24. P. 1608–1611.
20. *Urban S., Przedmojski J., and Czub J.* X-ray studies of the layer thickness in smectic phases // *Liq. Cryst.* 2005. Vol. 32. P. 619–624.
21. *Palermo M. F., Pizzirusso A., Muccioli L., Zannonia C. J.* An atomistic description of the nematic and smectic phases of 4-n-octyl-4-cyanobiphenyl (8CB) // *Chem. Phys.* 2013. Vol. 138. P. 204901.

Поступила в редакцию 10.09.2014 г.