07; 11

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ СЦЕПЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ХЖК С ОРИЕНТИРУЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ С ПОМОЩЬЮ СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПРИМЕСЕЙ

И. П. Пинкевич, В. Ю. Решетняк

Рассмотрена зависимость шага p спирали холестерического жидкого кристалла (ХЖК) в ячейке с планарными граничными условиями от закручивающей способности холестерика p_0 и энергии сцепления молекул с ориентирующими плоскостями ячейки. Предложено использовать явление фотопревращения молекул для варьирования значений p_0 и управления шагом спирали ХЖК. Показано, что в общем случае зависимость p (p_0) не является непрерывной: при определенных критических значениях p_0 в ячейках с относительно большой энергией сцепления происходит скачок шага спирали ХЖК. Соответствующее скачкообразное изменение значений должны испытывать и те физические величины, которые зависят от p, в частности компоненты тензора диэлектрической проницаемости ХЖК. Найдено выражение для энергии сцепления молекул через измеряемые на эксперименте критические значения шага спирали. Получены формулы, описывающие релаксацию шага спирали ХЖК при выключении света, инициирующего фотопревращение молекул.

Введение

На практике жидкие кристаллы чаще всего используются в виде ячеек различной толщины. Ориентационное упорядочение молекул в ячейке определяется характером их взаимодействия с ограничивающей поверхностью, что обычно учитывается с помощью соответствующих граничных условий. Существуют весьма разнообразные методы получения на поверхности ячейки определенной ориентации молекул, в то же время достаточно точное определение энергии сцепления молекул с поверхностью, ответственной за степень влияния граничных условий и стабильность работы ячейки, все еще представляет собой актуальную проблему (см., например, [1-6]).

В настоящей работе рассмотрен холестерический жидкий кристалл (ХЖК) в ячейке с планарными граничными условиями, в котором под действием света образуются долгоживущие метастабильные состояния молекул с конформацией, отличной от конформации исходных молекул. Эти состояния имеют в общем случае отличные от исходных молекул поляризуемость, закручивающую способность и некоторые другие физические параметры, что позволяет рассматривать их как светоиндуцированные примеси (СП) [7-10]. Исследуется зависимость шага спирали ХЖК от энергии сцепления молекул с ограничивающими плоскостями ячейки. Поскольку шаг спирали зависит также от концентрации СП, то можно, изменяя интенсивность падающего света, изменять (при этом обратимо) и величину шага спирали. Это позволяет подвести ее к таким значениям, которые нетрудно измерить экспериментально, и, таким образом, использовать для оценки энергии сцепления. В частности, в ячейке с относительно жесткими граничными условиями предлагается использовать для этой цели явление скачкообразного изменения шага спирали ХЖК (или соответствующих значений емкости, набега фазы) при изменении концентрации СП (интенсивности падающего света). Рассмотрено также влияние сцепления молекул с ограничивающими плоскостями на время релаксации шага спирали ХЖК при релаксации концентрации СП.

1. Шаг спирали ХЖК в ячейке

Рассмотрим плоскопараллельную ячейку ХЖК с планарными граничными условиями. Направим ось OZ декартовой системы координат вдоль оси холестерической спирали перпендикулярно ограничивающим плоскостям ячейки. Свободную энергию молекул в слое на ограничивающих плоскостях возьмем в форме [11]

$$F_S = -\frac{W}{2} \int\limits_{(S_1,\, S_2)} (\mathbf{e}_x \mathbf{d})^2 \, ds, \tag{1}$$

где $\mathbf{d}$ — директор ХЖК; $\mathbf{e}_x$ — орт вдоль оси легкого ориентирования на ограничивающих плоскостях ячейки (выберем ось $OX \parallel \mathbf{e}_x$); W — параметр, характеризующий энергию сцепления молекул с поверхностью ячейки ($W > 0$); интегрирование ведется по обеим ограничивающим плоскостям ячейки ($S_1 = S_2 = S$).

Объемную свободную энергию ХЖК возьмем в виде [12]

$$F_V = \frac{1}{2} \int dV \left[K_1 (\operatorname{div} \mathbf{d})^2 + K_2 \left(\mathbf{d} \operatorname{rot} \mathbf{d} + \frac{2\pi}{p_0} \right)^2 + K_3 (\mathbf{d} \times \operatorname{rot} \mathbf{d})^2 \right], \tag{2}$$

где K_i — упругие постоянные Франка, p_0 — шаг спирали ХЖК со свободными границами (в безграничном ХЖК).

Поскольку поворот директора ХЖК происходит в плоскости XOY, то его координаты удобно представить с помощью угла поворота относительно положительного направления оси OX: $\mathbf{d} = \{\cos \Phi(z), \sin \Phi(z), 0\}$. Тогда из условия минимальной полной свободной энергии ячейки ХЖК $F = F_V + F_S$ для угла $\Phi(z)$ получим уравнение

$$\frac{d^2 \Phi}{dz^2} = 0 \tag{3}$$

с граничными условиями

$$\begin{gathered} \frac{W}{2K_2} \sin 2\Phi(L) + \left(\frac{d\Phi}{dz} \right)_{z=L} - \frac{2\pi}{p_0} = 0, \\ -\frac{W}{2K_2} \sin 2\Phi(-L) + \left(\frac{d\Phi}{dz} \right)_{z=-L} - \frac{2\pi}{p_0} = 0. \end{gathered} \tag{4}$$

Решение уравнения (3) имеет вид

$$\Phi(z) = \frac{2\pi}{p} z + k \frac{\pi}{2}, \tag{5}$$

где k — целое число; p — шаг спирали ХЖК в ячейке, который следует находить из решения уравнения

$$\sin\left(\frac{4\pi L}{p} \right) = (-1)^{k+1} \frac{4\pi L}{\varepsilon} \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} \right), \tag{6}$$

при дополнительных условиях $\cos(4\pi L/p) > 0$, если $k = 2m$ (m — целое число), и $\cos(4\pi L/p) < 0$, если $k = 2m+1$. В (6) введено обозначение $\varepsilon = (WL)/K_2$, $2L$ — толщина ячейки ХЖК.

Поскольку в общем случае уравнение (6) следует решать численно, то рассмотрим наиболее интересные предельные случаи, когда решение этого уравнения имеет простой аналитический вид.

Пусть энергия сцепления молекул с поверхностью ячейки сравнительно мала, так что $\varepsilon \ll 1$. В этом случае p должен быть близок к p_0, и поэтому в (6) удобно положить $2L/p = (2L/p_0) + \alpha$, где α — малая величина ($\alpha \ll 1$). В результате приближенного решения уравнения (6) с точностью до членов $\sim\varepsilon^2$ получим

$$p = p_0 \left[1 + (-1)^k \varepsilon \frac{p_0}{4\pi L} \sin\left(\frac{4\pi L}{p_0} \right) \right], \tag{7}$$

где значение p должно также удовлетворять условиям $p > 8L$ или

$$\frac{8L}{5+4r} < p < \frac{8L}{3+4r}, \quad r=0,\ 1,\ 2,\ \ldots,$$

если $k=2m$, и

$$\frac{8L}{3+4r} < p < \frac{8L}{1+4r},$$

если $k=2m+1$.

Если же энергия сцепления молекул ХЖК с поверхностью ячейки достаточно большая, так что $\varepsilon \gg 1$, то значение p должно быть близким к значению шага спирали ХЖК в ячейке с абсолютно жесткими граничными условиями, равному, как известно [12], $p_ж=4L/n$, где n — целое число полушагов спирали, укладывающихся на толщине ячейки. Полагая в (6) $2L/p=(2L/p_ж)+\beta$ и принимая во внимание, что $\beta \ll 1$, получим с точностью до малых членов $\sim\varepsilon^{-2}$

$$p = p_ж\left[1+\varepsilon^{-1}\left(1-\frac{p_ж}{p_0}\right)\right]. \tag{8}$$

Выражение (8) справедливо при любых значениях целого числа k в формуле (5).

2. Определение энергии сцепления молекул с поверхностью

Если в ХЖК могут образовываться СП, оптическая активность которых отличается от оптической активности основных молекул, то в формулах предыдущего раздела следует считать, что $p_0=p_0(I)$, где I — интенсивность света образующего СП. Таким образом, изменяя интенсивность света, можно управлять значением p шага спирали ХЖК в ячейке. При этом, если граничные условия не слишком жесткие, так что $\varepsilon \ll 1$, шаг спирали ХЖК, определяемый формулой (7), будет плавно изменяться в соответствии с зависимостью $p_0(I)$. Явный вид зависимости $p_0(I)$ нетрудно найти, если воспользоваться формулами для шага спирали холестерической смеси [12] и для концентрации СП, выраженной через интенсивность света I [8]. В частности, при малой концентрации СП

$$p_0(I) = p_0(0)\left[1+\delta\cdot\tilde{k}\cdot\tau\frac{\Delta p}{p_0(0)}I\right],$$

где $\tilde{k}$ — коэффициент поглощения света, δ — эффективный выход для процесса образования СП, τ — время жизни СП, Δp — различие в кручении молекул ХЖК и СП.

Если же граничные условия достаточно жесткие $\varepsilon \gg 1$, то шаг спирали ХЖК в ячейке, описываемый формулой (8), плавно изменяется в соответствии с зависимостью $p_0(I)$ лишь в определенном интервале значений. Действительно, полная свободная энергия ячейки ХЖК с жесткими граничными условиями зависит, согласно (1), (2), (5), (8), как от p_0, так и от $p_ж=(4L)/n$, т. е. $F=F(n,\ p_0)$. Тогда при некотором значении закручивающей способности ХЖК, соответствующей $p_0=p_{0k}$, полная свободная энергия ячейки ХЖК может быть одинаковой при значениях числа n, отличающихся на единицу,

$$F(n,\ p_{0k}) = F(n\pm 1,\ p_{0k}). \tag{9}$$

Это значит, что при интенсивности падающего света, образующего СП, соответствующей значению $p_0(I)=p_{0k}$, произойдет скачкообразный переход шага спирали в ячейке ХЖК от значения (8) с $p_ж=(4L)/n$ к значению с $p_ж=4L/(n\pm 1)$.

Подставляя в формулу (9) выражения (1), (2), в которых значение $\mathbf{d}$ взято согласно формулам (5), (8), получим, что

$$p_{0k} = \frac{8L}{2n\pm 1}, \tag{10}$$

где знаки плюс и минус соответствуют переходам с понижением ($n \to n-1$) и повышением ($n \to n+1$) целого числа полушагов спирали, укладывающихся по толщине ячейки.

Используя упомянутую выше зависимость $p_0(I)$ и формулу (10), можно при необходимости найти выражение для интенсивности света $I=I_k$, при которой происходит в ячейке скачкообразное изменение шага спирали ХЖК.

Подставив выражение (10) в формулу (8), получим значение шага спирали в ячейке p_k, при котором происходит переход в состояние с бо́льшим ($n \to n+1$; $p_k=p_k^{(n+1)}$) или меньшим ($n \to n-1$; $p_k=p_k^{(n-1)}$) значением n,

$$p_k^{(n\pm1)} = \frac{4L}{n}\left(1 \mp \frac{1}{\varepsilon n}\right). \tag{11}$$

Таким образом, при изменении интенсивности света плавное изменение шага спирали ХЖК в ячейке с жесткими граничными условиями происходит в интервале ($p_k^{(n-1)}$, $p_k^{(n+1)}$). Фиксируя в эксперименте значения $p_k^{(n-1)}$ и $p_k^{(n+1)}$, при которых происходит скачкообразное изменение значения шага спирали ХЖК (например, с помощью метода селективного отражения света [12]), по формулам (11) можно определить значение параметра W, характеризующего энергию сцепления молекул ХЖК с ограничивающими плоскостями ячейки,

$$W = \frac{K_2}{16L^2}\,\frac{[p_k^{(n-1)} + p_k^{(n+1)}]^2}{p_k^{(n-1)} - p_k^{(n+1)}}. \tag{12}$$

Очевидно, что значение W может быть выражено и через соответствующие значения интенсивности света $I_k^{(n\pm1)}$.

Скачкообразное изменение значения шага спирали в ячейке с жесткими граничными условиями, возникающее при изменении концентрации СП, приводит к скачкообразному изменению средних по толщине ячейки значений компонент ε_{xx}, ε_{yy} тензора диэлектрической проницаемости ХЖК.

Действительно, среднее по толщине ячейки значение, например ε_{xx}, имеет вид [13]

$$\langle\varepsilon_{xx}\rangle = \bar{\varepsilon}\left[1 + \sigma\left\langle\cos\left(\frac{4\pi}{p}z\right)\right\rangle\right], \tag{13}$$

где

$$\left\langle\cos\left(\frac{4\pi}{p}z\right)\right\rangle = \frac{1}{2L}\int_0^{2L}\cos\left(\frac{4\pi}{p}z\right)dz, \quad \bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2}, \quad \sigma = \frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2},$$

ε_1, $\varepsilon_2=\varepsilon_3$ — главные значения тензора $\varepsilon_{\alpha\beta}$.

В ячейке с жесткими граничными условиями ($\varepsilon \gg 1$) значение шага спирали ХЖК определяется формулой (8) и

$$\left\langle\cos\left(\frac{4\pi}{p}z\right)\right\rangle = \frac{1}{2\pi n}\sin\left[\frac{2\pi n}{\varepsilon}\left(\frac{4L}{np_0} - 1\right)\right]. \tag{14}$$

При $p=p_{0k}$ $\langle\cos(4\pi/pz)\rangle$ испытывает скачок, что приведет к скачку $\langle\varepsilon_{xx}\rangle$, равному

$$\Delta\langle\varepsilon_{xx}\rangle = \langle\varepsilon_{xx}(n-1)\rangle - \langle\varepsilon_{xx}(n)\rangle = \frac{1}{2\varepsilon}\,\frac{1+2n}{n(n-1)}\,\bar{\varepsilon}\sigma, \tag{15}$$

если происходит переход с уменьшением числа полушагов спирали ($n \to n-1$), и

$$\Delta\langle\varepsilon_{xx}\rangle = \langle\varepsilon_{xx}(n)\rangle - \langle\varepsilon_{xx}(n+1)\rangle = \frac{1}{2\varepsilon}\,\frac{1+4n}{n(n+1)}\,\bar{\varepsilon}\sigma, \tag{16}$$

если число полушагов спирали при переходе увеличивается ($n \to n+1$). В (15), (16) значения $\bar{\varepsilon}$ и σ зависят от концентрации СП и берутся при тех значениях СП, которые соответствуют p_{0k}. Следует заметить, что в ячейке с абсолютно жесткими граничными условиями ($\varepsilon=\infty$) скачки $\Delta\langle\varepsilon_{xx}\rangle$ и $\Delta\langle\varepsilon_{yy}\rangle$ отсутствуют, так как по толщине ячейки всегда укладывается целое число полушагов спирали ХЖК, а при этом $\langle\cos((4\pi/p_ж)z)\rangle=0$.

В эксперименте скачок значений $\langle\varepsilon_{xx}\rangle$, $\langle\varepsilon_{yy}\rangle$ должен проявляться, например, в скачкообразном изменении значения емкости ячейки ХЖК в направлении, перпендикулярном оси спирали, при изменении интенсивности света, образующего СП, а также в скачкообразном изменении набега фазы луча, распространяющегося вдоль оптической оси ХЖК.

3. Динамика изменения шага спирали ХЖК

Исследование динамики деформаций спирали ХЖК дает возможность определять времена релаксации системы. Ниже мы рассмотрим динамику изменения шага спирали ХЖК в случае, когда происходит выключение образующего СП поля и энергия взаимодействия молекул с поверхностью ячейки описывается выражением (1).

Изменение шага спирали со временем определяется временнóй зависимостью угла закрутки директора $\Phi(z, t)$. Последний удовлетворяет уравнению [12]

$$\gamma\frac{\partial\Phi}{\partial t}=K_2\frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}, \tag{17}$$

где γ имеет смысл ориентационной вязкости.

К уравнению (17) следует добавить граничные условия (4) и начальное условие $\Phi(z, t=0)=\Phi_0(z)$.

Считая исходную концентрацию СП малой, представим $\Phi(z, t)$ в виде $\Phi(z, t)=\Phi_0(z)+\delta\Phi(z, t)$ и учтем, что $|\delta\Phi/\Phi_0|\ll 1$. Тогда $\delta\Phi(z, t)$ удовлетворяет уравнению (17) с нулевым начальным условием и граничными условиями, которые в пренебрежении членами второго порядка малости по $|\delta\Phi/\Phi_0|$ имеют вид

$$\left[\frac{\partial}{\partial z}\delta\Phi(z, t)\right]_{z=L}+\frac{W}{K_2}\delta\Phi(z=L, t)\cos 2\Phi_0(L)=2\pi\left[\frac{1}{p_0(t)}-\frac{1}{p_0(0)}\right],$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial z}\delta\Phi(z, t)\right]_{z=-L}-\frac{W}{K_2}\delta\Phi(z=-L, t)\cos 2\Phi_0(-L)=2\pi\left[\frac{1}{p_0(t)}-\frac{1}{p_0(0)}\right]. \tag{18}$$

Здесь $P_0(t)$, $P_0(0)$ характеризуют закручивающую способность ХЖК в момент времени t и в начальный момент.

Решение уравнения (17) для $\delta\Phi(z, t)$ с граничными условиями (18) имеет вид

$$\delta\Phi(z, t)=\frac{K_2}{W}\left\{2\pi a(z)\left[\frac{1}{p_0(t)}-\frac{1}{p_0(0)}\right]+\sum_m b_m(z)\exp\left(-\frac{K_2\lambda_m^2}{\gamma}t\right)\times\right.$$
$$\left.\times\int_0^t\frac{\partial}{\partial t'}\left(\frac{2\pi}{p_0(t')}\right)\exp\left(\frac{K_2\lambda_m^2}{\gamma}t'\right)dt'\right\}, \tag{19}$$

где λ_m — решение следующего уравнения:

$$\operatorname{tg}(2\lambda_m L)=\frac{\varepsilon\lambda_m L\left[\cos 2\Phi_0(-L)+\cos 2\Phi_0(L)\right]}{\lambda_m^2L^2-\varepsilon^2\cos 2\Phi_0(L)\cos 2\Phi_0(-L)}, \tag{20}$$

а $a(z)$ и $b(z)$ представляют собой функции z, которые из-за громоздкости здесь приводить не будем.

Временнáя зависимость закручивающей способности ХЖК $p_0(t)$ определяется зависимостью от времени концентрации СП. При выключении света концентрация СП изменяется со временем по закону $N(t)=N(0)\,e^{-t/\tau}$, где τ — время жизни СП. Тогда, как видно из формулы (19), релаксация шага спирали описывается набором характерных времен $\tau_m=\gamma/(K_2\lambda_m^2)$, обусловленных вязкоупругими свойствами ХЖК в ячейке, и временем жизни СП τ. Поскольку, согласно формуле (20), $\lambda_m=\lambda_m(\varepsilon)$, то значение времен релаксации τ_m зависит от величины энергии сцепления W и может быть использовано для ее оценки. В частности, если параметр ε достаточно малый ($\varepsilon\ll 1$), то, как следует из уравнения (20), есть решение $(L\lambda_m)^2\sim\varepsilon$ и одно из характерных времен τ_m оказывается сравнительно большим, равным по порядку величины $\tau'=(\gamma L^2)/(\varepsilon K_2)=$

$=(\gamma L)/W$ и не зависящим от упругих модулей ХЖК. Так, если взять $\gamma=1$П, $L=10$ мкм, $K_2=10^{-6}$ дин [14] и значение $W=10^{-4}$ эрг/см^2, полученное для поверхности кристалла триглицинсульфата [7] (в этом случае $\varepsilon=0.1$), то имеем $\tau'=10$ с, что намного больше, чем время жизни СП $\tau \sim 0.1$ с [8]. Отсутствие зависимости времени релаксации τ' от упругих модулей связано с тем, что длина волны соответствующей упругой деформации ХЖК $\lambda \sim (2\pi/\sqrt{\varepsilon})\ L$ намного больше толщины ячейки и искажение холестерика в объеме ячейки мало́.

В предельных случаях бесконечно жесткого ($\varepsilon=\infty$) или, наоборот, бесконечно малого ($\varepsilon=0$) сцепления из выражения (20) получаем известный ранее результат

$$\tau_m = \frac{\gamma}{K_2}\left(\frac{2L}{m\pi}\right)^2, \quad m=1,\ 2,\ \ldots$$ [14].

Заключение

Проведенное выше рассмотрение показывает, что шаг спирали ХЖК в ячейке зависит как от закручивающей способности молекул, так и от энергии сцепления молекул с ориентирующими плоскостями ячейки. Возможность образования в ХЖК с помощью падающего света СП, изменяющих закручивающую способность холестерика, позволяет управлять шагом спирали ХЖК. При этом если сцепление молекул с ориентирующими плоскостями ячейки относительно слабое, так что безразмерный параметр $\varepsilon \lesssim 1$, то шаг спирали ХЖК в ячейке p монотонно, но плавно зависит от интенсивности падающего света I в пределах, которые определяются лишь возможностью существования холестерической фазы с данной концентрацией СП.

Если же энергия сцепления достаточно большая ($\varepsilon \gg 1$), то зависимость $p\ (I)$ становится более сложной: в небольших интервалах значений, обратно пропорциональных энергии сцепления W, шаг ХЖК в ячейке изменяется плавно, на границах же этих интервалов, которым соответствуют определенные критические значения интенсивности света (критические значения закручивающей способности холестерика), происходит скачок шага спирали, что позволяет зафиксировать граничные значения шага в эксперименте. Получено выражение для энергии сцепления W через значения шага спирали, соответствующие границам интервалов, на которых функция $p\ (I)$ непрерывна.

Скачки шага спирали p должны приводить к соответствующим скачкообразным изменениям тех физических величин, которые зависят от значений p. В частности, должно происходить скачкообразное изменение средних по толщине ячейки значений поперечных компонент тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\alpha 3}$, что может быть зарегистрировано, например, при измерениях емкости ячейки в направлении, перпендикулярном оптической оси ХЖК, или набега фазы луча, распространяющегося вдоль этой оси. Величина скачка значений компонент тензора $\varepsilon_{\alpha 3}$ обратно пропорциональна энергии сцепления W.

При выключении света, образующего СП, релаксация шага спирали описывается временем жизни СП и набором характерных времен, зависящих как от вязкоупругих свойств ХЖК, так и от энергии сцепления. В эксперименте это также может быть использовано для оценки значений последней.

Список литературы

[1] *Лукьянченко Е. С., Козунов В. А., Григос В. И.* // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 2. С. 214—238.
[2] *Grossens G.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. Vol. 124. N 1-2. P. 305—331.
[3] *Матвеенко В. Н., Кирсанов Е. А.* // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 8. С. 1319—1343.
[4] *Блинов Л. М., Кац Е. И., Сонин А. А.* // УФН. 1987. Т. 152. № 3. С. 449—477.
[5] *Марусий Т. Я., Резников Ю. А., Решетняк В. Ю.* и др. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. Вып. 3. С. 851—860.
[6] *Блинов Л. М., Сонин А. А.* // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. Вып. 2. С. 486—492.
[7] *Одулов С. Г., Резников Ю. А., Соскин М. С., Хижняк А. И.* // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. Вып. 5. С. 1475—1484.

[8] *Герасимов А. А., Шияновский С. В.* // УФЖ. 1989. Т. 34. № 10. С. 1527—1529.
[9] *Пинкевич И. П., Резников Ю. А., Решетняк В. Ю.* Препринт ИФ АН УССР. № 6. Киев, 1984. 26 с.
[10] *Rapini A., Papolar M.* // J. Phys. Colloid. 1969. Vol. 30. N C4. P. 54—57.
[11] *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
[12] *Беляков В. А., Сонин А. С.* Оптика холестерических жидких кристаллов. М.: Наука, 1982. 360 с.
[13] *Блинов Л. М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило в Редакцию
16 января 1990 г.
В окончательной редакции
21 мая 1990 г.