

# Взаимосвязь молекулярной структуры дискоидных нематиков с их ориентационной упорядоченностью и особенностями фазового перехода нематик–изотропная жидкость

© Е.М. Аверьянов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

E-mail: aver@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 14 ноября 2003 г.)

Исследовано влияние длины периферийных гибких цепей молекул производных трифенилена на величину и температурное поведение параметра ориентационного порядка молекул  $S$  в высокотемпературных дискоидных нематических фазах. Установлены низкие значения  $S$  в области фазового перехода нематик–изотропная жидкость ( $N_D-I$ ) по сравнению с предсказаниями молекулярно-статистической теории и компьютерного моделирования. Показана близость перехода  $N_D-I$  одновременно к изолированной точке Ландау и трикритической точке (независимо от химической структуры молекул и анизотропии дисперсионных межмолекулярных взаимодействий). Дано взаимосогласованное объяснение таких экспериментальных фактов, как аномально малые изменения энтальпии и энтропии при переходе  $N_D-I$  (по сравнению с переходом  $N-I$  в обычных каламитных нематиках); аномально большой отклик изотропной фазы дискоидного нематика на внешние поля, термодинамически сопряженные параметру порядка  $S$ , и большие времена релаксации такого отклика; наличие сиботактических кластеров дискоидных молекул в изотропной фазе вблизи перехода  $N_D-I$ .

Фазовый переход дискоидный нематик–изотропная жидкость ( $N_D-I$ ) в жидких кристаллах (ЖК), состоящих из дискообразных молекул, остается интригующей загадкой физики ЖК, являясь предметом экспериментальных исследований [1–12], молекулярно-статистической теории [13–17] и компьютерного моделирования [18–23]. Дискообразные молекулы, формирующие фазу  $N_D$ , имеют плоский центральный ароматический остов достаточно большого радиуса с радиально расходящимися от него гибкими алифатическими цепями определенной длины [24,25]. В одноосной неполярной однородно ориентированной фазе  $N_D$  выделенные оси  $\mathbf{l}$  дискообразных молекул нормальны молекулярным плоскостям и преимущественно ориентированы вдоль директора  $\mathbf{n}$ . Степень ориентационной упорядоченности молекул характеризуется параметром порядка  $S = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2$ , где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{n}$ , а скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают статистическое усреднение.

Особенностью дискоидных нематиков являются аномально низкие значения  $\Delta H = 0.02-0.6$  кДж/моль энтальпии перехода  $N_D-I$  [3–8,12] по сравнению с  $\Delta H = 1-6$  кДж/моль [26] для переходов  $N-I$  в каламитных ЖК, состоящих из стержнеобразных или планкообразных молекул. С учетом разложения Ландау–Де Жена

$$\Delta\Phi = a(T - T^*)S^2/2 - BS^3/3 + CS^4/4 + ES^5/5 + DS^6/6 + \dots \quad (1)$$

для термодинамического потенциала нематика в ряд по степеням  $S$  имеем выражение

$$\Delta H = aS_{NI}^2 T_{NI}/2, \quad (2)$$

где  $T_{NI}$  — температура перехода  $N_D-I$  ( $T_{NI} > T^*$ ),  $S_{NI} = S(T_{NI})$ . Отсюда следует, что малость  $\Delta H$  может

быть связана либо с малостью  $S_{NI}$  и близостью перехода  $N_D-I$  к фазовому переходу второго рода, либо с малостью коэффициента  $a$ . Оба варианта влекут за собой ряд физических следствий. Поскольку особенности перехода  $N_D-I$  обусловлены особенностями структуры дискообразных молекул, для решения этого вопроса необходимы данные о влиянии молекулярных свойств на зависимость  $S(T)$ . Исследования зависимости  $S(T)$  для дискоидных нематиков пока немногочисленны и проведены методами рефрактометрии [6,9–11] и ИК-спектроскопии [12].

Настоящая работа посвящена изучению зависимости  $S(T)$  в  $N_D$ -фазе двух высокотемпературных производных трифенилена с использованием анизотропии диамнитной восприимчивости этих соединений. Рассмотрены особенности структуры выбранных молекул и их упорядоченности, обуславливающие сильную связь ориентационной и конформационных степеней свободы молекул в  $N_D$ -фазе. Прослежена связь зависимости  $S(T)$  с молекулярными свойствами, проведено сравнение с результатами молекулярно-статистической теории и компьютерного моделирования, дано взаимосогласованное объяснение известных особенностей перехода  $N_D-I$ .

## 1. Объекты исследования и их особенности

Вследствие относительно плотной упаковки молекул в нематической фазе форма молекул определяет анизотропию их локального координационного окружения. В каламитных нематиках вектор  $\mathbf{n}$  перпендикулярен направлению минимального межмолекулярного расстояния, сравнимого с поперечным размером вытянутых молекул, тогда как в дискоидных нематиках направление  $\mathbf{n}$  совпа-

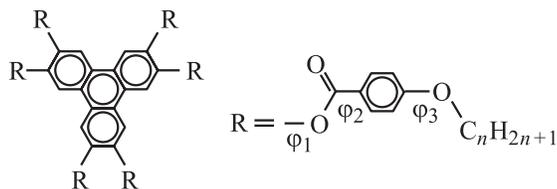


Рис. 1. Структура молекул  $n$ ОВТ.

дает с направлением минимального межмолекулярного расстояния, сравнимого с толщиной сплюснутой молекулы. Это различие локальной анизотропии фаз  $N$  и  $N_D$  наряду со структурно-химическими особенностями дискогенных молекул обуславливает более сильную связь конформационного состояния периферийных цепей этих молекул с величиной  $S$  и зависимостью  $S(T)$  в фазе  $N_D$ , чем в фазе  $N$ .

Рыхлая форма дискогенных молекул, имеющих ось статистической симметрии  $C_n \parallel I$  ( $n \geq 3$ ), характеризуется наличием больших пустот между периферийными цепями, что является предпосылкой высокой конформационной подвижности цепей. С удлинением цепей свободный объем, приходящийся на каждую цепь дискогенной молекулы, быстро возрастает, что также способствует усилению их конформационной подвижности.

В фазе  $N_D$  широкие ароматические остовы молекул эквивалентны плоскостям, ограничивающим конформационную подвижность цепей соседних молекул вдоль директора, тогда как в направлениях, нормальных директору, сохраняется достаточно высокая подвижность цепей, ограниченная только стерическим отталкиванием соседних цепей одной и той же молекулы или зацеплением цепей соседних молекул. С ростом ориентационной упорядоченности молекулярных осей  $I$  относительно  $\mathbf{n}$ , или параметра порядка  $S$ , усиливается ограничение спектра конформационных состояний цепей, связанных с выходом цепей из плоскости остова, что способствует росту анизотропии молекулярной формы и усилению анизотропных стерических межмолекулярных взаимодействий. С другой стороны, тепловая конформационная подвижность цепей приводит к снижению вклада цепей в энергию анизотропного межмолекулярного взаимодействия и оказывает разупорядочивающее влияние на молекулярные остовы. Эти факторы обуславливают взаимосвязь ориентационной упорядоченности молекул и конформационного состояния их цепей в нематической фазе, которая должна проявиться в зависимости величины и температурного поведения  $S$  от длины цепей, особенно при высокой температуре мезофазы, отвечающей высокой тепловой подвижности цепей.

Эти соображения определили выбор гомологов ряда 2, 3, 6, 7, 10, 11-гексакис(4- $n$ -алкилоксибензоилокси)трифенилена ( $n$ ОВТ) с  $n = 6, 11$  [1], структура которых приведена на рис. 1.

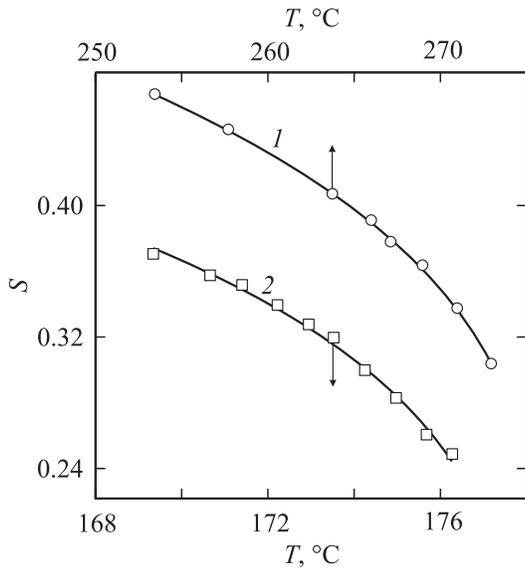
Молекулы этих соединений с одинаковым числом концевых цепей отличаются от исследованных ранее [9–11]

точной группой статистической симметрии ( $C_3$ ), химической структурой и полярными свойствами ароматического остова, а также свободным объемом, приходящимся на цепи в изолированной молекуле. Для каждого фрагмента  $R$  угол  $\varphi_1$  между плоскостью трифениленового остова и плоскостью мостиковой группы  $O(O)C$  изменяется в интервале  $61–81^\circ$  [7]. Угол  $\varphi_2 = 0$  между плоскостью электронно-акцепторного фрагмента  $O(O)C$  и фенильным кольцом обеспечивает  $\pi$ -сопряжение этого фрагмента с фенильным кольцом и электронно-донорной алкоксильной цепью, что повышает анизотропию молекулярной поляризуемости. Максимум функции распределения  $f(\varphi_3)$  соответствует значению  $\varphi_3 = 0$  [7]. Поэтому для метиленовых фрагментов цепи, ближайших к остову и имеющих преимущественную транс-конформацию, углеродный скелет лежит в плоскости, составляющей угол  $\varphi_4 = \varphi_1$  с плоскостью трифениленового остова. С ростом длины цепей их концевые фрагменты выходят из плоскости остова, что приводит к утолщению молекулы, снижению анизотропии ее формы и анизотропии стерических межмолекулярных взаимодействий.

Гомолог 6ОВТ имеет одну из самых высокотемпературных фаз  $N_D$  среди известных соединений [25], нематическая фаза гомолога 11ОВТ также лежит в области температур, значительно превышающих предельное для данного гомологического ряда значение  $T_l = T_{NI}(n \rightarrow \infty) \approx 60^\circ\text{C}$  [27], которое отвечает отсутствию влияния цепей на  $T_{NI}$ . Для всех гомологов ряда  $n$ ОВТ выполняется соотношение  $T_{NI}(n) > T_l$ ; с ростом  $n$  значения  $T_{NI}(n)$  монотонно снижаются, что соответствует уменьшению анизотропии межмолекулярных взаимодействий, стабилизирующих нематическое упорядочение молекул. Для ряда  $n$ ОВТ имеется разброс литературных данных по значениям  $T_{NI}(n)$  [1,5,12,24,25], что, однако, не влияет на анизотропные свойства фазы  $N_D$  в шкале приведенной температуры  $\Delta T = T_{NI} - T$ .

## 2. Ориентационная упорядоченность нематической фазы и особенности перехода $N_D - I$

Рассматриваемые молекулы статистически одноосны, и анизотропия  $\Delta\chi_m = (\chi_{\parallel}^m - \chi_{\perp}^m) < 0$  тензора диамагнитной восприимчивости нематика  $N_D$  определяется только значением  $S$  [11]. Компоненты  $\chi_{\parallel}^m$  и  $\chi_{\perp}^m$  отвечают направлению магнитного поля вдоль и нормально директору. Для гомологов 6ОВТ и 11ОВТ имеются данные по зависимости  $\Delta\chi_m(T)$  удельной диамагнитной анизотропии образца в фазе  $N_D$ , ориентированной в магнитном поле [1]. Они получены из соотношения  $\Delta\chi_m = 3(\chi_i^m - \chi_{\perp}^m)$  в предположении, что значение  $\chi_i^m$  в изотропной фазе совпадает со средним значением в нематической фазе  $\bar{\chi}_m = (\chi_{\parallel}^m + 2\chi_{\perp}^m)/3$ , которое не зависит от температуры и степени упорядоченности молекул. С учетом пренебрежимо малого вклада алкильных цепей в анизотропию



**Рис. 2.** Температурные зависимости параметра порядка  $S$  в нематической фазе  $N_D$  гомологов  $n$ ОБТ с  $n = 6$  (1) и 11 (2). Сплошные линии — интерполяции формулами (3), (4).

диамагнитной поляризуемости рассматриваемых молекул [28] зависимости  $\Delta\chi_m(T)$  можно использовать для определения  $S$

$$S(T) = \Delta\chi_m(T) / \Delta\chi_{m0}, \quad (3)$$

где значение  $\Delta\chi_{m0} = \Delta\chi_m(T = 0, S = 1)$  находится из аппроксимации

$$\Delta\chi_m(T) = \Delta\chi_{m0}(1 - T/T_H)^\beta, \quad (4)$$

получившей теоретическое обоснование в рамках разложения (1) [9–11]. Здесь  $T_H > T_{NI}$ . На рис. 2 представлены полученные таким образом зависимости  $S(T)$  с параметрами  $\Delta\chi_{m0} = -(1.267 \pm 0.027) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $T_H = 550 \pm 0.27 \text{ K}$ ,  $\beta = 0.241 \pm 0.007$  (6ОБТ);  $\Delta\chi_{m0} = -(0.811 \pm 0.082) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $T_H = 451 \pm 0.38 \text{ K}$ ,  $\beta = 0.248 \pm 0.027$  (11ОБТ). Наиболее высокотемпературные значения  $S$  для каждого гомолога соответствуют значениям  $S_{NI}$  [1]. Как видно из этого рисунка, зависимости  $S(T)$  хорошо аппроксимируются формулами (3), (4). При одинаковых значениях  $\Delta T = T_{NI} - T$  величина  $S$  для гомолога 11ОБТ с длинными цепями меньше, чем для гомолога 6ОБТ с короткими цепями (особенно вблизи  $T_{NI}$ ). Это свидетельствует о разупорядочивающем влиянии тепловой подвижности цепей на ориентационную упорядоченность молекулярных остовов в области перехода  $N_D-I$ . Для промежуточного гомолога 8ОБТ исследуемого ряда с температурой перехода  $T_{NI} = 238^\circ\text{C}$  и широким интервалом нематической фазы значения  $S(\Delta T)$ , полученные на гомеотропно-ориентированных образцах из дихроизма полосы ИК-поглощения  $\nu = 1603 \text{ cm}^{-1}$ , изменяются в интервале 0.27–0.6 [12] и при одинаковых  $\Delta T$  лежат между

соответствующими значениями для гомологов 6ОБТ и 11ОБТ. Таким образом, с ростом длины цепей гомологов  $n$ ОБТ наблюдается монотонное снижение значений  $S$  в области перехода  $N_D-I$ . Аналогичное снижение  $S$  с ростом длины цепей отмечалось ранее для низкотемпературной возвратной (reentrant) дискоидной нематической фазы  $N_{Dre}$  производных труксена [29] и является, вероятно, общим свойством дискоидных нематиков.

Значения  $\beta = 0.24-0.25$  для обсуждаемых ЖК близки к полученным для исследованных ранее объектов [6,9–11] с другой химической структурой молекул и величиной параметра  $A = 3(\gamma_l - \gamma_t) / (\gamma_l + 2\gamma_t)$ , характеризующего относительную анизотропию молекулярной поляризуемости и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий в нематической фазе (здесь  $\gamma_l$  и  $\gamma_t$  — продольная (вдоль оси 1) и поперечная компоненты молекулярной поляризуемости). Это указывает на определяющую роль стерического межмолекулярного отталкивания в формировании ориентационной упорядоченности  $N_D$ -фаз, как и для каламитных нематиков.

Экспериментальные значения  $S(\Delta T)$  для представленных здесь и исследованных ранее соединений [6,9–12] существенно ниже предсказываемых молекулярно-статистической теорией Майера-Заупе [13], особенно вблизи  $T_{NI}$ . Обобщения этого подхода с более детальным учетом анизотропных межмолекулярных взаимодействий [14–16] и межмолекулярных корреляций ближнего порядка [17] дают завышенные значения  $S(\Delta T)$  и не в состоянии объяснить эксперимент. Молекулярно-динамическое моделирование системы частицы в форме сплюснутых эллипсоидов вращения [21–23] предсказывает последовательность переходов  $I-N_D-Col_{hd}$  с величиной  $S_{NI} = 0.5-0.7$  и высокими значениями  $S = 0.7-0.95$  в  $N_D$ -фазе. Это существенно расходится с экспериментом. Таким образом, неучет особенностей структуры реальных дискоидных молекул и внутримолекулярных степеней свободы в рамках молекулярно-статистической теории и при компьютерном моделировании не позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые особенности изменения  $S(\Delta T)$  в дискоидных нематиках.

Последовательность фазовых переходов  $I-N_D-Col_{hd}$  была получена также методом Монте-Карло для атермической системы дискообразных частиц (обрезанных сфер диаметром  $D_s$  и толщиной  $L$ ) при значениях  $L/D_s < 0.14$  [20]. Однако в такой системе переход  $N_D-I$  является слабым переходом первого рода с  $S_{NI} = 0.3-0.4$ . Для системы  $N$  дисков в объеме  $V$  с  $L = 0$  и эффективной плотностью  $\rho = ND_s^3/V$  [18,19] точке перехода  $N_D-I$  при  $\rho = \rho_{NI}$  соответствует значение  $S_{NI} \approx 0.37$ , а в  $N_D$ -фазе зависимость  $S(\rho)$  хорошо аппроксимируется выражением  $S \sim (\rho - \rho_1)^\beta$  с  $\beta = 0.23 \pm 0.03$ . Здесь величины  $\rho_1$  и  $\beta$  аналогичны величинам  $T_H$  и  $\beta$  в формуле (4). Близость  $\beta$  к полученному экспериментально значению подтверждает отмеченную выше роль стерических межмолекулярных взаимодействий в упорядоченности  $N_D$ -фазы.

Таким образом, переход от моделей эллипсоидальных молекул [17,21–23], форма которых соответствует размерности  $D = 3$ , к моделям дискообразных молекул малой толщины [18,19] с размерностью  $D \approx 2$  сопровождается приближением значений  $S_{NI}$  и  $\beta$  к экспериментальным. Рыхлость реальных дискогенных молекул с большими пустотами между радиально расходящимися периферийными цепями свидетельствует о том, что форма этих молекул имеет размерность  $D < 2$ , причем значение  $D$  зависит от статистической симметрии молекулы и структуры ее остова, а также от числа гибких цепей и их длины. Это обеспечивает взаимное проникновение цепей соседних молекул в нематической фазе (подобно зацепляющимся шестеренкам), что затрудняет вращение молекул вокруг осей  $I$  и скольжение молекул относительно друг друга в плоскостях, нормальных директору. Такой тип межмолекулярных корреляций, не учитываемый и не описываемый ни одним из известных вариантов теории или компьютерного моделирования, соответствует большой вязкости дискоидных нематиков, на один-два порядка превышающей вязкость каламитных нематиков [4].

Экспериментальные зависимости  $S(\Delta T)$  для каламитных и дискоидных нематиков во всем интервале мезофазы с высокой точностью описываются в рамках разложения (1) с учетом слагаемых до  $S^6$  [9–11], причем при  $B \neq 0$  учет слагаемого  $\sim S^5$  несуществен. Близость значений  $\beta$  для дискоидных нематиков к величине 0.25 означает одновременную малость коэффициентов  $B$  и  $C$  в разложении (1), т.е. близость перехода  $N_D-I$  к изолированной точке Ландау ( $B = 0$ ) и трикритической точке ( $C = 0$ ). Причины одновременной малости  $B$  и  $C$  для дискогенных молекул могут быть обусловлены размерностью этих молекул  $D < 2$  и взаимосвязью ориентационной упорядоченности молекул с конформационным состоянием их гибких цепей. Первый из этих факторов, связанный с взаимным проникновением и зацеплением соседних молекул, расположенных в плоскости, нормальной директору, приводит к образованию молекулярных ассоциатов эффективно двуслойной формы, что перенормирует коэффициент  $B$  в сторону уменьшения [30]. Взаимосвязь параметра порядка  $S$  с конформационной подвижностью цепей приводит к снижению коэффициента  $C$  [11].

Значения  $S_{NI}$  для обсуждаемых здесь и других исследованных объектов [6,9–12] ниже, чем для каламитных нематиков, но это различие несущественно. Поэтому anomalно низкие значения  $\Delta H$  (2) для перехода  $N_D-I$  (по сравнению с переходом  $N-I$ ) обусловлены в основном малостью параметра  $a$  в дискоидных нематиках. Малость параметра  $a$  свидетельствует о большой величине прямой корреляционной длины  $\xi_0$  равновесных тепловых флуктуаций параметра порядка  $S$ , которая для изотропной фазы дается выражением  $\xi_{0i} = (L/aT^*)^{1/2}$  [10]. Здесь в одноконстантном приближении теории упругости параметр  $L$  связан с модулем  $K$  упругой деформации нематика выражением  $K = 2S^2L$  [28]. Поскольку упругие

модули для каламитных и дискоидных нематиков близки [3–5], как и значения  $S$ , параметр  $\xi_{0i}$  для дискоидных нематиков должен быть в несколько раз больше, чем  $\xi_{0i} \approx 6 \text{ \AA}$  для каламитных нематиков [31], и сравним с диаметром дискообразной молекулы.

По данным рентгеновского рассеяния [1,4], среднее межмолекулярное расстояние вдоль  $\mathbf{n}$  для  $N_D$ -фаз равно  $d_{\parallel} \approx 4.5 \text{ \AA}$  и существенно меньше диаметра молекулы. Структурным следствием соотношения  $\xi_{0i} \gg d_{\parallel}$  в дискоидных нематиках должно быть наличие сиботактических молекулярных кластеров в изотропной и нематической фазах с сильной корреляцией нескольких молекул в направлении директора  $\mathbf{n}$ , что подтверждается данными рентгеновского рассеяния для гомологов  $n$ ОВТ с полярными молекулами [1] и других ЖК с неполярными молекулами [4]. Последнее означает, что полярность дискогенных молекул не является определяющим фактором образования сиботактических кластеров.

Малость  $\Delta H$  свидетельствует о малом изменении энтропии  $\Delta E = \Delta H/T_{NI}$ . Малость  $\Delta E$  означает, что в качестве структурных единиц при переходе  $N_D-I$  выступают не отдельные молекулы, а сиботактические кластеры из нескольких молекул и что при этом переходе локальная структура среды изменяется несущественно. Это соответствует отмеченным выше следствиям малости  $a$ .

Величина  $a$  характеризует восприимчивость  $\chi_i = (\partial^2 \Phi / \partial S^2)_{S=0}^{-1} = [a(T - T^*)]^{-1}$  изотропной фазы нематика к внешним воздействиям и определяет амплитуду аномального изменения анизотропных свойств данной фазы под влиянием полей, термодинамически сопряженных параметру порядка  $S$ , при приближении к переходу  $I-N_D$  [10,11]. Наряду с этим малость  $a$  отвечает большим временам релаксации  $\tau \sim \chi_i$  [32] анизотропных свойств изотропной фазы, индуцированных внешними полями при фиксированном значении разности  $T - T^*$ . Это объясняет anomalно высокое двулучепреломление  $\Delta n \sim \chi_i$ , индуцированное сдвиговым потоком в изотропной фазе дискоидного нематика, исследованного в работе [8], с anomalно низким значением  $\Delta H = 20 \pm 10 \text{ J/mol}$ , а также высокие значения константы Керра  $B \sim \chi_i$  для электрического двулучепреломления  $\Delta n_E$  изотропной фазы дискоидного нематика вблизи  $T_{NI}$  и большое время релаксации  $\tau \sim \chi_i$  величины  $\Delta n_E$  по сравнению с характерными для каламитных нематиков [4].

Таким образом, совокупность отмеченных экспериментальных данных, отличающих дискоидные нематики от каламитных и характеризующих особенности фазового перехода  $N_D-I$ , обусловлена особенностями структуры рыхлых дискогенных молекул и взаимосогласованно объясняется малостью коэффициента  $a$  в (1).

## Список литературы

- [1] A.M. Levelut, F. Hardouin, H. Gasparoux, C. Destrade, N.H. Tinh. J. de Phys. **42**, 1, 147 (1981).
- [2] C. Baumann, J.P. Marcerou, J.C. Rouillon, J. Prost. J. de Phys. **45**, 3, 451 (1984).

- [3] T.W. Warmerdam, R.J.M. Nolte, W. Drenth, J.C. Van Miltenburg, D. Frenkel, R.J.J. Zijlstra. *Liq. Cryst.* **3**, 8, 1087 (1988).
- [4] M. Ebert, D.A. Jungbauer, R. Kleppinger, T.H. Wendorff, B. Kohne, K. Praefcke. *Liq. Cryst.* **4**, 1, 53 (1989).
- [5] T.J. Phillips, J.C. Jones, D.G. McDonnell. *Liq. Cryst.* **15**, 2, 203 (1993).
- [6] T.J. Phillips, J.C. Jones. *Liq. Cryst.* **16**, 5, 805 (1993).
- [7] P. Hindmarsh, M.J. Watson, M. Hird, J.W. Goodby. *J. Mater. Chem.* **5**, 12, 2111 (1995).
- [8] T.J. Phillips, V. Minter. *Liq. Cryst.* **20**, 2, 243 (1996).
- [9] Е.М. Аверьянов. Письма в ЖЭТФ **61**, 10, 796 (1995).
- [10] Е.М. Аверьянов. ЖЭТФ **110**, 5, 1820 (1996).
- [11] Е.М. Аверьянов. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Наука, Новосибирск (1999). 552 с.
- [12] H. Monobe, S. Mima, T. Sugino, Y. Shimizu, M. Ukon. *Liq. Cryst.* **28**, 8, 1253 (2001).
- [13] G.E. Feldkamp, M.A. Handschi, N.A. Clark. *Phys. Lett. A* **85**, 6/7, 359 (1981).
- [14] K. Singh, U.P. Singh, S. Singh. *Liq. Cryst.* **3**, 5, 617 (1988).
- [15] T.K. Lahiri, S. Singh. *Ind. J. Phys. A* **66**, 5, 619 (1992).
- [16] K. Singh, N.S. Padney, T.K. Lahiri. *Liq. Cryst.* **26**, 7, 999 (1999).
- [17] K. Singh, S. Singh, T.K. Lahiri. *Liq. Cryst.* **27**, 11, 1431 (2000).
- [18] D. Frenkel, R. Eppenga. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 15, 1089 (1982).
- [19] R. Eppenga, D. Frenkel. *Mol. Phys.* **52**, 6, 1303 (1984).
- [20] J.A.C. Veerman, D. Frenkel. *Phys. Rev. A* **45**, 8, 5632 (1992).
- [21] M.D. De Luca, M.P. Neal, C.M. Care. *Liq. Cryst.* **16**, 2, 257 (1994).
- [22] A.P.J. Emerson, G.R. Luckhurst, S.G. Whatling. *Mol. Phys.* **82**, 1, 113 (1994).
- [23] M.A. Bates, G.R. Luckhurst. *J. Chem. Phys.* **104**, 17, 6696 (1996).
- [24] C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N.H. Tinh, A.M. Levelut, J. Malthete. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106**, 121 (1984).
- [25] K. Praefcke. *EMIS Datarev. Ser.* **25**, 17 (2000).
- [26] А.П. Капустин. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. Наука, М. (1978). 368 с.
- [27] Е.М. Аверьянов. Жидкие кристаллы и их практическое использование *1*, 25 (2003).
- [28] В.Г. Де Жё. Физические свойства жидкокристаллических веществ. Мир, М. (1982). 152 с.
- [29] Е.М. Аверьянов. ЖСХ **38**, 1, 89 (1997).
- [30] Е.М. Аверьянов. ФТТ **45**, 5, 943 (2003).
- [31] М.А. Анисимов. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. Наука, М. (1987). 272 с.
- [32] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.