

УДК 532.783

А. М. Паршин, В. А. Гуняков, В. Я. Зырянов, В. Ф. Шабанов

ДОМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ НЕМАТИКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА

NEMATIC DOMAIN STRUCTURES ON POLYMER SURFACE

Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Академгородок, 50. E-mail: parshin@iph.krasn.ru

Исследовано упорядочение нематических жидких кристаллов МББА и 5ЦБ на поверхности поликарбоната. На пленках, полученных из раствора полимера в дихлорметане или хлороформе, обнаружены доменные структуры, которые выросли в нематиках на фоне начальной нитевидной или шлирен текстуры в течение времени, зависящего от времени выдержки пленки до нанесения на нее жидкого кристалла. Оптическими методами, с использованием эффектов двулучепреломления и оптического зондирования, установлено, что распределение поля директора внутри домена имеет вид радиальной структуры. В каплях нематиков обнаружен температурный переход планарная – гомеотропная ориентация – изотропное состояние с промежуточными наклонными вырожденными состояниями директора. Показано, что переход происходит в тонком начальном слое жидкого кристалла и возникает вследствие конкурирующих сил вблизи поверхности.

Ключевые слова: жидкий кристалл, полимер, структура, домены.

The ordering of MBBA and 5CB nematic liquid crystals on the surface of polycarbonate is studied. On films prepared from the solutions of polycarbonate in dichlorometane or chloroform were visualized domains that grow in nematic liquid crystals on the background of the initial thread-like or schlieren texture over time, depending on time of exposure of the film before applying a liquid crystal to it. By optical methods using birefringence effects and optical probing, it was found that the nematic director within domain forms a radial structure. In the nematic droplets the temperature transition from planar to homeotropic orientation and to isotropic state with intermediate sloping degenerated states the director is found. It is shown that the transition occurs in a thin initial layer of liquid crystal and it is a result of the competitive forces near the surface.

Key words: liquid crystal, polymer structure, domains.

Введение

Исследование структурного упорядочения жидких кристаллов (ЖК) важно как для развития физики конденсированного состояния, так и для практического использования. В общем случае можно выделить несколько видов упорядочения в ЖК-ячейках. В первую очередь следует отметить, что на необработанных твердых подложках, в отсутствие полярных сил, молекулы нематического ЖК ориентируются параллельно друг другу и ограничивающим поверхностям. При этом возникает неоднородная ориента-

ция, которая плавно варьируется в плоскости подложки. В зависимости от толщины слоя ЖК можно наблюдать либо нитевидную текстуру, либо шпирен-текстуру. Первая представляет собой однородные области мезофазы, разделенные подвижными линейными дисклинациями, вторая имеет сингулярные точки, из которых исходят линии – искаженные области планарной ориентации. Дефекты в данных текстурах являются объектами самой нематической среды и подчиняются топологическим законам. В зависимости от знака топологического заряда, они могут либо аннигилировать, давая однородную область образца, либо суммироваться, образуя другую сингулярность. Такие структуры известны давно [1] и продолжают исследоваться в настоящее время [2].

К другому виду молекулярного упорядочения можно отнести локальные образования в объеме или на поверхности нематического ЖК. Наиболее характерный вид данных образований представляет собой капли нематиков, плавающие в изотропной жидкости, которые могут быть получены при эмульгировании ЖК в глицерине [3]. В процессе формирования капли возникают в виде дисперсной фазы, распределенной в дисперсионной среде, образуя дисперсионную систему. Похожие капли формируются при распаде трехкомпонентной системы ЖК – растворитель – полимер [4]. Неоднородная ориентация директора нематика в каплях обуславливается граничными условиями (нормальными или тангенциальными) и ориентационной анизотропией упругой свободной энергии ЖК. Конфигурация директора нематика завершается на точечных дефектах (один в центре или два на полюсах капли), которые локально ограничены и не взаимодействуют между собой и с дефектами соседних капель. Более сложные условия существования капель возникают, если они находятся на поверхности ЖК, например, на границе нематик – изотропная жидкость (НИ) [5]. Варьируя температуру, можно менять положение границы в ЖК-ячейке, и на конфигурацию директора в данном случае дополнительно будут влиять внешние условия (ограничивающие поверхности ЖК-ячеек, гравитационные силы). Точечные дефекты в таких условиях взаимодействуют между собой так же, как и при ориентации на необработанных твердых поверхностях. Осаждая капли на воду, можно получить устойчивые локальные образования нематического ЖК на жидкой поверхности [6]. При этом возникают объекты в виде полусфер (линз), подвешенных к водной границе. Линзы имеют два поверхностных дефекта на концах диаметров, стабильны, независимы друг от друга и внешних условий. Исследование поведения ЖК на нетвердых границах представляют интерес, поскольку такие границы дают возможность наблюдать регулярную сетку точечных дефектов, которая может возникнуть, например, на свободной поверхности нематического ЖК [7]. Сетка состоит из доменов, обусловленных выступами и впадинами, конфигурация директора нематика в которых определяется конкурирующим влиянием упругих, поверхностных и гравитационных сил. Такая же сетка возникала на НИ границе [8], а также в гибридно-упорядоченных тонких (~1мкм) нематических пленках с жидкой (глицерин или полиэтиленгликоль) поверхностью [9].

Особый вид молекулярного упорядочения наблюдается в ЖК, имеющих более сложную структуру, чем нематики. Холестерики, ввиду спиральной структуры, смектики и дискотики, благодаря слоистому строению, могут формировать фокальные конические, веерные, полигональные текстуры, по которым идентифицируют ЖК [1, 2]. Текстуры представляют собой устойчивые доменные образования, не взаимодействующие между собой, со сложным молекулярным упорядочением и в большинстве случаев возникают в процессе роста из зародышей при плавлении мезофазы из твердого в жидкокристаллическое состояние.

В настоящей работе исследуется упорядочение нематических ЖК на полимерной поверхности в присутствии растворителей с целью обнаружить сетку устойчивых доменных образований, которая может возникнуть на структурных элементах полимера и возможностью получить текстуру, сопоставимую со стабильными текстурами слоистых или спиральных ЖК.

Домены ЖК на поверхности полимера

Для исследований использовались нематические ЖК 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин (МББА) и 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ) и полимер поликарбонат (ПК). ЖК были выбраны с хорошо известными физико-химическими свойствами, что облегчало интерпретацию экспериментальных результатов. ПК представлял собой гранулы, полученные промышленным методом в процессе синтеза из бисфенола А [10], группы которого соединены группами карбоната в полимерную цепь. Мономерное звено данного полимера содержит два бензольных кольца, также как и молекулы МББА и 5ЦБ. Гранулы ПК растворялись в дихлорметане (CH_2Cl_2) или хлороформе (CHCl_3) в концентрации 2 %. Раствор полимера наносился на гладкую очищенную стеклянную поверхность в центрифуге, или методом полива. На поверхность высушенной полимерной пленки осаждался ЖК в виде капли или тонкого слоя. Полученные сэндвичи исследовались с помощью поляризационного микроскопа. В первые секунды на пленке, в достаточно толстом слое ЖК (> 10 мкм) наблюдалась нитевидная текстура с однородными областями и линейными дисклинациями (рис. 1, *a*), которые могли двигаться и изгибаться. В тонких слоях ($5 \div 10$ мкм) проявлялась шпирен-текстура с точечными дефектами и темными линиями, директор нематика в которых совпадал с направлением поляризации одного из поляроидов (рис. 1, *c*). Через некоторое время (несколько десятков секунд) на фоне начальной текстуры начинали спонтанно возникать домены с локальным упорядочением ЖК (рис. 1, *b* и *d*).

Домены появлялись случайно и росли последовательно друг за другом со скоростью, зависящей от времени выдержки полимерной пленки до нанесения ЖК, которое могло быть малым (несколько секунд) и большим (несколько суток). Появление и рост домена на фоне начального нематического слоя изображено на рис. 2. Во время роста домена рядом с ним возникает новый зародыш (6-й кадр), который также растет вместе с первоначальным. Домены являлись устойчивыми образованиями и в процессе роста не изменяли свою внутреннюю конфигурацию (рис. 3, *a*). Из центров доменов исходили линии дисклинаций. Вырастая до конечных размеров (~ 170 мкм), домены формировали ансамбль, (рис. 3, *b*), внешне похожий на полигональную текстуру в смектиках [1].

Подобно текстуре смектической фазы, обнаруженная «полигональная нематическая» текстура могла наблюдаться в одном поляризаторе при выключенном анализаторе (рис. 3, *c*). В тонком слое (на краю капли) можно было наблюдать домены с четырьмя линиями и точечными дефектами в центре, которые образовывали регулярную сетку (рис. 3, *d*). Ансамбль доменов проявлялся группой окрашенных полос, цвета которых соответствовали спектрам интерференции клинообразного начального слоя нематика. Такие же доменные текстуры наблюдались и в ЖК-ячейках нематиков с подложками, одна из которых представляла собой гладкую стеклянную пластину, а вторая – сэндвич ЖК-полимер, причем, независимо от того, какая пластина была нижней, а какая верхней.

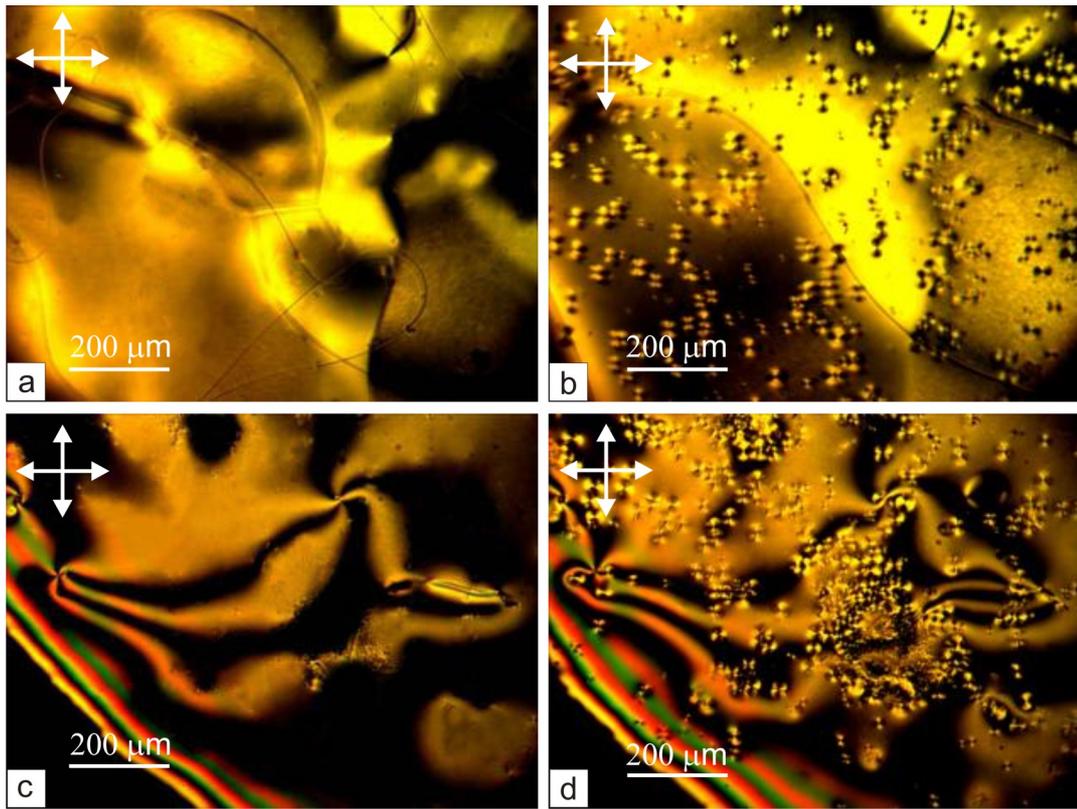


Рис. 1. Микрофотографии возникновения и роста доменов в капле МББА на пленке полимера, полученной из раствора ПК в дихлорметане: центр капли – начальная нитевидная текстура (а) и домены через 3 мин. (b); край капли – начальная шпирен текстура (с) и доменные образования через 3 мин. (d). Направления поляризаторов показаны стрелками

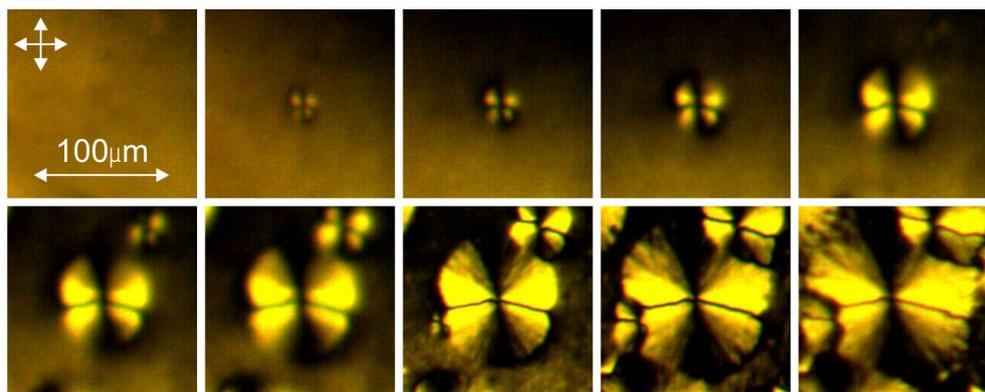


Рис. 2. Кадры с интервалом 1 мин растущего домена МББА, нанесенного на пленку полимера, полученного из раствора ПК в дихлорметане, от времени при температуре 23 °С

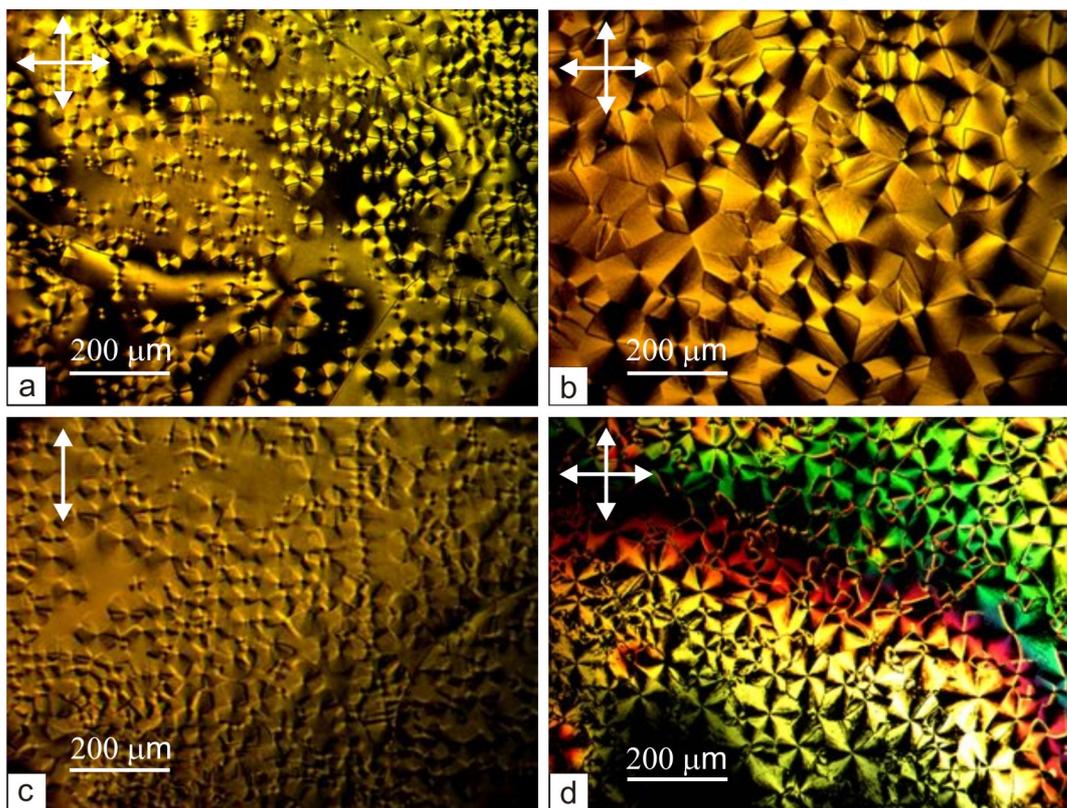


Рис. 3. Микрофотографии доменных текстур ЖК, полученных на поверхности полимера:

- a* – МББА через 5 мин на пленке, полученной из раствора ПК в хлороформе;
- b* – 5ЦБ через 15 мин на пленке, полученной из раствора ПК в дихлорметане;
- c* – 5ЦБ через 10 мин на пленке, полученной из раствора ПК в хлороформе;
- d* – МББА на краю капли через 15 мин на пленке, полученной из раствора ПК в дихлорметане. Направления поляризаторов показаны стрелками

Ориентация ЖК в доменах

При наблюдении образца в скрещенных поляризаторах для поля зрения с темным фоном, где директор нематика \mathbf{n} совпадает с направлением поляризатора или анализатора, домен выглядит как диск, разрезанный на четыре сектора, два светлых и два темных (рис. 4, *a, c, d*). Через каждый домен проходит линия дисклинации, почти прямая вдоль радиуса и близкая к его диаметру, разрезающая его на две равные (рис. 4, *a*) или неравные (рис. 4, *c, d*) доли. При этом можно предположить, что темные сектора домена – это области, в которых направление локального директора в домене \mathbf{n}_d совпадает с направлением директора фонового слоя, в то время как в светлых областях направления директоров домена и фона имеют угловые расхождения. При одновременном повороте поляризатора и анализатора на произвольный угол темные сектора просветляются (рис. 4, *b*). При наблюдении доменов в областях с первоначальным светлым фоном таким одновременным поворотом поляризаторов фон можно погасить (рис. 4, *d*). Тем не менее, и в том, и в другом случае оси пар светлых и темных секторов любого домена всегда совпадают с направлениями поляризации света.

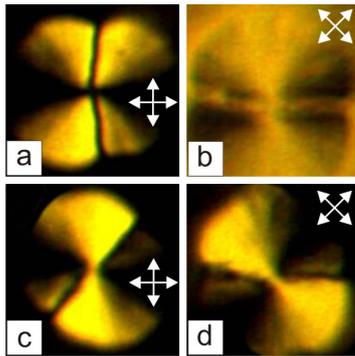


Рис. 4. Микрофотографии доменов 5ЦБ на пленке полимера, полученного из раствора ПК в дихлорметане, в скрещенных поляризаторах (показаны стрелками), на темном (a, c, d) и светлом (b) фоне начального слоя ЖК

Чтобы различить ориентацию директора ЖК в начальном слое и в домене в плоскости подложки, в нематическую матрицу вводился дихроичный краситель КД-184, изоморфный ЖК. Наблюдаемая анизотропия поглощения образца позволяла проследить за ориентацией нематика (рис. 5), исключив при этом эффекты двулучепреломления [11]. В скрещенных поляризаторах при сложении обыкновенной и необыкновенной волн пара секторов 1–3 выглядит светлой, а пара секторов 2–4 и область фонового слоя 5 смотрятся темными (рис. 5, a). В одном поляризаторе темные области этого же домена и фона окрашены, и направление директора нематика в них совпадает с направлением поляризации света (рис. 5, b). При повороте поляризатора пара секторов 2–4 вращается вслед за его положением (рис. 5, c – e). Данное обстоятельство позволяет сделать предположение о радиальном распределении поля локального директора $\mathbf{n}_d(\mathbf{r})$, как это представлено на рис. 5, f. В таком случае в центре домена должна существовать сингулярная точка [12], которая маскируется на фоновом слое ЖК. При этом линия дисклинации остается на месте и никак не связана с ориентацией нематического директора.

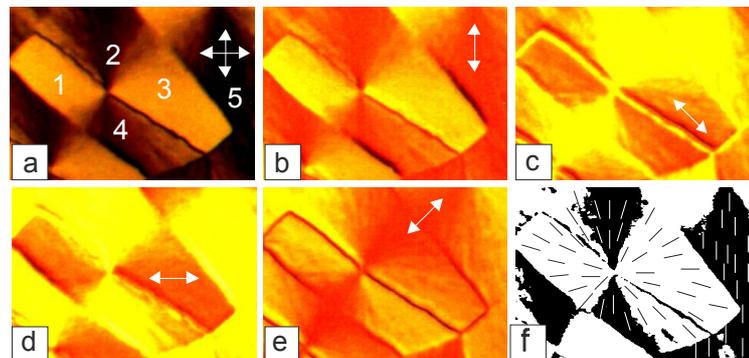


Рис. 5. Микрофотография домена МББА на пленке, полученной из раствора ПК в хлороформе: a – в скрещенных поляризаторах, 1–3, 2–4 – пары светлых и темных секторов, 5 – область фонового слоя ЖК; b – e – в одном поляризаторе при различных его положениях; f – радиальное распределение поля локального директора в домене

Домен, сформированный в тонком слое ЖК, имеет 4 линии погасания, которые стремятся в общий центр. С топологической точки зрения, в центре доменного образования должна существовать сингулярная точка с силой $s = 1$ [2]. Изменяя угловое положение домена относительно скрещенных поляризаторов, можно определить знак топологического дефекта. При вращении поляризаторов (рис. 6, верхний ряд) линии вра-

щаются вслед за ними, и в такой системе отсчета сила дефекта имеет знак (+). При вращении образца (рис. 6, нижний ряд) линии вращаются в направлении вращения домена, что также соответствует знаку (+) силы точечного дефекта. Данное поведение доменов характерно для шлирен-текстуры, однако в отличие от нее, точечные дефекты с противоположными знаками в исследуемых доменах ни разу не наблюдались. Вследствие этого можно заключить, что рассматриваемые дефекты не являются результатом искажения поля директора самой нематической матрицы, как в начальном слое ЖК, а являются автономными образованиями.

Для определения ориентации ЖК в доменах использовалась методика, основанная на изменении цветов двулучепреломления для полос, наблюдаемых в скрещенных поляризаторах [13]. Положение и цвет полос обусловлены разностью фаз $\delta = 2\pi/\lambda \int (n_e(z) - n_o) dz$ между необыкновенной (e) и обыкновенной (o) волнами, распространяющимися вдоль оси z локальной системы координат с центром в сингулярной точке домена. В тонких слоях ($z \sim 1$ мкм) на фоне полос клинообразного начального слоя можно различить цветные кольцевые полосы равной толщины вокруг центра домена (рис. 6, нижний ряд). Как видно из рисунка, цветовая гамма каждой полосы изменяется на несколько порядков по шкале Ньютона. Это изменение цвета непрерывно и симметрично относительно центра домена (рис. 6), где разность фаз $\delta = 0$ для всех длин волн λ , что соответствует условию $n_e = n_o$, т. е. гомеотропной ориентации молекул ЖК.

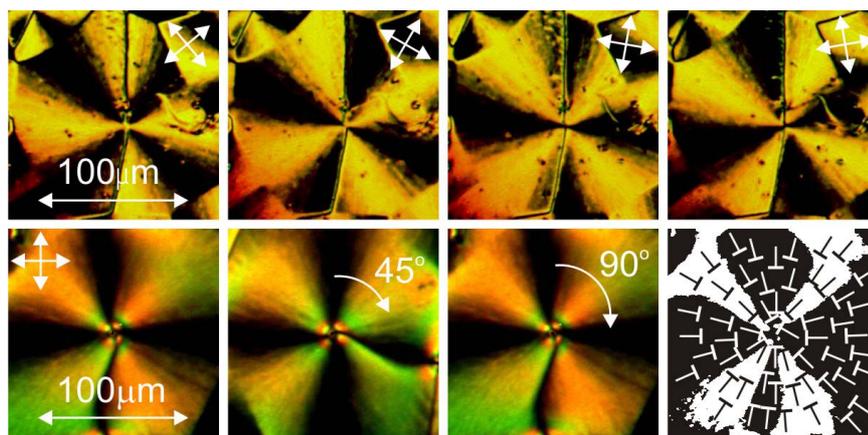


Рис. 6. Микрофотография доменов МББА на пленке, полученной из раствора ПК в дихлорметане в тонком слое: $z \sim 3$ мкм (верхний ряд); $z \sim 1$ мкм (нижний ряд).

Изменение оптического изображения при синхронном вращении скрещенных поляризаторов через 20° (верхний ряд) и домена через 45° (нижний ряд). Эскиз распределения поля директора нематика в домене (внизу справа)

Данная методика дает возможность оценить степень отклонения директора относительно нормали к плоскости подложки по мере удаления от центра домена (рис. 6, внизу справа). Таким образом, распределение поля директора внутри домена имеет вид радиальной структуры, изображенной на рис. 7, а. Подобная структура возникала в каплях нематиков со свободной поверхностью на границах НИ [5, 9], а также в линзах МББА, подвешенных к водной границе [6, 12]. Однако в отличие от капель, которые могут взаимодействовать между собой и аннигилировать, исследуемые доменные образования устойчивы в силу того, что жестко связаны с поверхностью. Устойчива также и

линия дисклинации, которая остается на месте при вращении поляризаторов, а при вращении домена вращается вместе с ним, откуда можно заключить, что она связана не с ориентацией ЖК, а с особенностями структуры поверхностного слоя полимера. В отличие от линз, формирование доменов никак не связано с силой тяжести, поскольку их форма и структура остается неизменной даже в подвешенном нематическом слое. Также и сетка точечных дефектов, возникающая в ансамбле невзаимодействующих между собой доменов, не связана с гравитационным механизмом, предложенным де Женом [7].

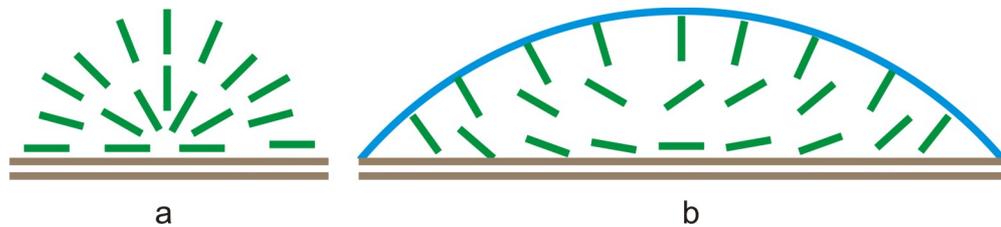


Рис. 7. Схематичное изображение распределения поля директора ЖК, осажденного в виде капли на поверхности ПК: *a* – в домене; *b* – в начальном слое нематика

Начальный слой ЖК имеет также свои особенности. Если слой ЖК нанесен на поверхность полимера в виде капли, он должен представлять собой гибридно-упорядоченную структуру [5, 9]. Действительно, в объеме капли начальный слой ЖК имеет планарное упорядочение (рис. 5). На краю капли поле зрения остается темным при различных положениях скрещенных поляризаторов (рис. 6, верхний ряд). То есть, директор нематика в центре капли на границе ЖК-полимер ориентирован планарно и все более сильно приближается к нормали к границе НИ при уменьшении толщины слоя по мере приближения к периферии (рис. 7, *b*). Такое распределение поля директора нематика в капле может быть связано с различными энергиями сцепления его с конкурирующими поверхностями. Подобные условия реализовались в гибридной ЖК-ячейке, в которой происходил ориентационный переход из планарного в гомеотропное состояние в тонком слое МББА на поверхности кристалла триглицинсульфата (ТГС) [14]. Установлено, что данный переход обусловлен слабой энергией сцепления МББА с поверхностью ТГС ($W \sim 10^{-4}$ эрг/см²) [15] по сравнению с энергией сцепления с поверхностью стекла, обработанной лецитином ($W \sim 10^{-2}$ эрг/см²) [16]. В дальнейшем было показано, что слабое сцепление нематика с поверхностью ТГС является следствием конкурирующего влияния дальнедействующих и короткодействующих сил [17]. В нашем случае энергия сцепления нематиков с поверхностью полимера ($W \cong 10^{-2}$ эрг/см²) [18] меньше поверхностной энергии нематика на свободной поверхности ($W \cong 10^{-1}$ эрг/см²) [19]. В условиях существования доменного слоя, способного создать конкурирующие условия на границе ЖК-полимер, данное обстоятельство приводит к ориентационному переходу от планарной к гомеотропной ориентации в начальном слое на краю капли ЖК.

Температурный ориентационный переход в слое ЖК на поверхности полимера

На рис. 8 представлены структурные температурные изменения нематика в домене, выросшем на поверхности пленки ПК, и в окружающем его начальном слое ЖК. На первом снимке начальный слой ЖК планарно ориентирован, и он вместе с доменом выглядит желтым (Y) при значениях приведенной температуры $\Delta T = T_{\text{НИ}} - T = 8$ °С, где

$T_{\text{НИ}}$ – температура фазового перехода НИ. При $\Delta T = 7,2$ °С начинается изменение окраски изображения. Нетрудно видеть, что изменение происходит только в начальном слое, а не внутри домена, поскольку на всех снимках домены окрашены практически однородно. Изменение цвета начального слоя происходит в сторону увеличения длин волн по шкале колец Ньютона, что свидетельствует о снижении разности $n_e - n_o$ и стремлении директора ЖК уменьшить угол его ориентации по отношению к нормали

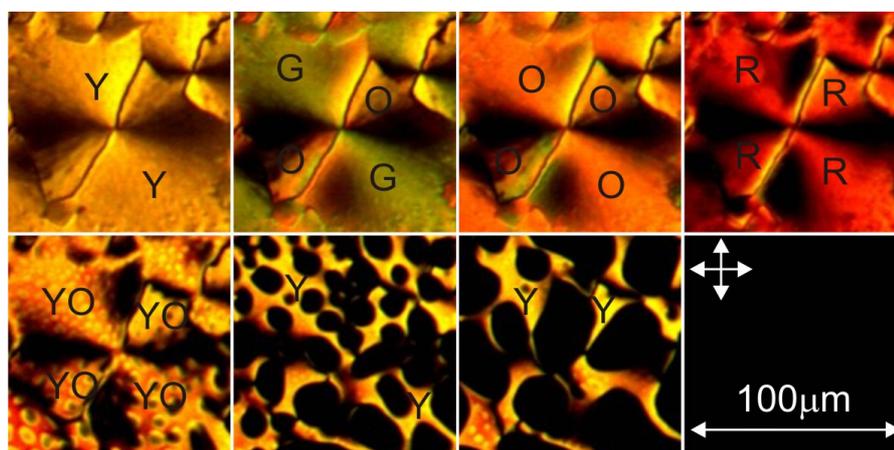


Рис. 8. Снимки, отражающие структурные изменения в слое МББА на поверхности пленки, полученной из раствора ПК в дихлорметане при различных значениях приведенной температуры ΔT : 8; 7.2; 7; 2; 1.7; 1.4; 1; 0 °С, соответственно. Буквами обозначены цвета: Y – желтый, O – оранжевый, G – серый, R – красный. Направления поляризации показаны стрелками

к подложке [13]. То есть верхний ряд снимков, показывающий изменение цвета от желтого до красного, представляет собой переход нематика от планарной к гомеотропной ориентации при $\Delta T = 1,7$ °С. С дальнейшим повышением температуры начинается обратное изменение окраски по шкале цветов двулучепреломления в сторону снижения длин волн, что соответствует переходу директора нематика в вырожденное наклонное положение при $\Delta T = 1,4$ °С. С данной температуры начинает происходить постепенное исчезновение домена и переход всего слоя ЖК в изотропную фазу. Таким образом, в начальном слое ЖК возникает температурно-индуцированный переход планарная – гомеотропная ориентация – изотропное состояние с промежуточными наклонными вырожденными состояниями директора. Подобный структурный переход наблюдался для нематического ЖК МББА на «вырожденных» подложках [13], а также на поверхности ТГС в условиях конкурирующих сил вблизи поверхности, когда короткодействующие силы сцепления стремятся установить планарную или гомеотропную ориентацию ЖК, а дальнедействующие ван-дер-ваальсовы силы способствуют противоположной ориентации [20, 21]. По-видимому, в нашем случае дальнедействующие (вне доменов) и короткодействующие (в пределах доменов) силы сцепления ЖК с поверхностью пленки ПК, ввиду их различной температурной зависимости, становятся равными при определенном значении температуры, в связи с чем происходит ориентационный переход.

Заключение

В работе исследованы доменные структуры в слоях и каплях нематических ЖК на поверхности полимерной пленки, полученной из раствора поликарбоната в дихлорметане или хлороформе. Обнаружено, что текстура, возникающая в процессе роста доменов, подобна полигональной текстуре, наблюдаемой в смектических ЖК. Методами поляризационной микроскопии установлено радиальное распределение поля директора внутри доменов. В каплях нематиков обнаружен температурно-индуцированный переход из первоначальной планарной ориентации в изотропное состояние с промежуточными наклонными вырожденными положениями нематического директора. Показано, что переход происходит в тонком слое жидкого кристалла и возникает вследствие конкурирующих сил вблизи поверхности.

Список использованной литературы

1. *Friedel G.* // Ann. Phys. 1922 Vol. 19. P. 273 – 472.
2. *Dierking I.* Textures of Liquid Crystals. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 155 с.
3. *Candau S., Le Roy P., Debeauvais F.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1972. Vol. 23. P. 283 – 297.
4. *West J. L.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. Vol. 157. P. 427 – 441.
5. *Meyer R. B.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1972. Vol. 16. P. 355 – 369.
6. *Press M. J., Arrot A. S.* // Phys. Rev. Lett. 1974. Vol. 33. P. 403 – 406.
7. *De Gennes P. G.* // Sol. State Commun. 1970. Vol. 8. P. 213 – 216.
8. *Madhusudana N. V., Sumathy K. R.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. Vol. 129. P. 137 – 147.
9. *Lavrentovich O. D., Nastishin Yu. A.* // Europhys. Lett. 1990. Vol. 12. P. 135 – 141.
10. *Смирнова О. В., Ерофеева С. Б.* Поликарбонаты. М.: Химия, 1975. 288 с.
11. *Гуняков В. А., Паршин А. М., Шабанов В. Ф.* // Оптический журнал. 1997. Т. 64. С. 95 – 98.
12. *Press M. J., Arrot A. S.* // J. Phys. Colloq. 1975. Vol. 36. P. C1-177 – C1-184.
13. *Ryschenkov G., Kleman M.* // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. P. 404 – 412.
14. *Glogarova M., Durand G.* // J. Phys. (France). 1988. Vol. 49. P. 1575 – 1581.
15. *Gunyaev V. A., Parshin A. M., Khrustalev B. P., Shabanov V. F.* // Sol. State Commun. 1993. Vol. 87. P. 751 – 753.
16. *Naemura S.* // Appl. Phys. Lett. 1978. Vol. 33. P. 1 – 3.
17. *Gunyaev V. A., Parshin A. M., Shabanov V. F.* // Eur. Phys. J. E. 2006. Vol. 20. P. 467 – 473.
18. *Марусий Т. Я., Резников Ю. А., Решетняк В. Ю., Чигринов В. Г.* // Поверхность. 1990. № 7. С. 5 – 23.
19. *Chiarelli R., Faetti S., Fronzoni L.* // Opt. Comm. 1983. Vol. 46. P. 9 – 13.
20. *Паршин А. М., Гуняков В. А., Шабанов В. Ф.* // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. С. 357 – 360.
21. *Dubois-Violette E., de Gennes P. G.* // J. Phys. Lett. 1975. Vol. 36. P. L-255 – L-258.

Поступила в редакцию 16.11.2011 г.