

«Меня притягивает неизвестное. Когда я вижу сильно запутанный клубок, то говорю себе, что неплохо было бы найти «путеводную нить»» П.-Ж. де Жен [1].

Вклад Пьера-Жиля де Жена в физику жидкокристаллов

д. ф.-м.н., профессор Сонин А.А.

МГТУ «МАМИ»

Введение

Работы известного французского физика-теоретика, Нобелевского лауреата, Пьера-Жиля де Жена (Pierre-Gilles de Gennes) (см. Рис. 1-а, б) оставили заметный след во многих разделах физики конденсированного состояния. Это – магнетики, сверхпроводники, жидкие кристаллы, полимеры, явления перколяции, смачивания, адгезии и трения, гранулированные вещества, биофизика, … (см., например, [2]).

Статья посвящена истории создания де Женом группы по исследованию жидкокристаллов в Университете Орсе, а также вкладу учёного в физику этих веществ. Вначале даётся краткая биография де Жена, которая, думается, будет полезна для лучшего понимания его личности и научного творчества.

Биография

Биографические сведения об учёном почёрпнуты нами в основном из [3-5].

Пьер-Жиль де Жен родился 24 октября 1932 г. в Париже. Его отец был врачом, потомственным дворянином, а мать происходила из буржуазного рода лионских банкиров.

С 1951 по 1955 г. Пьер-Жиль учился в престижной парижской Высшей нормальной школе.

В 1954 г. он женился на Анн-Мари Руэ, с которой имел троих детей.

С 1955 г. де Жен работал в ядерном исследовательском центре в Сакле, – так называемом Комиссариате атомной энергетики.

В 1957 г., на факультете науки Сорбонны в Париже, он защитил кандидатскую диссертацию на тему «Вклад в исследование магнитного рассеяния нейтронов».

В 1959 г. де Жен проходил постдокторскую стажировку в Калифорнийском университете в Беркли, в лаборатории профессора Чарльза Киттеля. Затем он вернулся во Францию, где до 1961 г. служил в армии, продолжая работать над оборонными проектами в Центре Сакле.

В 1961 г. де Жен получил должность доцента, а затем – профессора на факультете науки парижского Университета в Орсе, впоследствии ставшего южном парижским Университетом 11. Здесь, в рамках лаборатории физики твёрдого тела (возглавляемой Жаком Фридлем), он собрал группу экспериментаторов и теоретиков, занимавшуюся проблемами сверхпроводимости.

В 1968 г., в стенах той же лаборатории, де Жен организовал группу по исследованию жидкокристаллов. Сам он активно занимался этой тематикой вплоть до 1972 года, а впоследствии периодически публиковал статьи по жидким кристаллам.

В 1971 г. учёный был избран на престижную должность профессора парижского Коллеж де Франс. Этот пост он занимал вплоть до 2002 г.

В Коллеже де Жен организовал собственную экспериментально-теоретическую лабораторию, которая успешно занималась многими проблемами физики конденсированного состояния: коллоидами, поверхностями, адгезией, смачиванием, полимерами,... Сам де Жен в это время преимущественно работал над макроскопическими теориями полимеров и явлений смачивания и адгезии. Он также читал студентам Коллежа различные специальные курсы по интересовавшим его разделам науки.

В 1976 г. он становится директором парижской Высшей школы инженерной физики и химии и пребывает на этом посту вплоть до 2003 г.

С середины 1970-х гг. де Жен жил на две семьи: с женой и со своей аспиранткой (а впоследствии – профессором Института Кюри) Франсуазой Брошар-Вьяр. С ней у него было четверо детей. Переживая вначале из-за сложной семейной ситуации, жена учёного решила заняться бизнесом. В 1976 г. она открыла ресторан под названием «Дикая кровяная колбаса» (“Le Boudin Sauvage”) прямо в их доме в Орсе. Это заведение быстро стало очёмь популярным и существует и процветает до сих пор.

В 1979 г. де Жен был избран членом французской Академии наук. Затем последовала череда премий и наград (среди которых, например, Орден почётного легиона), избраний почётным профессором различных университетов. Де Жен стал научным консультантом некоторых крупных промышленных компаний.

В 1991 г. ему была присуждена Нобелевская премия по физике за то, что он показал что «методы, развитые для изучения явлений упорядочения в простых системах, могут быть обобщены для описания более сложных форм материи, в особенности жидких кристаллов и полимеров» [6]. То есть – за нахождение многочисленных аналогий между физикой твёрдого тела и физикой конденсированного состояния («наукой о мягкой материи», как называл её де Жен).

С 2002 г. до конца своих дней учёный работал консультантом президента Института Кюри. В последние годы жизни он занимался преимущественно проблемами биофизики.

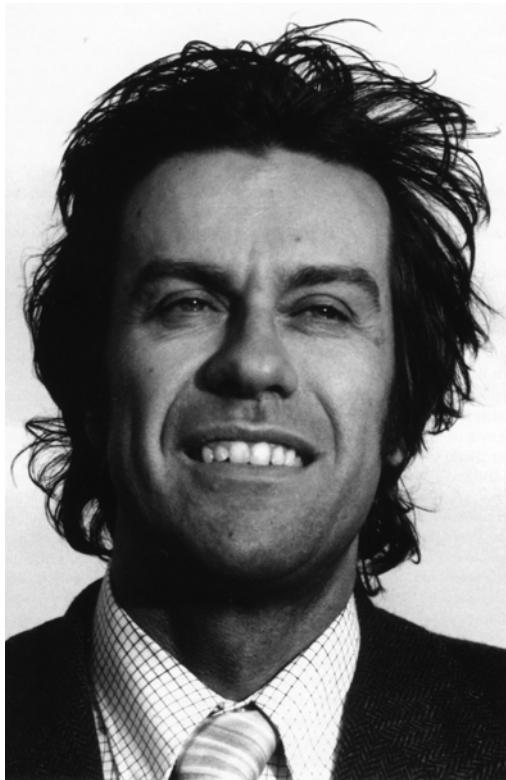
Де Жен был широко одарённым человеком. Прежде всего – выдающимся учёным: он

опубликовал более 600 статей (большинство из которых – без соавторов) и более десятка отличных монографий и научно-популярных книг [7]. Он повлиял на становление научной карьеры многих молодых исследователей, был превосходным лектором, организатором и популяризатором науки. Например, после получения Нобелевской премии, он в течение почти двух лет ездил по различным школам Франции с популярными лекциями по физике.

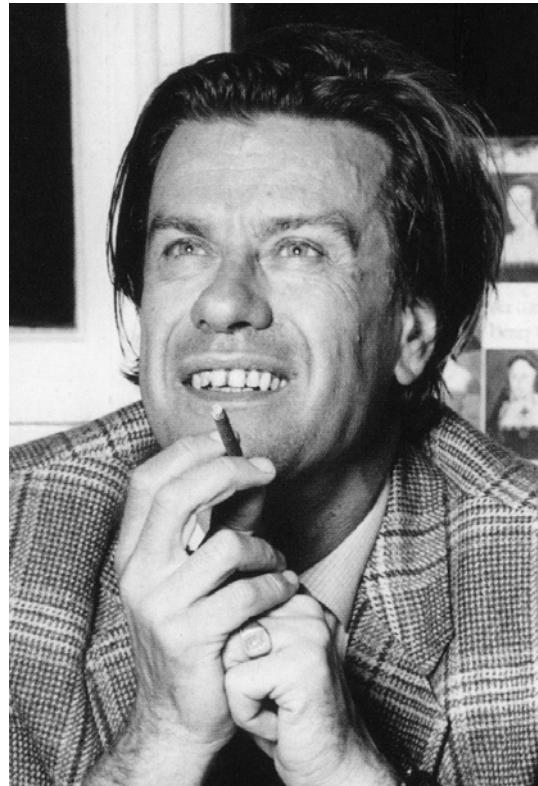
Учёный всегда занимал активную общественную позицию по многим вопросам жизни и политики и не боялся высказывать её. В частности, он с неистощимой энергией отстаивал интересы Высшей школы промышленной физики и химии, которой руководил, всячески поддерживал французскую науку и научные журналы, выступал за увеличение финансирования конкретных небольших научных проектов и был противником сооружения крупных международных исследовательских центров (ядерных реакторов, ускорителей элементарных частиц и т.д.).

Кроме того, де Жен прекрасно рисовал (см. Рис. 1-в, г), разбирался в живописи и музыке, увлекался горными лыжами и походами на байдарках, а также был заботливым отцом для своих детей и дедом для многочисленных внуков.

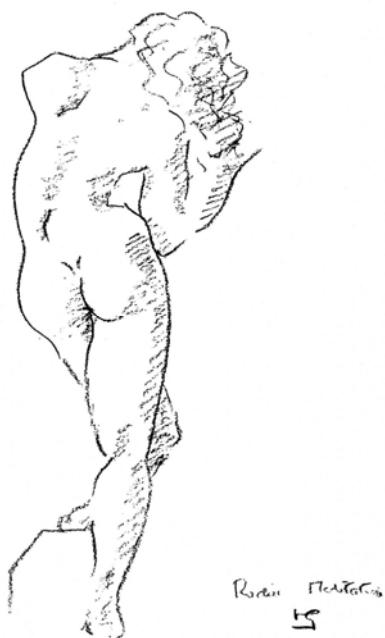
Учёный умер после долгой борьбы с раком 18 мая 2007 г. в своём доме в Орсе. Он похоронен на парижском кладбище Монруж.



(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 1 - Пьер-Жиль де Жен: 1972 г. [2] (а); 1991 г. [3] (б); рисунок де Жена (на рождественской поздравительной открытке, полученной автором статьи), 1990-е гг. (в); картина маслом, написанная де Женом в 2006 г. [4] (г).

Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы (или мезофазы, т.е. промежуточные фазы, как их ещё называют), действительно, представляют собой некоторые пограничные состояния между жидкостью и твёрдым телом (кристаллом). Они могут течь, подобно жидкостям, но в то же время обладают ориентационным и даже, в отдельных случаях, позиционным порядком, присущим твёрдым кристаллам.

Различаются две большие группы жидких кристаллов: термотропные, которые претерпевают фазовые переходы при изменении температуры, и лиотропные, испытывающие фазовые превращения при изменении концентрации раствора.

Термотропные жидкие кристаллы состоят из удлинённых органических молекул, стремящихся расположиться параллельно друг другу. Существует большое количество фаз таких веществ, например – нематики, в которых молекулы ориентируются в одном направлении, холестерики, где они параллельны в плоскостях, но вся структура закручена по спирали, смектики, где молекулы сгруппированы во взаимно параллельные плоскости (см. Рис. 2, например, [8]).

Лиотропные жидкие кристаллы состоят из так называемых амфи菲尔ных молекул, полярная головка которых в водных растворах ориентируется к воде (т.е. она – гидрофильна), а длинный углеводородный хвост уходит от воды (т.е. он – гидрофобен). Такие молекулы могут образовывать различные фазы в растворах: например, слоистые или мицеллярные (состоящие из круглых или цилиндрических образований – мицелл). Типичными лиотропными жидкими кристаллами являются концентрированные растворы мыла.

Термотропные мезофазы были впервые обнаружены и исследованы в соединениях холестерина австрийским ботаником Фридрихом Рейнитцером и немецким физиком Отто Леманом в 1888 г. (см., например, [9, 10]).

Открытие лиотропных жидких кристаллов приписывается шведскому химику Х.Сандквисту. В 1916 г. он (с помощью Лемана) установил, что концентрированный водный раствор 10-бромфенатрен-6-сульфокислоты обладает всеми свойствами жидкого кристалла (см. [9]).

Лиотропным мезофазам сначала не было придано должного значения, и большинство исследований проводилось на термотропных жидких кристаллах. Они активно изучались в годы, прошедшие между первой и второй мировыми войнами, однако затем были на время забыты, и интерес к ним стал снова возобновляться лишь в 1960-х гг.

Начало французской школе изучения жидких кристаллов положил визит О.Лемана в Париж в 1909 г., где он встретился со многими физиками, интересовавшимися этими необычными веществами. Среди них были известный кристаллограф Жорж Фридель, дед уже упоминавшегося Жака Фриделя, директор Высшей национальной школы горных инженеров Сен-Этьена. Он то и стал первым и, пожалуй, самым крупным исследователем жидких кристаллов во Франции (см. [4]). В 1920-х гг. Фридель предложил общепринятую сейчас классификацию термотропных мезофаз, разделив их на три группы: нематики, холестерики и смектики [11].

Заметим, что значительная роль, сыгранная дедом старшего товарища в науке о жидких кристаллах, был достаточно символична для де Жена...

Среди других французских пионеров изучения мезофаз следует также отметить Шарля Могена, ученика Жоржа Фриделя – Франсуа Гранжана, сына Фриделя – Эдмона и ученика Могена – Пьера Шателена.

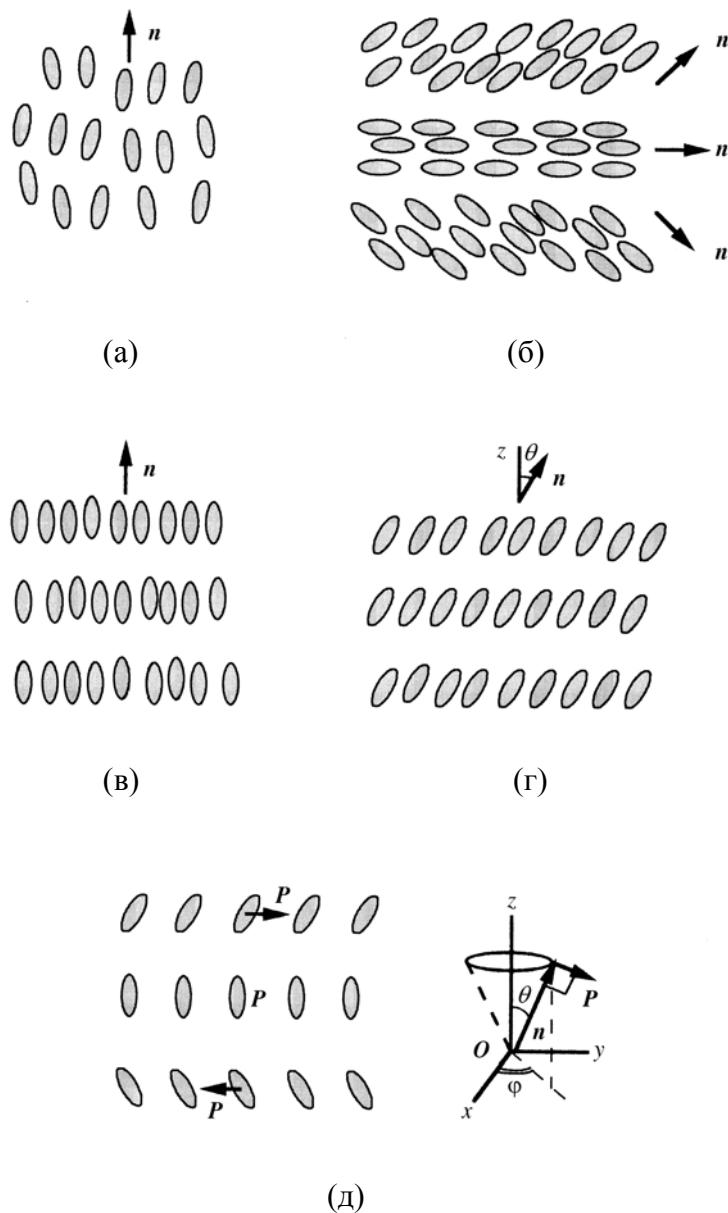


Рисунок 2 - Основные фазы термотропных жидкких кристаллов (адаптировано из [8]): нематик (а); холестерик (б); смектик А (в); смектик С (г); смектик С* (д). Здесь n – директор, – единичный вектор, показывающий среднее направление ориентации молекул мезофазы.

Группа жидкких кристаллов Орсе

Де Жен называл всю более чем вековую историю исследования жидкких кристаллов «одиссеей». Его собственная жидкокристаллическая одиссея, как мы знаем, была достаточно короткой, но очень плодотворной.

Учёный пришел к мысли заняться жидкими кристаллами почти случайно. Один из коллег порекомендовал ему только что вернувшегося со стажировки в Гарвардском университете молодого исследователя Жоржа Дюрана, занимавшегося там оптическими свойствами этих тогда ещё мало известных даже в научных кругах веществ. Знакомство с Дюраном подтолкнуло де Жена к размышлениям о жидких кристаллах и чтению соответствующей литературы. Изучив, в частности, обзорную статью талантливого советского физика И.Г.Чистякова в «Успехах физических наук» (1966 г.) [12], де Жен увидел «...насколько жидкие кристаллы были ещё мало поняты...».

Увлёкшись жидкими кристаллами, де Жен уже не мог отпустить от себя Дюрана, имевшего опыт экспериментальных измерений в этой области; и предложил тому работу в своей группе, предварительно предупредив: «У нас мало места и средств». Однако, Дюран был очень рад возможности продолжить свои американские исследования и, не задумываясь, согласился.

Начиная с сентября 1968 г., Дюран стал собирать вокруг себя экспериментальную группу по изучению жидких кристаллов. В неё вошли молодая исследовательница, приехавшая из Гренобля, Мадлен Вейсье, и два аспиранта, Лилиан Леже и Франсис Ронделез.

Довольно быстро эта группа добилась заметных успехов в изучении мезофаз. Был опубликован ряд статей, многие из которых подписывались не именами авторов, а фразой «Группа исследований жидкых кристаллов (Орсе)».

Узнав об успехах только что созданной команды, ещё несколько сотрудников Университета Орсе присоединились к группе де Жена. Среди них были Морис Клеман, специалист по дефектам, и Этьен Гийон, который оставил из-за жидких кристаллов свои работы по сверхпроводимости, а также многие другие: специалисты по оптике, кристаллографии и т.д.

У де Жена хватало идей, чтобы обеспечить работой всех этих исследователей. Его радовало, что заметное количество людей объединилось для достижения одной цели. По его мнению, это делало научные изыскания очень эффективными.

Однако, вначале, в группе были проблемы с химическим синтезом необходимых для экспериментов жидких кристаллов и с разработкой новых мезофаз. Для решения этих задач де Жен пригласил в свою группу трёх химиков: Лежека Стржелески, Лионеля Льебера и, позднее, Патрика Келлера.

Де Жен привлёк для работы в группе и целый ряд молодых теоретиков: Элизабет Дюбуа-Виолетт, Оливье Пароди, Мориса Папулара и др., а также аспирантов: уже упоминавшуюся Франсуазу Брошар-Вьяр и Альбера Рапини.

Менее чем за три года учёный стал «звездой» в области жидких кристаллов. Его работы во многом стимулировали интерес к исследованию мезофаз, которое стало модным направлением физики конденсированного состояния. Теперь сотни учёных по всему миру стремились, по примеру де Жена, приложить свои усилия в этой области...

В описываемый период учёный участвовал в работе многих международных конгрессов, и его доклады встречались с неизменным интересом. Сам он всегда выделялся из толпы других исследователей, – высокий (1 м 93 см [3]), обычно сопровождаемый двумя молодыми, очаровательными дамами: Елизабет Дюбуа-Виолетт и Франсуазой Брошар. Последнее особенно поражало американцев, так как тогда в США женщин в науке практически не было.

Де Жен также принимал у себя в лаборатории немало иностранных гостей. Во время этих визитов завязывались тесные научные контакты и, даже, дружеские отношения. Так, например, другом де Жена стал Роберт Мейер, который во время своей пост-докторской стажировки в группе Орсе теоретически предсказал существование сегнетоэлектрических (имеющих спонтанную поляризацию \mathbf{p}) смектиков C^* (см. Рис. 2-д). Впервые, такое вещество (ДОБАМБЦ (DOBAMBC)) было чуть позже с успехом синтезировано тремя упомянутыми выше химиками из команды де Жена.

Учёный проводил некоторое время и в индустриальных исследовательских центрах. Например, часто бывал в лаборатории IBM в Цюрихе, где тогда работал научным консультантом, а также практически ежегодно посещал лаборатории компании Дженерал Электрик (General Electric) в США.

В начале 1970-х гг. лаборатория физики твёрдого тела сильно разрослась. В ней насчитывалось уже более 150 исследователей, и управлялась она довольно инертным административным советом. Работа среди такого количества коллег начала постепенно тяготить де Жена, и он стал подумывать о том, чтобы покинуть Университет Орсе и закончить заниматься жидкими кристаллами. Этому во многом способствовало его назначение в 1971 г. профессором Коллежа де Франс, давшее ему возможность создать уже упоминавшуюся выше собственную лабораторию.

Тем не менее, он продолжал участвовать в конференциях по жидким кристаллам и опубликовал много статей по мезофазам в 1970-х гг., и даже одну (последнюю) в 1990 г.

Учёный подытожил исследования по жидким кристаллам в своей, ставшей классической, непревзойдённой книге [13]. Её второе (существенно дополненное) издание [14] было написано в соавторстве с Жаком Простом – талантливым физиком-теоретиком из Бордо, приглашённым де Женом в 1987 г. в Высшую школу промышленной физики и химии. В 2003 г. Прост сменил де Жена на посту директора этого заведения.

Работы по физике жидких кристаллов

За исключением отдельных работ по лиотропным мезофазам, де Жен в основном занимался изучением термотропных жидких кристаллов. Им он посвятил около 60 статей. Здесь будут кратко рассмотрены его основные достижения в этой области.

а. Тензорный параметр порядка и континуальная теория жидких кристаллов [13-16]

Для описания упорядочения жидких кристаллов де Жен ввёл тензорный параметр порядка

$$Q_{ij} = Q(n_i n_j - 1/3 \delta_{ij}).$$

(1)

Здесь $Q = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2 \theta - 1) \rangle$ – скалярный параметр порядка (впервые описан советским физиком В.Н.Цветковым (например, [17])), скобки $\langle \rangle$ означают усреднение, θ – угол между выделенной осью (ось z на Рис. 2) и ориентацией директора, n_i и n_j – компоненты директора ($i, j = 1, 2, 3$), δ_{ij} – символ Кронекера.

Записывая деформации, возникающие в жидким кристалле, как частные производные тензорного порядка по координатам (dQ_{ij}/dx_k , где $k = 1, 2, 3$), де Жен существенно упростили континуальную теорию (теорию упругости) жидких кристаллов.

б. Рассеяния света в нематиках [13, 14, 18-21]

Де Жену удалось ответить на вопрос, почему нематические кристаллы выглядят мутными?

Существовало два взгляда на структуру этих мезофаз. Одна группа учёных (например, голландский физик Леонард Орнштейн) считала, что нематики состоят из так называемых «кроев» (областей с параллельной ориентацией молекул) и, таким образом, не являются непрерывной средой. Другие исследователи (среди них выделялся немецкий физик Ганс Цохер) отстаивали континуальную теорию, согласно которой нематик – это непрерывная среда (континуум), в которой средняя ориентация молекул плавно варьируется от точки к точке.

Де Жен теоретически окончательно показал, что вторая гипотеза является верной и, что нематики кажутся мутными из-за сильного рассеяния света на тепловых флуктуациях ориентации их молекул. Его расчёты находились в хорошем согласии с экспериментами, проведёнными, в частности, в группе жидкких кристаллов Орсе.

в. Динамика нематиков и явления электрогидродинамической неустойчивости [2 (Pieransky P., C. 131-184), 13, 14, 19-23]

Де Жен внёс существенный вклад развитие макроскопической теории динамики нематиков. В частности он описал с помощью уравнений нематодинамики длинноволновые динамические флуктуации в нематиках. Это было сделано с целью интерпретации экспериментов по неупругому светорассеянию, проводимых в группе Орсе. Эти работы позволили найти соотношения между коэффициентами вязкости Лесли.

Он также развил модель модель Карра-Хельфриха [24, 25] для описания электрогидродинамических (ЭГД) неустойчивостей в нематиках (доменов Капустина-Вильямса, шевронов) – пороговых эффектов, возникающих в постоянных и переменных электрических полях. Эти явления детально экспериментально исследовались в группе Орсе. В своей модели де Жен учёл динамические процессы релаксации ориентации молекул.

г. Фазовый переход смектик А – нематик [2 (Lubensky T.C., C.98-130), 13, 14, 26]

В рамках феноменологического подхода Ландау де Жен рассмотрел фазовый переход между нематической и смектической А фазами.

В нематической фазе плотность ρ является величиной постоянной (Рис. 3-а). В смектике А ρ становится периодической функцией координаты z , нормальной смектическим слоям (Рис. 3-б): $\rho(z) = \rho(z + l)$ (здесь l – расстояние между слоями).

Функцию $\rho(z)$ можно разложить в ряд Фурье по косинусам, ограничившись двумя первыми членами ряда (см., например, [27]):

$$\rho(z) = \rho_0 + |\psi| \cos(qz),$$

(2)

Здесь ρ_0 – постоянная плотность нематической фазы, $|\psi|$ - амплитуда волны плотности в смектике А, $q = 2\pi/l$ – волновое число.

В смектике А $|\psi| \neq 0$, тогда как в нематической фазе $|\psi| = 0$, поэтому де Жен использовал $|\psi|$ в качестве параметра порядка для описания фазового перехода смектик А – нематик.

Де Жен [26] и Уильям МакМиллан (например, [28]) независимо друг от друга отмечали, что такой параметр порядка (если его представить в комплексном виде) аналогичен периодической функции распределения в жидким гелием (при Бозе конденсации).

Де Жен показал [26] что фазовое превращение смектик А – нематик описывается так же, как и переход сверхпроводник – обыкновенный металл (рассмотренный Л.Д.Ландау и В.Л.Гинзбургом [29]): выражение для свободной энергии в обоих этих случаях аналогичны.

На Рис. 4 изображена смектическая А фаза, подвергнутая продольному изгибу. Так как смектик стремится сохранять расстояния между слоями, то в нём возникают краевые дислокации. В случае деформации кручения – появляются винтовые дислокации. Такие дефектные жидкокристаллические фазы аналогичны шубниковской фазе в сверхпроводниках, когда в сверхпроводящий материал частично, в виде квантовых вихрей (вихрей Абрикосова), проникает магнитное поле.

Подобно тому, как сверхпроводники стремятся вытолкнуть наружу магнитное поле (эффект Мейснера), так и смектики стремятся вытеснить из себя дислокации.

Данная аналогия, найденная де Женом, позволили понять структуру одной из так называемых голубых фаз холестерила – закрученную зернограницую фазу (twist grain boundary (TGB) phase – англ.), представляющую собой упорядоченный массив стенок винтовых дислокаций.

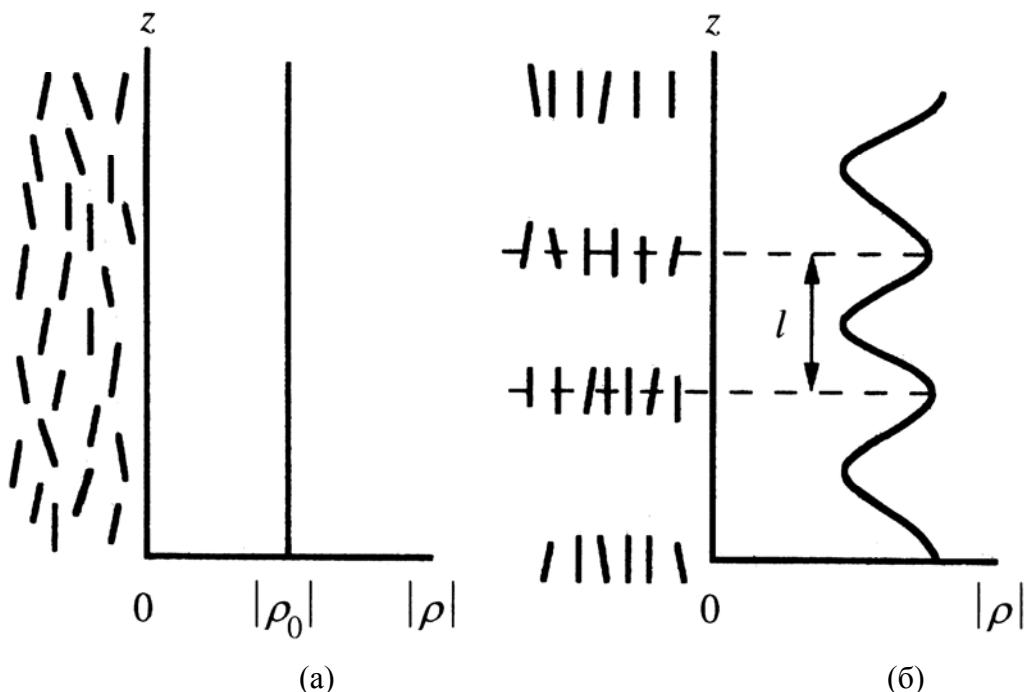


Рисунок 3 - К определению параметра порядка для описания фазового перехода нематик – смектик А: в нематике плотность ρ постоянна (а); в смектике А наблюдается периодическая модуляция ρ по координате z , нормальной к слоям (б) (адаптировано из [27])

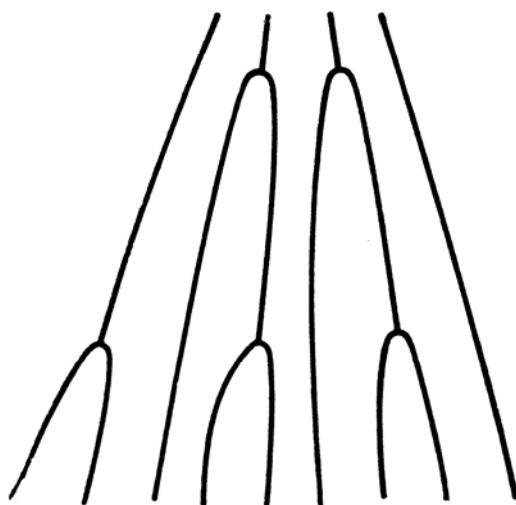


Рисунок 4 - Краевые дислокации в продольно изогнутом смектике А – аналог шубниковской фазы в сверхпроводниках [26].

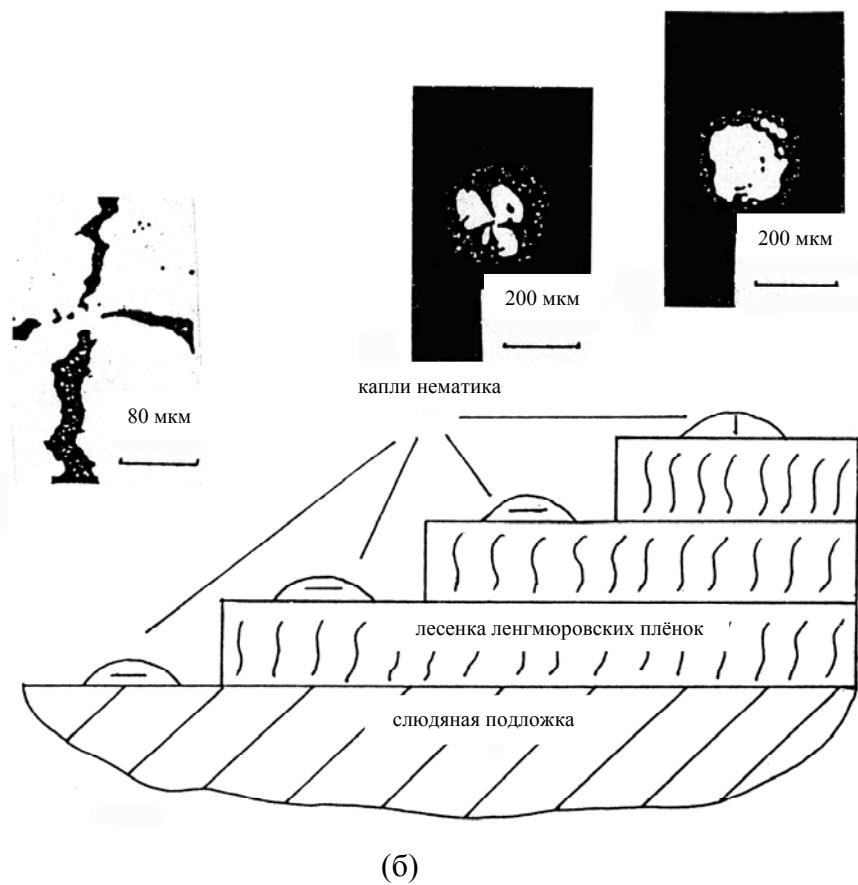
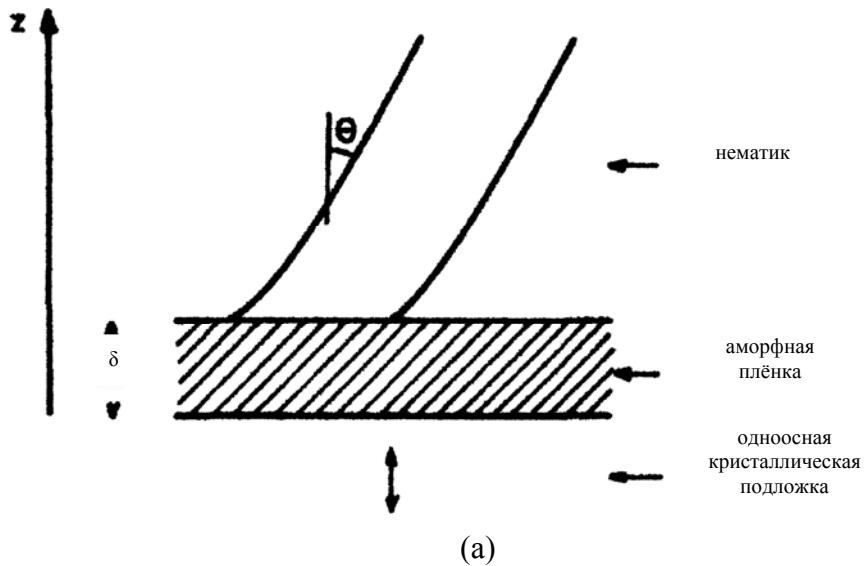


Рисунок 5 - Схема, показывающая геометрию задачи о локальном переходе Фредерикса (адаптировано из [30]) (а); экспериментальная реализация этого эффекта (адаптировано из [36]) (б)

д. Поверхностные явления в жидкких кристаллах [30, 31]

Де Жен и Е.Дюбуа-Виолетт теоретически описали взаимодействие нематических жидкых кристаллов с анизотропными (твёрдокристаллическими) подложками, ориентирующими молекулы мезофазы дальнодействующими ван-дер-ваальсовыми (дисперсионными) силами. Они предсказали интересный поверхностный эффект, – так называемый локальный переход Фредерикса: переориентацию молекул нематика в случае, когда кристаллическая подложка экранировалась тонкой аморфной плёнкой, задающей иную (чем подложка) ориентацию директора (рис. 5-а). Это явление было названо по аналогии с переходом Фредерикса, – переориентацией нематического директора во внешнем магнитном или электрическом поле (см., например, [13, 14, 27]).

Заметим, что одними из первых, кто наблюдал ориентацию жидких кристаллов на твёрдокристаллических сколах, были уже упомянутые Ш.Моген [32] и Ф.Гранжан [33].

По-видимому, первые экспериментальные наблюдения локального перехода Фредерикса были осуществлены в [34]. Здесь слой нематика экранировался от стеклянной подложки тонкой углеродной плёнкой. Энергия сцепления между нематиком и плёнкой варьировалась при изменении температуры. При низких температурах наблюдалась планарная (параллельная подложкам) ориентации директора, которая, при повышении температуры, переходила в наклонную, а затем – в гомеотропную (перпендикулярную подложкам).

Более детальное исследование этого эффекта было осуществлено в [35] (см. также [36]). Здесь изменялась не энергия сцепления нематика с экранирующей плёнкой, а толщина самой плёнки. На свежий скол слюды наносилась лесенка ленгмюровских плёнок (моно- или бислоёв амфи菲尔ных молекул), на каждую ступеньку которой помещалась маленькая капелька нематика (Рис. 5-б). Высота ступеньки такой лесенки составляла примерно 25 Å для монослойных и 50 Å для бислойных плёнок. Слюда ориентировала нематик (ван-дер-ваальсовыми силами) планарно, а ленгмюровские плёнки (короткодействующими силами сцепления) – гомеотропно. В результате, для критической толщины экранирующей плёнки δ_c порядка нескольких сотен Å, в нематических капельках происходили ориентационные переходы из первоначальной планарной текстуры в наклонную или гомеотропную. Величина δ_c соответствовала эффективному радиусу действия дисперсионных сил.

Автор признателен Жаку Просту и Доминик Ланжевен за внимание к этой работе и за уточнение некоторых вопросов, а также – А.С.Сонину за полезные обсуждения.

Список литературы

1. Dufour J.-P., Augereau J.-F. // Le Monde. 1991. 23 octobre.
2. P.G. de Gennes' Impact on Science (Ed. Bok J., Prost J., Brochard-Wyart F.), V. I – Solid State and Liquid Crystals; V. II – Soft Matter and Biophysics. Singapore: World Scientific, 2009.
3. Plévert L. Pierre-Gilles de Gennes. Gentleman physicien. Paris: Éditions Belin, 2009.
4. Pour la Science. Les génies de la science. 2009. No. 40.
5. Science et Vie. 1995. Hors série. No. 192.
6. The Official Web Site of the Nobel Prize (http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/).
7. J. Phys. Chem. 2009. Vol. B113. No. 12.

8. Sonin A.A. *Freely Suspended Liquid Crystalline Films*. Chichester: Wiley, 1998.
9. Сонин А.С. Дорога длиною в век. М: Наука, 1988.
10. Sluckin T.J., Dunmur D.A., Stegemeyer H. *Crystals that Flow*. London-New York: Taylor & Francis, 2004.
11. Friedel G. // *Ann. Phys.* 1922. Т. 18. Р. 273.
12. Чистяков И.Г. // УФН. 1966. Т. 89. С. 563.
13. De Gennes P.-G. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Oxford University Press, 1974. /Русский перевод: де Жен П.-Ж. *Физика жидких кристаллов* (ред. Сонин А.С.). М: Мир, 1976/.
14. De Gennes P.-G., Prost J. *The Physics of Liquid Crystals (2nd edition)*. Oxford: Oxford University Press, 1993.
15. De Gennes P.G. // *Phys. Lett.* 1969. V. 30A. P. 454.
16. De Gennes P.-G. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1971. V. 12. P. 193.
17. Zwetkoff W. // *Acta Physicochim. URSS.* 1942. Bd. 15. S. 132.
18. De Gennes P.G. // *C. R. Acad. Sci. (Paris)*. 1968. Т. 266. Р. 15.
19. Groupe d'études des cristaux liquides (Orsay) // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. P. 816.
20. Orsay Group on Liquid Crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1971. V. 13. P. 187.
21. De Gennes P.-G. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1969. V. 7. P. 325.
22. Dubois-Violette E., de Gennes P.-G., Parodi O. // *J. Phys. (France)*. 1971. Т. 32. Р. 305.
23. De Gennes P.-G. In: *Molecular fluids – lecture notes of the XXVth session of the Les Houches Summer School on Physics* (Ed. Balian R., Weill G.) London: Gordon and Breach, 1976. P. 373.
24. Carr E.F. In: *Ordered Fluids and Liquid Crystals* (Ed. Porter R.S., Johnson J.F.) *Adv. Chem. Series, Am. Chem. Soc. Pub.* 1967. V. 63. P. 76.
25. Helfrich W. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1972. V. 21. P. 187.
26. De Gennes P.-G. // *Solid State Commun.* 1972. V. 10. P. 753-756.
27. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. М: Наука, 1983.
28. McMillan W.L. // *Phys. Rev. A*. 1972. V. 6. P. 936.
29. Гинзбург В.Л., Ландау Л.Д. // *ЖЭТФ*. 1950. Т.20. С.1064-1081.
30. Dubois-Violette E., De Gennes P.-G. // *J. Phys. (France) Lett.* 1975. Т. 36. Р. 255.
31. Dubois-Violette E., De Gennes P.-G. // *J. Colloid Interface Sci.* 1976. V. 57. P. 403.
32. Mauguin Ch. // *C. R. Acad. Sci. (Paris)*. 1913. Т. 156. Р. 1246.
33. Grandjean F. // *Bull. Soc. Fr. Min.* 1916. Т. 39. Р. 164.
34. Ryschenkow G., Kléman M. *Surface* // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 404.
35. Блинов Л.М., Давыдова Н.Н., Сонин А.А., Юдин С.Г. // *Кристаллография*. 1984. Т. 29. С. 537.
36. Sonin A.A. *The Surface Physics of Liquid Crystals*. Amsterdam-Reading: OPA-Gordon and Breach, 1995.