

Phases hexagonales colonnaires thermotrope et lyotrope : défauts observés par cryofracture et caractère anomal du thermotrope

B. Yahiaoui¹, A. Gharbi¹, M. Kléman^{2,a}, et J. Malthête³

¹ Laboratoire des Cristaux Liquides et des Polymères, Département de Physique Faculté des Sciences de Tunis, 1060 le Belvédère, Tunisie

² Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie^b, Universités de Paris VI et Paris VII, Tour 16, 4 place Jussieu, Case 115, 75252 Paris Cedex 5, France

³ Section de Recherche, Institut Curie^c, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231, Paris Cedex 05, France

Reçu : 26 mai 1997 / Révisé : 20 Janvier 1998 / Accepté : 27 avril 1998

Abstract. Electron microscopy observations of replicas of freeze-fractured samples of *two* columnar hexagonal phases of different nature (*a lyotropic* one, the inverse AOT in water; a *thermotropic* one, C₈HET) yield very different results: most defects at microscopic scales are screw dislocations in the lyotropic phase, longitudinal edge dislocations in the thermotropic phase. A possible way to interpret these differences is as follows: in the lyotropic the Lamé coefficients λ and μ and the bend modulus K_3 would not display any anomaly compared to expected values; in the thermotropic the shear modulus μ would be ten times smaller than the compressibility modulus λ , while K_3 would still be comparable to (but larger than) the bend modulus of a small molecules liquid crystal. We present an elementary theoretical model of the latter case which could explain the anomalous measurements of K_3 and of the longitudinal compressibility B_{\parallel} (Ref. [10]) without contradicting more recent measurements of (Refs. [17,22]). Essentially, the C₈HET hexagonal phase would be a phase with defects (longitudinal dislocations) akin to an hexatic phase but with some differences.

Résumé. L'examen au microscope électronique de répliques d'échantillons cryofracturés de deux phases hexagonales colonnaires, l'une *lyotrope* (phase inverse de l'AOT dans l'eau), l'autre *thermotrope* (C₈HET) indique de grandes différences entre ces deux systèmes aux échelles microscopiques : les défauts prédominants de la phase lyotrope sont des dislocations vis ; ceux de la phase thermotrope sont des dislocations coin longitudinales. Nous discutons de ces différences, une manière de les interpréter étant la suivante : dans le lyotrope les coefficients de Lamé λ et μ et le module de flexion K_3 ne présenteraient aucune anomalie ; dans le thermotrope le module de cisaillement μ serait dix fois inférieur au module de compressibilité λ , mais K_3 ne serait pas de valeur très différente de celle d'un cristal liquide de petites molécules. Nous présentons dans ce dernier cas une théorie élémentaire des effets attendus, qui pourrait expliquer les résultats anomaux de mesures de K_3 et de la compressibilité longitudinale B_{\parallel} (Réf. [10]) sans être en contradiction avec des mesures récentes de K_3 (Réfs. [17,22]). Cette théorie ferait de la phase hexagonale de C₈HET une phase à défauts (dislocations longitudinales) proche de la phase hexatique, tout en s'en différenciant.

PACS. 61.30.Eb Experimental determinations of smectic, nematic, cholesteric, and other structures – 61.30.Jf Defects in liquid crystals

Introduction

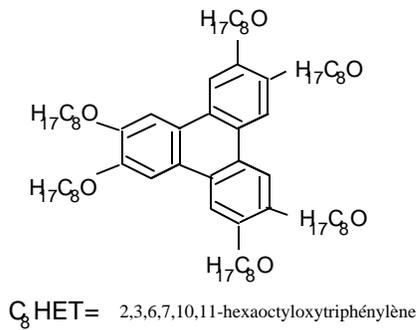
Depuis la découverte des mésophases colonnaires thermotropes [1] et l'étude détaillée de leurs structures par rayons X [2], les études expérimentales de défauts ont été faites essentiellement par microscopie optique [3,4], tech-

nique qui donne des informations à l'échelle macroscopique et permet une étude détaillée de textures spécifiques des grandes échelles, comme les domaines développables, les disclinaisons, la mosaïcité, les joints de grain. Ces travaux confirment pour l'essentiel les modèles théoriques de Kléman [5] et de Bouligand [6]. Nous avons cherché à compléter les études expérimentales mentionnées par des observations à l'échelle de la microscopie électronique de *répliques* d'échantillons cryofracturés. Cette méthode donne accès aux textures microscopiques comme les dislocations

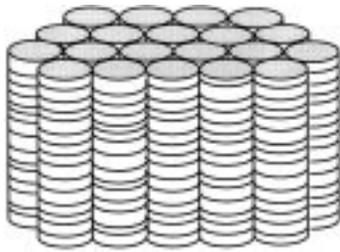
^a e-mail: kleman@lmcp.jussieu.fr

^b Laboratoire associé au CNRS (UMR 7509)

^c UMR CNRS 168



(a)



(b)

Fig. 1. Structure du C_8HET et arrangement hexagonal des molécules discoïdes en colonnes.

[Structure of C_8HET and hexagonal packing of the disc-like molecules along columnar arrangements.]

individuelles, peu résolues autrement. Il est bien évident que dans notre cas comme dans celui de la majorité des matériaux cristallins liquides, la microscopie électronique directe des échantillons est inaccessible, puisque nos échantillons sont liquides – donc s'évaporent sous le vide du microscope –, et se détruisent très facilement sous le bombardement du faisceau électronique ; en outre les molécules des corps étudiés sont formées principalement de carbone et d'hydrogène qui diffusent peu et donnent des images très peu contrastées. La solution apportée par les biologistes, qui étudient des matériaux formés de constituants similaires, est de figer, à très basse température, les structures moléculaires et d'en obtenir une réplique métallisée solide, qui se prête à l'observation au microscope électronique. La cryofracture est une sophistication de cette méthode.

Cette technique a été utilisée pour l'étude des défauts dans des mésophases lamellaires lyotropes [7] et des mésophases cholestériques thermotropes [8]. Très peu de travaux sont à signaler sur les phases *colonnaires*. Citons cependant Abiyaala *et al.* [9], qui se sont intéressés à des mésophases formées de constituants totalement différents des nôtres (phases lyotropes du dodécylsulfate de sodium – SDS – en solution dans du formamide) ; leurs observations, qui ne seront pas commentées ici, tout en étant parfaitement en accord avec ce que la symétrie hexago-

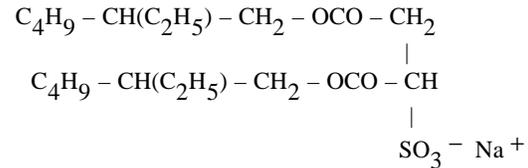


Fig. 2. Sel de sodium du sulfosuccinate d'octyle (AOT).
[Sodium octyl sulfosuccinate (AOT).]

nale laisse attendre, sont significativement différentes des nôtres, et justifieraient une étude comparée.

Nous présentons ci-dessous et interprétons des micrographies électroniques de phases colonnaires *hexagonales*, l'une lyotrope, l'autre thermotrope. Le présent travail montre que, dans ce groupe de composants, la cryofracture constitue un apport essentiel pour élucider leur structure à l'échelle microscopique.

Les divers chapitres de cet article traitent des thèmes suivants : a) description chimique de nos échantillons, b) technique expérimentale, c) description comparée des observations dans le thermotrope et le lyotrope, en rattachant leurs différences aux valeurs très différentes de leurs constantes élastiques, d) observation d'ensembles de dislocations coin longitudinales faites dans la phase thermotrope et modèle théorique. Les points originaux de notre étude portent sur l'existence de différences entre les textures observées à l'échelle microscopique dans le thermotrope et le lyotrope, plus précisément la prédominance des dislocations vis dans le lyotrope, et de dislocations coin longitudinales dans le thermotrope. Il nous semble que le lyotrope est caractéristique des hexagonaux courants, cependant que les caractères anomaux du thermotrope, d'ailleurs déjà signalés [10,11] sont liés aux dislocations coin, qui seraient vraisemblablement thermodynamiquement stables.

1 Nature chimique des échantillons

Les phases hexagonales *thermotropes* sont généralement formées de molécules organiques discoïdes qui doivent leur forme à une disposition équatoriale des chaînes flexibles greffées sur un cœur plus ou moins rigide [12]. Ces molécules s'empilent les unes sur les autres pour former des cylindres moléculaires (ou colonnes) infinis. Ces colonnes s'organisent à leur tour pour former un réseau hexagonal à deux dimensions. Le 2,3,6,7,10,11-hexaocetyloxytriphenylène (C_8HET) en est l'exemple standard ; sa formule développée est donnée figure 1. Le diamètre moléculaire est d'environ 2,6 nm, la distance entre colonnes voisines de 2,33 nm [2].

La phase hexagonale de C_8HET s'observe entre 67 °C et 85,5 °C (selon nos mesures [12]). Au-dessus de cette gamme de températures, on a une phase isotrope et en dessous une phase cristalline. Nous avons travaillé à la température de 74 °C.

On connaît aussi des mésophases colonnaires *lyotropes* directes et inverses [13] ; on peut observer à la température ambiante des transitions de phases en fonction de

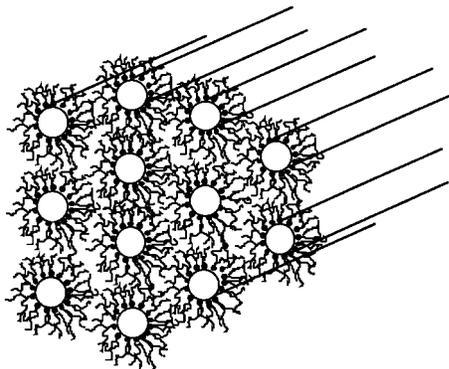


Fig. 3. Représentation schématique du lyotrope colonnaire.
[Schematic representation of a columnar lyotropic phase.]

la concentration en eau. Le soluté est une molécule amphiphile, (ici le sel de sodium du sulfosuccinate d'octyle, connu sous l'abréviation AOT, Fig. 2, fourni par Fluka).

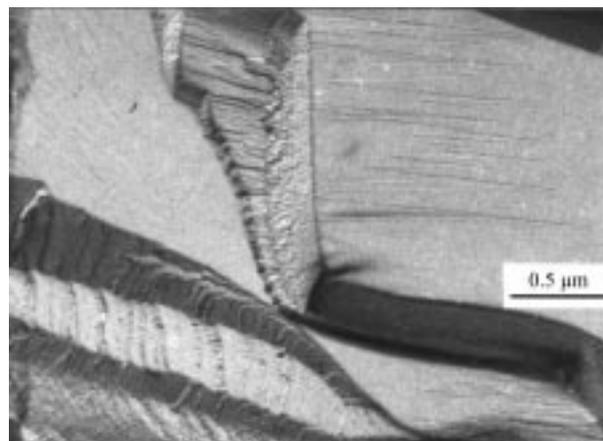
Nous avons travaillé avec les concentrations massiques suivantes : eau = 10 %, AOT = 85 %, glycérol = 5 %. Pour cette composition, la phase obtenue est hexagonale inverse (cylindres d'eau confinés par le soluté, Fig. 3). Le glycérol a pour rôle d'empêcher la cristallisation de l'eau et joue le rôle de cryoprotecteur. La centrifugation montre que le système est monophasique et stable.

2 Technique expérimentale

La technique de cryofracture utilisée est celle de la double réplique. L'échantillon, préparé dans sa phase hexagonale, est placé en sandwich entre deux coupelles en cuivre, puis congelé rapidement par immersion dans le propane liquide ; il est ensuite transféré dans un bain d'azote liquide, et placé dans un porte-objet baignant lui-même dans ce bain. L'ensemble est introduit dans l'enceinte du cryofracteur, par l'intermédiaire d'un sas et sous un flux d'azote gazeux. L'échantillon est ensuite porté à une température de -150°C sous un vide de 10^{-7} torr. Nous utilisons un appareil de cryofracture Balzers à Tunis, et un appareil Reichert à Paris.

On évapore sur l'échantillon fracturé, sous une incidence de 45 degrés, une couche métallisée (à 95 % de platine et 5 % de carbone) ; l'épaisseur est de 10 Å environ à raison de 0.1 Å/s et est contrôlée par un oscillateur à quartz. Une évaporation d'une couche de carbone d'épaisseur 200 Å environ sous incidence normale permet d'améliorer la rigidité mécanique de la réplique. Les coupelles sont retirées de l'enceinte du cryofracteur puis déposées dans un bain de solvant, (toluène pour le C_8HET , eau pour l'AOT). La réplique se détache des coupelles et vient flotter à la surface du solvant ; elle subit ensuite un nettoyage dans plusieurs bains afin de la débarrasser de toute trace d'échantillon. Récupérée sur une grille de microscopie électronique, elle est prête à l'observation.

On a utilisé un microscope électronique TOPCON ABT, sous une tension de 80 kV (Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay), pour l'observation de la phase



(a)



(b)

Fig. 4. Phase lyotrope ; (a) plans de clivage, fracture parallèle aux colonnes dans un plan AA' (Fig. 5), marches en dents de scie dans l'allongement des colonnes ; (b) marches parallèles aux colonnes.

[Lyotropic phase; (a) cleavage planes parallel to the columns and containing a AA' direction (see Fig. 5), sawtooth like steps on the average in the direction of the columns; (b) steps parallel to the columns.]

lyotrope et un JEOL, sous une tension de 200 kV (Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie), pour l'observation de la phase thermotrope. La résolution est limitée par la taille des grains de platine évaporé.

3 Textures et défauts des phases hexagonales observées

3.1 Analyses et classification des situations de fractures

1) L'un des caractères les plus frappants des micrographies analysées à grande échelle est l'existence fréquente,

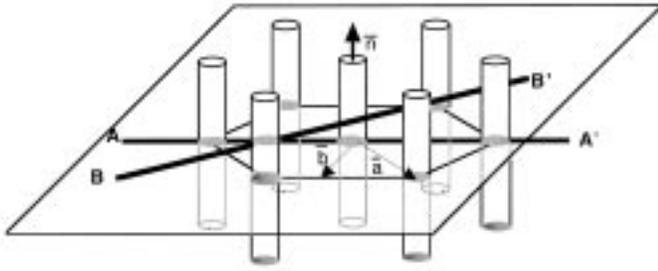


Fig. 5. Vue perspective d'un plan hexagonal perpendiculaire aux colonnes.

[Perspective view of an hexagonal plane perpendicular to the columns.]

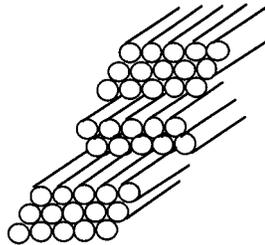


Fig. 6. Fracture décomposée en plans de clivage parallèles aux cylindres.

[Fracture split into cleavage planes parallel to the cylinders.]

dans le *lyotrope*, de surfaces de fracture planes, lisses et brillantes (Fig. 4a). Ces surfaces correspondent aux plans denses de la phase hexagonale (plans définis par les directions \mathbf{b} et \mathbf{n} , contenant les colonnes ; voir aussi Fig. 5), qui se révèle donc être des *plans de clivage* aisés de la phase trempée à basse température. Bien souvent, lorsque la fracture s'est propagée selon une direction oblique par rapport à AA' , on observe une décomposition de la fracture en plans de clivage parallèles aux colonnes (Figs. 6, 7), ayant l'aspect d'une stratification, dont les marches sont fréquemment soit parallèles aux colonnes (Fig. 4b), soit perpendiculaires. En outre, quand une telle fracture, lors de sa progression, rencontre une dislocation (vis, ou coin transversale) dont le vecteur de Burgers a une composante b_{per} perpendiculaire au plan de clivage, il apparaît une marche de hauteur algébrique b_{per} qui prend naissance sur la dislocation, à travers laquelle le plan de clivage change de cote. La direction moyenne des marches, souvent constituées de segments successifs, les uns allongés le long des colonnes, les autres les traversant perpendiculairement, nous renseigne sur la direction de propagation de la fracture.

On sait que la fracture des lyotropes se fait préférentiellement entre les chaînes aliphatiques gelées. C'est sans doute cette propriété qui explique la fréquence des coupes selon des couches dans les phases L_α (entre 2 monocouches) et selon des plans denses dans les hexagonaux lyotropes inverses.

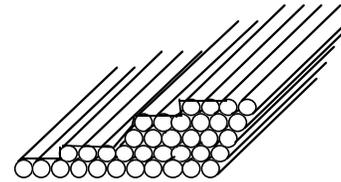


Fig. 7. Fracture suivant la direction BB' .
[Fracture along a BB' direction.]

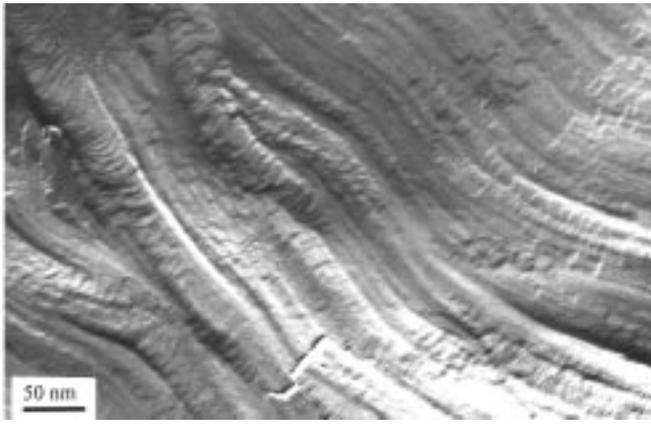
2) Ces surfaces de fracture planes sont extrêmement rares dans le *thermotrope*. La texture caractéristique est une texture en *faisceaux* de colonnes, analysée en détail plus loin, souvent tourmentée. L'ancrage de l'échantillon préparé entre les coupelles est généralement planaire ou quasi-planaire, et les fractures se font donc préférentiellement à un angle petit avec les colonnes (Fig. 8a). Les échantillons sont polycristallins, de taille variable. Les marches régulièrement disposées observées sur les micrographies de fractures à un petit angle des colonnes seront analysées plus loin en termes de dislocations coin longitudinales.

La figure 8b est une coupe pratiquement parallèle aux colonnes : les marches ne sont plus visibles ; on notera aussi des zones relativement continues voisinant avec des zones plus tourmentées ; tout laisse à penser que les échelles locales tourmentées existent aussi dans les zones continues, où le contraste est sans doute lié à une évaporation trop abondante.

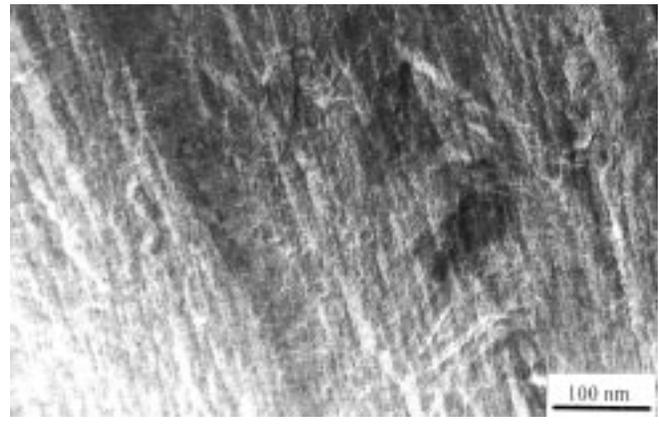
Les figures 8a, b sont caractéristiques d'échantillons amenés à leur température d'étude par échauffement à partir de la phase cristalline solide à l'ambiante. Les échantillons obtenus par descente lente en température à partir de la phase isotrope présentent des textures microscopiques différentes, mais tout aussi tourmentées et de même divisées en faisceaux de colonnes, même lorsque les coupes se font parallèlement aux colonnes (Fig. 9). Nous rattacherons aussi le contraste tourmenté à la présence de nombreuses dislocations longitudinales.

La présence des zones tourmentées en faisceaux parallèles aux colonnes est intrinsèque à la phase colonnaire thermotrope, et non pas due à l'impossibilité d'avoir des plans de clivage dans un matériau thermotrope, puisque de tels plans de clivage (quoique rares) ont été observés dans les échantillons préparés à partir de la phase de basse température.

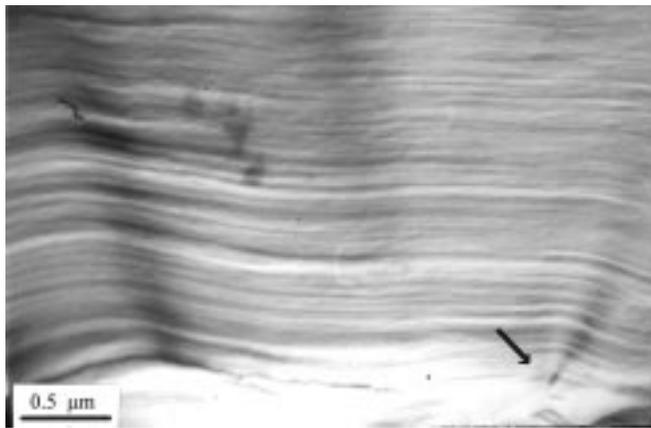
3) La fracture peut enfin se propager perpendiculairement aux colonnes ; c'est le cas lorsque l'orientation est homéotrope, mais cette situation est peu fréquente ; elle conduit d'ailleurs à des déchirures difficiles à analyser.



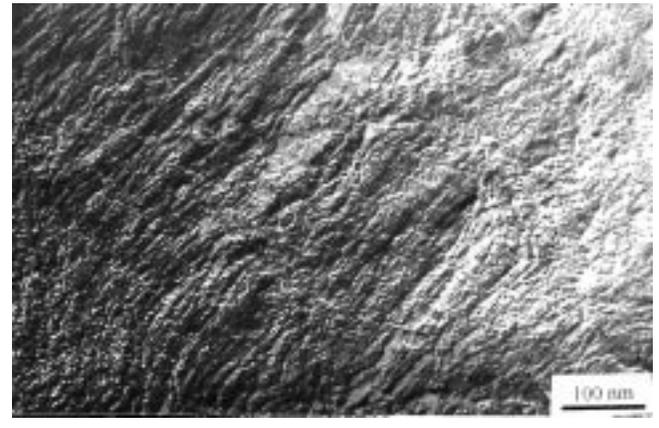
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 8. Phase thermotrope ; échantillon préparé à partir de la phase cristalline (par élévation de la température) ; (a) structure en faisceaux de colonnes ; abondance de micromarches le long des colonnes ; (b) coupe parallèle aux colonnes ; on notera la courbure des colonnes et l'existence d'une zone focale.

[Thermotropic phase; sample prepared starting from the crystalline phase (raising temperature); (a) structure in columns bundles with a wealth of microsteps along the columns; (b) cut parallel to the columns; note the curvature of the columns and the presence of a focal zone.]

3.2 Dislocations de translation

Nous discuterons les observations de dislocations en nous appuyant sur une évaluation de leur énergie libre. La densité d'énergie libre de la phase hexagonale s'écrit sous la forme [14] :

$$f = 2\mu(u_{xy}^2 - u_{x,x}u_{y,y}) + \frac{1}{2}\bar{B}_\perp(u_{x,x} + u_{y,y})^2 + \frac{1}{2}K_3[(u_{x,zz})^2 + (u_{y,zz})^2] + \frac{1}{2}K_1[u_{x,xz} + u_{y,yz}]^2 \quad (1)$$

Fig. 9. Phase thermotrope ; échantillon préparé à partir de la phase isotrope (par diminution de la température) ; (a) coupe à un angle des colonnes, nombreuses striations perpendiculaires aux colonnes, indiquant la présence de dislocations longitudinales ; (b) coupe pratiquement parallèle aux colonnes.

[Thermotropic phase; sample prepared starting from the isotropic phase (decreasing temperature); (a) cut at an angle to the columns, numerous striations perpendicular to the columns, indicating the presence of longitudinal dislocations; (b) cut practically parallel to the columns.]

où u_x , u_y sont des déplacements perpendiculaires aux colonnes et $u_{xy} = \frac{1}{2}(u_{x,y} + u_{y,x})$. Nous poserons :

$$\bar{B}_\perp = \lambda + 2\mu \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (2)$$

Dans les équations (1, 2), λ et μ sont les coefficients de Lamé habituels et ν est le rapport de Poisson, μ étant le module de cisaillement ; nous ferons l'hypothèse que K_1 est fini, ce qui nous permet de considérer des situations où les colonnes relaxent la déformation de divergence par l'apparition de bouts libres (ruptures des colonnes). On a

alors $K_1 \approx \varepsilon_b/a$, où ε_b est l'énergie associée à un bout libre et a un paramètre de réseau. Il est cependant clair que K_1 est très grand devant K_3 , rendant une déformation de pure divergence pratiquement impossible, sauf au voisinage du cœur des dislocations coin transversales (voir ci-dessous).

3.2.1 Dislocations vis et joints de torsion

Les dislocations vis existent dans les deux types de colonnaires ; de par leur topologie, elles ont cette particularité de ne pas présenter de discontinuité des colonnes dans la zone de cœur [6, 14] ; l'énergie de ligne est de la forme [15, 16] :

$$W_{screw} = c\mu b^2 \sqrt{\frac{\Lambda_3}{\xi_{\perp}}} \quad (3a)$$

où b est le vecteur de Burgers, $\Lambda_3 = \sqrt{K_3/\mu}$ la longueur de pénétration des déformations de flexion, ξ_{\perp} une longueur de corrélation dans le plan hexagonal, et c une constante qui dépend des valeurs relatives de Λ_3 , ξ_{\parallel} , et ξ_{\perp} (cf. Réf. [16] pour une discussion de la valeur numérique de la constante c en fonction du rapport $\Lambda_3^2/(\xi_{\perp}\xi_{\parallel})$, ξ_{\parallel} étant une longueur de corrélation le long des colonnes). Pour Λ_3 , ξ_{\parallel} , et ξ_{\perp} tous trois de l'ordre de grandeur d'une distance intermoléculaire, auquel cas $c = c_{\ell} \approx 0.04$, l'énergie de ligne W_{screw} est assez petite et l'on s'attend à ce que les dislocations vis soient assez nombreuses ; W_{screw} est significativement plus grande lorsque $\Lambda_3 > \xi_{\perp}$, la constante étant elle-même plus grande : $c = c_t \approx 0.01$. Finalement lorsque Λ_3 devient petit devant ξ_{\parallel} , et ξ_{\perp} , l'énergie de ligne prend une autre forme [16] :

$$W_{screw} = c_0\mu b^2 \frac{\Lambda_3}{\xi_{\parallel}} \quad (3b)$$

où $c_0 \approx 0.08$. Ce dernier cas est sans doute – sauf peut-être pour des lyotropes gonflés, où l'on attend une constante de flexion $K_3 \sim k_B T/a$ assez petite – moins probable que les précédents ($c = c_{\ell}, c_t$) auxquels semblent plutôt appartenir les deux phases examinées.

– *Lyotrope* : on observe de nombreuses marches de faible hauteur (une épaisseur de couche) sur les plans de clivage ; leurs extrémités indiquent la présence d'une dislocation qui perce le plan. Ces marches convergent fréquemment pour former des rivières (Fig. 10), ce qui indique une assez forte densité de tels objets. La convergence du système de rivières permet de déterminer la direction de propagation de la fracture. Dans d'autres situations ces dislocations se regroupent pour former des joints de torsion. La figure 10 montre un joint de 7° de désorientation entre les deux grains qu'il sépare ; ce sont les mêmes dislocations, concentrées le long d'un joint, qui forment des rivières. La densité linéaire de dislocations sur le joint est de l'ordre de $40 \text{ disl}/\mu\text{m}$. Ces dislocations sont très probablement des dislocations vis, quoique des dislocations coin transversales présentent le même type d'image (la résolution de notre méthode d'observation ne permet pas de



Fig. 10. Phase lyotrope ; rivières de dislocations vis et joint de torsion.

[Lyotropic phase; rivers of screw dislocations and twist grain boundary.]

faire la différence). Mais comme nous le verrons plus loin, les dislocations coin transversales sont, dans la phase lyotrope, vraisemblablement d'énergie prohibitive comparée aux dislocations vis. Nous faisons entrer ces dislocations dans le cas $c = c_{\ell}$.

– *Thermotrope* : de manière surprenante, nous n'avons observé que très peu de dislocations vis traversant les rares plans de fracture, bien formés selon des plans de clivage, que nous avons pu obtenir sur les observations d'échantillons préparés à partir de la phase de basse température. Cette constatation, comme celles qui suivront, nous amène à classer ces dislocations dans le cas $c = c_t$, ce qui implique $\Lambda_3^2/(\xi_{\perp}\xi_{\parallel}) > 1$, c'est-à-dire en pratique soit K_3 plus grand, soit μ plus petit que leurs valeurs usuelles.

Remarque : il a été proposé pour expliquer le caractère anomal de K_3 (dans le thermotrope) que cette phase hexagonale contient des défauts ponctuels du type bout libre, terminaisons de *dipôles* de dislocations vis de longueur finie (lock-in faults) et de taille transversale égale à une distance atomique, présentant donc des analogies formelles avec des *monopoles* de Dirac [15]. La résolution de notre méthode n'est pas suffisante pour permettre de les observer. Leur énergie (par longueur unité de dipôle) est de la forme :

$$W_{lock-in} = c'\mu b^2 \sqrt{\frac{\Lambda_3}{b}} \quad (4)$$

c'est-à-dire semblable à celle des dislocations vis, mais la constante c' est ici bien supérieure à l'unité. La comparaison des énergies n'est cependant pas *a priori* en défaveur de l'hypothèse des monopoles et des dipôles "lock-in", car en tout état de cause les segments de dislocations vis existants ont une longueur nécessairement finie et font partie de boucles de dislocations dont tous les éléments doivent être pris en compte, en particulier les extrémités de caractère coin (dont les cœurs peuvent contenir des bouts libres, voir ci-après).

3.2.2 Dislocations coin

On distingue les lignes de dislocations coin *transversales*, situées dans les plans perpendiculaires aux colonnes, et *longitudinales*, parallèles à la direction des colonnes.

Les dislocations *transversales* sont d'énergie considérable, au moins de l'ordre de [16] :

$$W_{trans} = c''(\lambda + 2\mu)b^2\sqrt{\frac{A_3}{b}} + W_{c,tr} \quad (5)$$

où l'énergie de cœur est certainement très grande :

$$W_{c,tr} = c'''(\lambda + 2\mu)b^2\sqrt{\frac{K_1}{K_3}}, \quad (6)$$

puisque sa géométrie implique des cassures des colonnes – c'est l'origine du terme en K_1 . Le coefficient de compressibilité $\bar{B}_\perp = \lambda + 2\mu$ est sans doute d'au moins un ordre de grandeur supérieur au module de cisaillement μ dans C₈HET (voir plus loin) ; $\bar{B}_\perp = \lambda + 2\mu$ et μ sont vraisemblablement du même ordre dans l'hexagonal lyotrope. Dans les deux cas, le cœur est de grande énergie soit à cause du terme en K_1 , soit du terme en μ , ou des deux à la fois.

Sauf le fait du hasard, nous ne pouvons guère espérer observer des dislocations transversales *appartenant* à des coupes selon des plans de clivage ; leur présence éventuelle pourrait cependant se manifester par une marche rectiligne selon le cœur de la ligne, donc non-corrélé avec la direction de fracture ; en revanche les dislocations transversales *transverses à un plan de clivage* peuvent laisser des marches, mais comme nous l'avons déjà indiqué, la résolution de la méthode ne permettrait pas de les distinguer des dislocations vis.

Les dislocations coin *longitudinales* ont une énergie de ligne de forme très classique [14] :

$$W_{long} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)}\left(\ln \frac{R}{r_c} - 1\right) + W_{c,long} \quad (7)$$

Nous avons observé de très nombreuses dislocations coin longitudinales dans la phase thermotrope, ce dont nous discutons dans le paragraphe qui suit ; ces dislocations jouent un rôle dans l'anomalie de K_3 . *A contrario*, nous n'avons pas pu reconnaître de dislocations longitudinales dans la phase lyotrope.

3.2.3 Dislocations coin longitudinales observées dans le thermotrope

On rencontre fréquemment dans la phase que nous avons étudiée des textures correspondant à des coupes peu inclinées par rapport aux colonnes, mais dans des plans quelconques – donc pas nécessairement proches de plans denses –, dont quelques-unes ont à première vue l'aspect de torsades et d'enchevêtrements de faisceaux de colonnes (Figs. 8a, 11a), mais à une échelle assez grande. Nous rattacherons l'échelle transversale à des joints de flexion

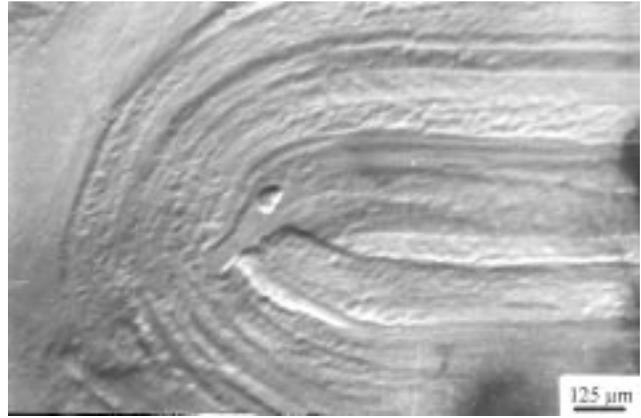


Fig. 11. Phase thermotrope ; défauts de domaines développables de rang $S = 1/2$.

[Thermotropic phase; defects of the developable domain type, strength $S = 1/2$.]

constitués de dislocations longitudinales, et l'échelle longitudinale, beaucoup plus grande, à des déformations de la phase hexagonale imposées par les conditions aux limites. La présence d'enchevêtrements a été évoquée [10,11] à la suite de [15] pour expliquer l'anomalie de constante élastique K_3 ; mais il ne saurait s'agir de ceux que nous observons ici, qui ne sont pas d'échelle moléculaire.

On remarquera sur la figure 8a que ces zones sont traversées par des marches régulièrement espacées, qu'il faut interpréter comme liant autant de paires de dislocations de signes opposées, alignées le long de ces zones, dont elles constituent les frontières. Ces dislocations ont nécessairement un caractère coin, et sont essentiellement parallèles aux colonnes, parce que l'on n'observe jamais de tels alignements de marches sur les coupes rigoureusement parallèles aux colonnes (Fig. 8b). Ce sont donc, pour l'essentiel, des segments de caractère *dislocations coin longitudinales*, qui, parce qu'ils ne sont pas infinis, de toute évidence, appartiennent à des boucles de dipôles, dont les segments situés dans les plans perpendiculaires aux colonnes sont des segments vraisemblablement vis. On voit donc des coin des deux signes, en nombre égal. Dans un modèle 2D nous sommes conduits à considérer que le milieu comprend dans son état de base une densité $\rho = 1/\Lambda^2$ de telles dislocations des deux signes, de distance moyenne Λ mesurée dans le plan perpendiculaire aux colonnes. Nous ferons l'hypothèse qu'elles proviennent d'une distribution d'équilibre dans l'état thermodynamiquement stable de la phase colonnaire ; il est bien possible que ces dislocations, distribuées au hasard à l'équilibre – c'est un état *liquide* –, se regroupent lors de la trempe (qui n'est pas très rapide), de façon à minimiser les contraintes qui apparaissent dans la phase trempée (mécanisme analogue à la polygonisation dans les solides 3D). Au cours de ce processus un certain nombre de boucles peuvent s'annihiler, si bien que la mesure de Λ faite sur les échantillons trempés est par excès (et la densité de dislocations par défaut). Une autre possibilité serait que ces dislocations soient le résultat d'une

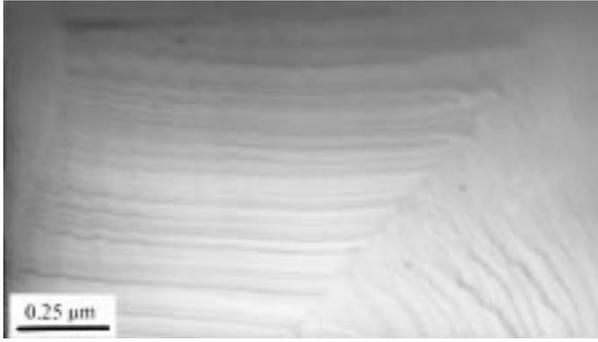


Fig. 12. Phase lyotrope ; ondulations des colonnes de période caractéristique *ca.* 100 nm.

[Lyotropic phase; undulations of the columns of periodicity *ca.* 100 nm.]

dissociation de la phase hexagonale parfaite en paires de signes opposés, pendant la trempe. Mais on comprendrait alors mal qu'elles aient le temps de s'organiser avec de telles corrélations à distance, et qu'elles soient toutes du même type.

Les corrélations entre dislocations longitudinales sont moins marquées dans les échantillons préparés à partir de la phase de haute température (Fig. 9) ; nous pensons que les échantillons préparés à partir de la phase cristalline conservent un souvenir des corrélations de cette dernière, – ce qui expliquerait aussi l'existence occasionnelle de plans de clivage – et que probablement les échantillons provenant de la phase isotrope contiennent un plus grand nombre de dislocations longitudinales (A inférieur à celui mesuré dans les autres échantillons), dans une situation plus proche de l'équilibre thermodynamique. Dans cette hypothèse on peut comprendre les reliefs tourmentés de la figure 9a : ils résultent de l'abondance de dislocations longitudinales de vecteurs de Burgers divers (dans les 3 directions équivalentes du réseau hexagonal).

3.3 Disclinaisons (dislocations de rotation) ; domaines développables et zones focales

Les défauts typiques des discotiques colonnaires sont les domaines développables. Nous avons observé ces domaines uniquement dans le thermotrope ; leur existence a été prédite par la théorie [5,6] et ils ont été observés expérimentalement [3]. Ces domaines correspondent à des configurations géométriques où le réseau hexagonal est localement conservé. On observe (Fig. 11) une singularité focale, qui ne s'est pas développée en disclinaison ; sa présence indique que les colonnes cherchent à rester parallèlement les unes aux autres dans toute déformation.

Nous n'avons pas observé de défauts de courbure dans les lyotropes, ni de ligne dièdre.

3.4 Ondulations

La figure 12 montre la présence d'ondulations périodiques (de l'ordre de 1000 Å) ; de tels objets n'ont été obser-

vés que dans les lyotropes. Leur présence est probablement due à des actions mécaniques résultant d'une relaxation thermique lors de la trempe. Oswald *et al.* [17] obtiennent un résultat analogue aux échelles optiques, et expliquent l'absence d'ondulations dans la phase thermotrope (la même que la nôtre) par un mécanisme de relaxation dû aux dislocations coin transverses ; nous reviendrons sur ce point.

4 Caractères anomaux de la phase hexagonale de C₈HET

La présence de dislocations thermodynamiquement stables rapproche la phase hexagonale de C₈HET de la phase *hexatique*, du type décrit par Nelson et Halperin [18]. Notons à ce propos que les phases colonnaires chirales ont fait récemment l'objet d'intéressantes spéculations théoriques, qui prévoient aussi des proliférations de défauts [16], et que des observations récentes par diffraction de neutrons faites dans la phase hexagonale condensée de l'ADN ont conclu à sa nature hexatique [19].

Dans notre cas les dislocations longitudinales existent mais on ne saurait parler de prolifération : elles restent identifiables et en conséquence les pics de diffraction, obtenus dans le domaine de stabilité de la phase hexagonale [2], sont bien caractérisés et non pas étalés selon 6 taches en arcs de cercle ; le module de cisaillement μ est non nul ; enfin les observations de disclinaisons aux échelles macroscopiques [3] sont cohérentes avec le modèle de domaines développables, ce qui indique l'existence d'un coefficient de Lamé λ non nul. En bref la mésophase de C₈HET n'est pas un nématique de corrélations orientationnelles hexagonales, en quoi pourrait se résumer le concept d'hexaticité, mais plutôt une véritable phase hexagonale où se prépare une transition hexatique par apparition de paires de dislocations, transition qui échoue en raison de l'apparition "prématurée" de la phase isotrope.

4.1 Retour sur la forme de l'énergie libre dans les phases hexagonales colonnaires

L'expression (1) de la densité d'énergie libre suppose que les fluctuations de densité massique $\theta = \theta_z + u_{x,x} + u_{y,y}$ (θ_z mesure les fluctuations selon les colonnes), sont relaxées par diffusion de molécules d'une colonne à l'autre (perméation). En l'absence de perméation, c'est-à-dire sur des temps courts, l'énergie libre a la forme [20] :

$$f = \frac{1}{2} \lambda_1 \theta_z^2 + \lambda_4 \theta_z (u_{x,x} + u_{y,y}) + 2\mu (u_{xy}^2 - u_{x,x} u_{y,y}) + \frac{1}{2} B_{\perp} (u_{x,x} + u_{y,y})^2 + \lambda_5 (u_{xz}^2 + u_{yz}^2) + \frac{1}{2} K_1 [u_{x,xz} + u_{y,yz}]^2 + \frac{1}{2} K_3 [(u_{x,zz})^2 + (u_{y,zz})^2]. \quad (8)$$

L'équation (1) est une forme renormalisée de l'équation précédente par l'équation de minimisation $\partial f / \partial \theta_z = 0$,

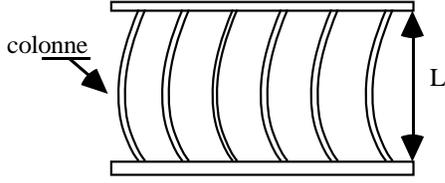


Fig. 13. Instabilité de flambage en géométrie homéotrope.
[Buckling instability in homeotropic geometry.]

avec $\bar{B}_\perp = B_\perp - \frac{\lambda_4^2}{2\lambda_1}$. Nos notations (λ_1, λ_4) s'inspirent de la référence [14]. Par souci de complétude, nous avons introduit ici un terme en λ_5 qui décrit les cisaillements parallèles aux colonnes ; mais ce terme est toujours négligé, à juste titre puisque les cissons sont relaxés visqueusement en un temps microscopique, par un mécanisme qui n'implique pas de perméation et est très certainement encore plus rapide que cette dernière.

Le déplacement δ_c au seuil de flambage des colonnes dans un échantillon homéotrope d'épaisseur L (Fig. 13) s'écrit [14] :

$$\delta_c = -\pi^2 K_3 / L(\lambda_1 - \lambda_4). \quad (9)$$

L'expression (9) n'est en principe valide que pour des temps courts, pendant lesquels la relaxation par perméation vers une densité égale à celle de la phase thermodynamiquement stable reste négligeable. Sur des temps longs, les contributions de λ_1 et λ_4 sont nulles. La situation est différente si le système présente des défauts ; ceux-ci peuvent contribuer à l'apparition de modules élastiques λ_1 et λ_4 efficaces ; λ_1 se comporte comme un module de compression longitudinale efficace B_\parallel analogue à un module solide (on notera d'ailleurs par la suite $\lambda_1 = B_\parallel$)¹. Peut aussi apparaître un terme de cisaillement entre colonnes $\mu_\parallel = \lambda_5$ (qui disparaît dans la phase parfaite, comme indiqué plus haut) ; l'hypothèse en a été faite pour des défauts du type "dipôles de lock-in" [15] ; les considérations qui suivent ont pour rôle de souligner que les dislocations longitudinales jouent un rôle analogue, dans la géométrie considérée.

4.2 L'anomalie de constante élastique

La discussion de cette anomalie repose sur l'analyse expérimentale, 1) de l'instabilité de flambage des colonnes [10] sous l'effet de compressions longitudinales $T = B_\parallel \theta_z$ dans des échantillons homéotropes, 2) des mesures de constantes élastiques par diffusion Rayleigh sur les onduations des colonnes [11].

Les mesures de $\delta_c L$ faites dans C₈HET conduisent, selon le principe de l'équation (9), à des valeurs reproductibles ($\delta_c L \approx 2 \times 10^{-9}$ cm², Cagnon *et al.* [10a]), desquelles on déduit une valeur de K_3 d'un ordre de grandeur 10⁵ supérieur aux valeurs normalement attendues,

¹ Il convient de noter incidemment que l'expression (9) est aussi valide dans le cas où la colonne est solide.

soit $K_3^{(1)} = 24 \times 10^{-2}$ dyn, si l'on admet que $\lambda_1 - \lambda_4$ est de l'ordre de grandeur couramment admis du module de compressibilité $B_\perp \approx 10^9$ dyn/cm².

En réalité, on s'attend à ce que B_\parallel soit très faible dans un hexagonal à colonnes liquides, une valeur non nulle pouvant se justifier soit par l'absence de perméation sur les temps très courts où se produit l'instabilité de flambage, soit par un caractère solide 3D anormal de la phase C₈HET. C'est cette hypothèse que retiennent Gharbia *et al.* [11], qui interprètent ainsi leurs mesures de constantes élastiques par diffusion Rayleigh, lesquelles conduisent à B_\perp / μ_\parallel de l'ordre de 500. En admettant que $\lambda_1 - \lambda_4$ est du même ordre de grandeur que μ_\parallel , les résultats de diffusion Rayleigh conduisent alors à $\lambda_1 - \lambda_4 \approx 0,2 \times 10^6$ dyn/cm², soit d'après (9) une valeur de $K_3 = K_3^{(2)} \approx 4 \times 10^{-5}$ dyn. Cette dernière se compare déjà plus favorablement à la mesure de Sallen *et al.* [21], déduite d'observations de défauts et de joints de grains ($K_3^{(3)} \approx 6,8 \times 10^{-6}$ dyn), quoiqu'il subsiste encore un facteur ≈ 10 , qu'il reste à expliquer.

En admettant *a priori* que les différentes mesures ne présentent pas de contradictions insurmontables, il n'en reste pas moins que la phase hexagonale de C₈HET présente sans doute à la fois un module B_\parallel non nul mais un peu petit, et un module de flexion K_3 un peu grand. Les autres hexagonaux, lyotropes et thermotropes, en effet, se rapprochent, de ce point de vue, des nématiques usuels, par exemple : $K_3 \approx 4 \times 10^{-7}$ dyn dans C₁₂E0₁₆ + eau [21]. Ajoutant à cela nos propres observations de défauts par cryofracture, la mésophase de C₈HET semble bien se comporter comme un hexagonal discotique exceptionnel. Nous précisons maintenant en quel sens selon nous.

4.3 Dislocations longitudinales : caractère solide, instabilité de flambage

4.3.1 Fluctuations thermiques des dislocations par glissement

En l'absence de toute compression appliquée, les dislocations longitudinales fluctuent dans leur plan de *glissement*, n'ayant à vaincre que le frottement de réseau, représenté par la contrainte de Peierls² σ_P ; cette dernière serait évanescence dans une phase hexatique, où le module de cisaillement μ est nul [18]. On peut utiliser directement les résultats connus pour les solides [22], et il vient :

$$\sigma_P = \frac{2\mu}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi a}{1-\nu b}\right) \quad (10)$$

² On a fréquemment émis l'hypothèse que le cœur de telles dislocations est décomposé en deux disclinaisons de signes opposés, ce qui devrait bloquer leur mouvement. En fait les distorsions nécessaires pour transformer ce cœur dissocié sessile en un cœur non dissocié glissile sont assez faibles ; les énergies associées contribuent certes à la contrainte de Peierls, mais sans doute de manière assez minime, et par un terme proportionnel au module de cisaillement. Nous devons l'essentiel de cette remarque à J. Friedel.

où a est la distance entre plans de glissement. Dans les hexagonaux, $\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{2}{3}}$ pour les vecteurs de Burgers b les plus petits.

On trouve, par un calcul classique [22], que la longueur d'onde typique des fluctuations des dislocations de plus faible énergie, d'amplitude égale à b , est $4\tilde{\Lambda}$, avec :

$$\tilde{\Lambda}^2 \sim \frac{W_{long}}{\sigma_P} \cong \frac{b^2}{8\pi} \exp\left(+\frac{2\pi}{1-\nu} \frac{a}{b}\right). \quad (11)$$

On notera que le module de cisaillement μ n'apparaît pas dans le terme facteur. D'autre part ν étant proche de 1/2 par valeurs inférieures ($\nu = 1/2$ si μ est évanescent ; cf. Éq. (2)), le terme exponentiel est proche de sa valeur maximale. En fait, $\tilde{\Lambda}$ ne dépend que du vecteur de Burgers, et prend une valeur $\approx 1000 \text{ \AA}$, pour $b \approx 30 \text{ \AA}$.

L'énergie associée aux fluctuations est, par longueur $2\tilde{\Lambda}$ de fluctuation :

$$\begin{aligned} w_P &= \frac{2b^2 W_{long}}{\tilde{\Lambda}} = 2b^2 \sqrt{W_{long} \sigma_P} \\ &\cong 2 \frac{\mu b^3}{1-\nu} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\pi}{1-\nu} \frac{a}{b}\right). \end{aligned} \quad (12)$$

Elles sont donc excitées thermiquement lorsque :

$$W_p \lesssim k_B T \quad (\text{température ambiante}); \quad (13)$$

soit pour

$$\mu \lesssim 1,62 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2.$$

Cette borne supérieure du module de cisaillement (qui paraît typique d'un liquide organisé) est inférieure par un facteur 10 à la valeur couramment admise du module de compressibilité λ [10a] : les énergies des dislocations coin longitudinales sont donc d'au moins 1 ordre de grandeur inférieures à celles des dislocations coin transversales. Ces conclusions supposent que la diffusion Rayleigh voit surtout les fluctuations des dislocations longitudinales, de temps caractéristique $\tau \approx \tilde{\Lambda}/\sqrt{\mu/\rho} \sim 10^{-8}$ s bien plus long que la période de l'onde lumineuse ($\sim 10^{-15}$ s) ; ces fluctuations apparaissent donc gelées pour la diffusion Rayleigh, en accord avec l'expérience.

4.3.2 Instabilité de flambage et montée des dislocations

Sous l'action d'une force par unité de surface $T \leq T_c$ appliquée selon l'axe des colonnes (Fig. 7), le système développe un champ de contraintes de compression :

$$\sigma_{zz} = B_{\parallel} \theta_z = T; \quad \sigma = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \lambda_4 \theta_z \quad (14)$$

où nous avons explicitement supposé qu'il n'y a pas de perméation pour relaxer les effets de compression. En ancrage homéotrope et infiniment fort, la déformation étant supposée homogène dans le plan Oxy , on a $u_{x,x} + u_{y,y} = 0$; d'où l'absence d'un terme de ce type dans les équations (14). Ce champ agit sur les dislocations en développant une force de Peach et Koehler $f = -b\sigma_{xx} = -b\lambda_4\theta_z$ perpendiculaire au

vecteur de Burgers et située dans le plan hexagonal. C'est donc une force de *montée* (mesurée par unité de longueur de ligne). Elle ne peut agir que si elle est supérieure à une force de montée critique $f_c \cong U/b^2$ qui mesure la formation des décrochements, lesquels peuvent être analysés en termes de défauts localisés le long de la ligne [22,23]. Ici U est l'énergie d'un défaut ponctuel, analogue à une dislocation coin transversale de taille moléculaire ; donc $U \cong (\lambda + 2\mu)v \cong \lambda v$ d'après les équations (5, 6) ; v est un volume moléculaire, et l'on a supposé $\lambda \gg \mu$, comme il en a été discuté au-dessus. On a donc $f_c = C\lambda a_L$, où C est une constante numérique certainement plus grande que l'unité, et est de l'ordre de grandeur d'une longueur moléculaire mesurée selon la direction des colonnes. La condition de montée s'écrit donc :

$$b\sigma_{appl} > f_c, \quad \text{soit} : |\theta_z| > C \frac{\lambda}{\lambda_4} \frac{a_L}{b}. \quad (15)$$

Cette condition n'est pas réalisée pour la contrainte critique de flambage, qui apparaît pour des déformations très faibles $|\theta_{z,c}| = \frac{\pi^2 K_3}{(\lambda_1 - \lambda_4)L^2}$, sauf pour des échantillons de très faible épaisseur L . La condition (15) s'écrit en effet :

$$L < \pi \sqrt{\frac{K_3}{B_{\parallel} - \lambda_4} \frac{b}{a_L} \frac{\lambda_4}{\lambda} \frac{1}{C}} \quad (16)$$

ce qui correspond à des épaisseurs inférieures à quelques longueurs moléculaires, trop faibles pour être atteintes expérimentalement.

Le schéma final est le suivant :

- dans le régime $\sigma_{appl} < \sigma_f$ ($\sigma_f = |B_{\parallel} \delta_c/L|$) où les contraintes appliquées ne sont pas assez grandes pour déclencher la montée des dislocations, et avant flambage, celles-ci restent rectilignes pendant la déformation ;
- après l'instabilité de flambage et avant le régime de montée, soit pour $\sigma_f < \sigma_{appl} < \sigma_c$ ($\sigma_c = f_c/b$) elles se courbent parallèlement aux colonnes. C'est manifestement la variation d'énergie de ces dislocations qui est la contribution prédominante dans l'énergie, contribution qui sur des bases dimensionnelles est proportionnelle à la tension de ligne et à la densité de dislocations. D'où un module de compression longitudinal efficace,

$$B_{\parallel} \sim \frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} \frac{b^2}{\Lambda^2} \quad (17)$$

qui est environ 100 fois inférieur à μ , pour $\Lambda \sim 300 \text{ \AA}$; ($B_{\parallel} \approx 10^6$ avec les valeurs numériques utilisées par excès pour μ). On notera que cette valeur de B_{\parallel} conduit maintenant à une valeur tout à fait raisonnable de K_3 , proche de celle obtenue par Sallen *et al.* [21]. L'annexe 1 donne une démonstration plus détaillée de l'expression (17) ;

- pour $\sigma_{appl} > C\lambda a_L/b$ la montée des dislocations permet la relaxation de la contrainte et des variations de densité massique par diffusion des molécules d'une colonne à l'autre, c'est-à-dire par perméation.

4.4 Absence d'ondulations

Au vu de l'analyse précédente, il apparaît vraisemblable que l'absence d'ondulations discutée référence [21] est due au mécanisme de relaxation par montée des dislocations longitudinales sous très faible contrainte qui vient d'être évoqué.

5 Conclusion

La technique de cryofracture associée à la microscopie électronique s'est révélée un outil très puissant pour observer directement et en volume les défauts dans la matière molle d'une façon générale, et en particulier les mésophases colonnaires, objet de notre travail.

Elle ne nous a pas permis cependant, dans le cas du thermotrope, de tester son caractère anormal de manière complète. Ainsi il eût été utile de pouvoir faire des études à partir d'échantillons trempés à partir de températures différentes, afin de mettre en évidence directement la variation de densité des dislocations longitudinales selon la loi prévue par le terme entropique. Cela s'est révélé impossible de par les limitations expérimentales sur le contrôle de la température et sur la vitesse de trempe. Ceci étant l'hypothèse de dislocations thermodynamiques que nous avons été amenée à faire semble expliquer un certain nombre de phénomènes.

En particulier, elle explique la différence essentielle entre le *thermotrope* et le *lyotrope* : le premier se distingue du second par la prédominance des dislocations coin longitudinales et l'absence d'ondulations. Ces dislocations peuvent, au même titre que les défauts "lock-in", expliquer la "rigidité" des colonnes et les caractères anomaux des constantes élastiques de cette phase particulière, qui se résument selon nous en l'existence d'un faible module de cisaillement μ , conduisant aux rapports suivants entre les énergies des différents types de dislocations :

$$\frac{W_{screw}}{W_{long}} \approx 2\pi c \sqrt{\frac{\Lambda_3}{\xi_{\perp}}}, \quad (18a)$$

$$\frac{W_{trans}}{W_{long}} \approx \frac{\lambda + 2\mu}{\mu} \sqrt{\frac{\Lambda_3}{b}}, \quad (18b)$$

soit : $W_{long} < W_{screw} < W_{trans}$ dans le cas du thermotrope. Notons que, si les dislocations longitudinales présentes sont à l'équilibre, cela signifie qu'elles contribuent à la stabilité de la phase par leur entropie, suffisamment grande pour contrebalancer leur énergie propre ; ce modèle n'est pas celui des hexatiques, mais celui d'une transition analogue à celle invoquée par Anderson [25] pour la transition cristal-verre surfondu ; la température de transition entre la phase de basse température, plus ordonnée, et la phase à défauts, est donnée par l'égalité :

$$k_B T_0 = \mu b^3 / 4\pi(1 - \nu). \quad (19)$$

Des études des textures et défauts à l'échelle microscopique dans d'autres hexagonaux thermotropes (anomaux ou non) seraient les bienvenues.

Dans la plupart des micrographies du *lyotrope* colonnaire inverse, la fracture donne des plans lisses parallèles aux colonnes ; ce clivage facile est en partie lié à une fracture qui passe entre les chaînes aliphatiques ; mais l'étude de phases directes serait utile pour tester cette hypothèse. De telles coupes *planes* parallèles aux colonnes sont rares dans le thermotrope.

Les dislocations vis sont nombreuses dans le lyotrope, ce qui indique que le rapport (18a) est petit, et que la longueur de pénétration Λ_3 est soit petite devant ξ_{\perp} , soit tout au plus du même ordre de grandeur, c'est-à-dire de l'ordre du paramètre de réseau. Comparer les énergies W_{screw} et W_{trans} demanderait une étude précise du cœur, mais le cœur des transversales étant singulier et non celui des vis, on a *a priori* $W_{screw} < W_{trans}$. Enfin on voit que pour les mêmes raisons les transversales sont plus stables que les longitudinales :

$$\frac{W_{trans}}{W_{long}} \approx \sqrt{2} \frac{(1 - \nu)^2}{\nu} \frac{\lambda}{\mu} \sqrt{\frac{\Lambda_3}{b}} (\ln \frac{R}{r_c} - 1)^{-1} < 1. \quad (20)$$

Cette recherche a été réalisée dans le cadre du contrat de coopération CMCU entre le Laboratoire des Cristaux Liquides et des Polymères de la Faculté des Sciences de Tunis et le Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de Paris VI. MK remercie le "Aspen Center for Physics" où une partie de ce travail a été faite lors de l'atelier "Topological defects in soft materials" (été 1996), J. Friedel pour une lecture critique du manuscrit, ainsi que S. Brazovskii, G. Durand, D. Nelson et J. Prost pour d'intéressantes discussions.

Annexe

Notons d'abord comment s'obtient l'expression (9) : soit $u = u_0 \cos qz$, $v = 0$ le déplacement du point z d'une colonne selon les directions Ox et Oy , $w = \alpha z$ le déplacement selon Oz . L est l'épaisseur de l'échantillon avant toute déformation, $L' = L(1 + \alpha)$ son épaisseur après déformation, ℓ et ℓ' les longueurs curvilignes des colonnes fléchies sous une même amplitude u_0 . On notera par la suite $\delta L = \ell - L$, $\delta L' = \ell' - L'$. La variation relative d'une colonne est égale à $(\ell' - L)/L = \delta L'/L + \alpha = \frac{1}{4}u_0^2 q^2 + \alpha$; c'est encore la variation de la densité linéique θ_z . L'énergie de l'unité de surface d'échantillon homéotrope déformé s'écrit alors :

$$F_s = \int f dz = L \left\{ \frac{1}{2} \lambda_1 (\alpha^2 + \frac{1}{2} \alpha u_0^2 q^2) - \frac{1}{4} \lambda_4 \alpha u_0^2 q^2 + \frac{1}{4} K_3 u_0^2 q^4 \right\},$$

où $q = \pi/L$, et où les termes du second ordre en u_0 ont été pris en compte dans le calcul de u_{xx} . On en déduit aisément l'expression (9) du seuil $\delta_c = \alpha_c L$ (δ_c est négatif), en écrivant que cette énergie s'annule.

Supposons maintenant que l'échantillon contient une densité uniforme $\rho = 1/A^2$ de dislocations longitudinales.

Soit $\tau \sim \frac{\mu b^2}{4\pi(1 - \nu)}$ la tension de ligne. Dans toute déformation de l'échantillon où les colonnes ne sont pas fléchies, le terme $1/2L\lambda_1\alpha^2$ prend en compte la déformation totale et il n'y a pas de terme du type $\tau(L' - L)$. C'est donc

$\rho\tau(\delta L' - \delta L) = \frac{\alpha\tau}{A^2}\delta L$ qui mesure la différence d'énergie par unité de surface due au fléchissement des dislocations parallèlement aux colonnes. On a encore :

$$\Delta F_s = \frac{\alpha\tau}{A^2}\delta L = \frac{\tau}{4A^2}Lu_0^2q^2.$$

Ce terme est de même nature que le terme en $\lambda_1 - \lambda_4$ dans l'expression de F_s . On peut donc poser :

$$B_{\parallel} = \lambda_1 - \lambda_4 + \frac{\tau}{A^2},$$

ce qui conduit à l'expression (17) en négligeant le terme en $\lambda_1 - \lambda_4$.

Bibliographie

1. a) P.A. Spegt, A.E. Skoulios, *Acta Crystallogr.* **21**, 892 (1966) ; b) S. Chandrasekhar, B.K. Sadashiva, K.A. Sur-esh, *Pramana* **9**, 471 (1977) ; c) C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, H.-T. Nguyen, A.-M. Levelut, J. Malthête, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **106**, 121 (1984).
2. A.-M. Levelut, *J. Chim. Phys.* **80**, 149 (1983).
3. P. Oswald, Thèse de 3^e cycle, Université d'Orsay (Paris-11), 1981; b) P. Oswald, M. Kléman, *J. Phys. France* **42**, 1461 (1981).
4. M. Gharbia, Thèse d'État, Université de Tunis, Faculté des Sciences, 1993.
5. M. Kleman, *J. Phys. France* **41**, 737 (1980).
6. Y. Bouligand, *J. Phys. France* **41**, 1297 (1980).
7. a) M.J. Costello, T. Gulik-Krzywicki, M. Kléman, C. Williams, *Philos. Mag.* **35**, 33 (1977) ; b) M. Allain, *Europhys. Lett.* **2**, 597 (1986).
8. M.J. Costello, S. Meiboom, M. Sammon, *Phys. Rev. A* **29**, 2957 (1984).
9. M. Abiyaala, P. Duval, *J. Phys. II France* **4**, 117 (1994).
10. a) M. Cagnon, M. Gharbia, G. Durand, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 938 (1984) ; b) M. Gharbia, M. Cagnon, G. Durand, *J. Phys. Lett. France* **46**, (1985) L-683.
11. M. Gharbia, T. Othman, A. Gharbi, C. Destrade, G. Durand, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2031 (1992).
12. C. Destrade, M.C. Mondon, J. Malthête, *J. Phys. Colloq. France* **40**, (1979) C3-17.
13. V. Luzzati, P.A. Winsor, *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 500 (1969).
14. M. Kleman, P. Oswald, *J. Phys. France* **43**, 655 (1982).
15. J. Prost, *Liq. Cryst.* **8**, 123 (1990).
16. R.D. Kamien, D.R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2499 (1995).
17. P. Oswald, J.C. Géminard, L. Lejcek, *J. Phys. II France* **6**, 281 (1996).
18. D.R. Nelson, B.I. Halperin, *Phys. Rev. B* **19**, 2457 (1979).
19. R. Podgornik, H.H. Strey, K. Gawrisch, D.C. Rau, A. Rupprecht, V.A. Parsegian, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 4261 (1996).
20. P.-G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1993).
21. L. Sallen, P. Oswald, J.C. Géminard, J. Malthête, *J. Phys. II France* **5**, 937 (1995).
22. J. Friedel, *Dislocations* (Pergamon Press, New-York, 1954).
23. F.C. Frank, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 131 (1950).
24. P.W. Anderson, in *Ill-Condensed Matter*, Les Houches 1978, session XXXI, edited by R. Balian, R. Maynard, G. Toulouse (NHPC, Amsterdam, 1979).