

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 06:49

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Interdiffusion Moléculaire Entre Cristaux Présentant des Transitions Ordre-Désordre

Y. Haget ^a, N. B. Chanh ^a & A. Méresse ^a

^a Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33405, Talence, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Y. Haget, N. B. Chanh & A. Méresse (1976): Interdiffusion Moléculaire Entre Cristaux Présentant des Transitions Ordre-Désordre, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 32:1, 49-54

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083622>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages

whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Interdiffusion Moléculaire Entre Cristaux Présentant des Transitions Ordre-Désordre

Y. HAGET, N. B. CHANH and A. MÉRÈSSE

*Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline associé au C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I, 33405, Talence, France*

It is shown that β -substituted naphthalene compounds are able to interdiffuse with relative high mobilities in the solid state. The diffusion obeys Boltzmann's law. It seems that the $\text{II} \leftrightarrow \text{I}$ transition phenomenon does not affect the temperature dependance of \bar{D} [$\bar{D} = 3.3 \times 10^7 \exp(-25800/RT)$] in the whole range $10^\circ - 50.5^\circ\text{C}$ for the chloronaphthalene \leftrightarrow bromonaphthalene interdiffusion when $c \simeq 0.6$ mole Cl].

Les molécules organiques, à l'état solide, peuvent-elles interdiffuser de façon notable? Telle est la question que nous nous sommes posée puisque tout au moins à notre connaissance aucun travail n'a été publié sur ce sujet, alors que, par contre, depuis quelques années, la littérature s'enrichit en études de self-diffusion en milieu organique.¹⁻⁴

Nous avons choisi de travailler sur la série des dérivés βR substitués du naphthalène mettant ainsi à profit les études de polymorphisme et de syncristallisation réalisées dans notre équipe. Sans entrer dans le détail de telles études, nous dirons qu'elles ont montré que ces dérivés présentent en général plusieurs transitions de phases et, en particulier, une transition réversible forme II (B.T.)-forme I (H.T.). Les formes I sont caractérisées par un désordre d'orientation moléculaire⁵ tel que la molécule apparait statistiquement centrosymétrique avec, pour R , un facteur d'occupation identique ($f = 0,25$) sur les 4 positions en β du cycle. La structure des formes I est isotype de celle du naphthalène (monoclinique, $P2_1/a$, $Z = 2$). Cristallographiquement, les formes II se révèlent également affectées d'un certain désordre mais ici il n'y a plus équirépartition du substituant ce qui se traduit par un doublement de la maille cristalline dans la direction de l'axe c .

Les études de diffusion ont tout d'abord porté sur le couple 2-fluoronaphtalène-2-chloronaphtalène dont le diagramme de phase présente un large domaine

de syncrystallisation totale sous forme I: de $T > 33^\circ\text{C}$ à la fusion ($T_{\text{fin}} = 50^\circ\text{C}$).

Notre intention était de travailler directement sur monocristaux, mais, la fabrication d'un couple de diffusion exigeait que leur taille soit relativement importante. Des difficultés techniques—maintenant maîtrisées—ayant retardé ces cristallisations, nous avons opéré avec des matériaux polycristallins, de granulométrie contrôlée; puisque ainsi il n'était pas possible d'étudier l'incidence de l'anisotropie cristalline sur le phénomène à analyser, nous avons fait en sorte que la désorientation des grains soit maximale afin de chiffrer un effet moyennisé mais reproductible.

Les couples de diffusion ont été réalisés par pastillage: le premier corps pur étant pressé sous 2 t/cm^2 , le second lui est directement accolé par l'exercice d'une pression de 5 t/cm^2 . La bipastille ainsi obtenue est immédiatement placée dans une matrice métallique étanche, de faible volume intérieur qui, tout en assurant un bon volant thermique, réduit au minimum les inconvénients de la sublimation durant le traitement thermique. Celui-ci est aussitôt mis en oeuvre avec une régulation de $0,2^\circ$. Les expériences ont été réalisées à 40° et 44°C durant des temps variant de 42 à 159 h. L'analyse se fait ensuite selon une méthode classique: découpes au microtome parallèles au front d'accolement, analyse de chaque tranche par rayons X. Il est apparu une variation des paramètres cristallins faisant passer de façon continue du dérivé fluoré au dérivé chloré, la zone de solutions solides s'étendant sur environ $700\text{ }\mu$ dans l'exemple d'un couple traité 2 jours à 44°C : *ces composés interdiffusent donc à l'état solide et ce, de façon importante.*

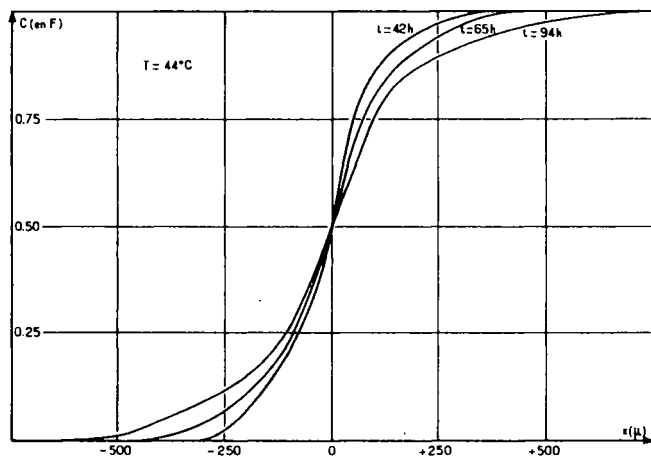


FIGURE 1

On peut se demander quelles sont les parts respectives de la diffusion réticulaire proprement dite et de la diffusion intergranulaire dans le phénomène observé. Nous ne sommes pas actuellement en mesure de répondre à une telle question, mais nous pouvons cependant affirmer que les échanges aux joints de grains ne sont pas les seuls en cause; il y a effectivement interdiffusion dans le réseau structural comme en atteste la finesse des raies de diffraction des solutions solides formées. Nous donnons (Figure 1) quelques exemples de profils de diffusion: on constate qu'ils s'éloignent notablement d'un profil en erf, ce qui traduit que le coefficient d'interdiffusion \bar{D} varie avec la concentration. Nous avons pu montrer que la diffusion étudiée tant à 40° qu'à 44°C suit la loi dite de Boltzmann, c'est à dire qu'à température constante \bar{D} n'est fonction que de c . Il nous a donc été possible d'atteindre les coefficients \bar{D} par la méthode de Matano; leurs variations en fonction de c sont données à la Figure 2.

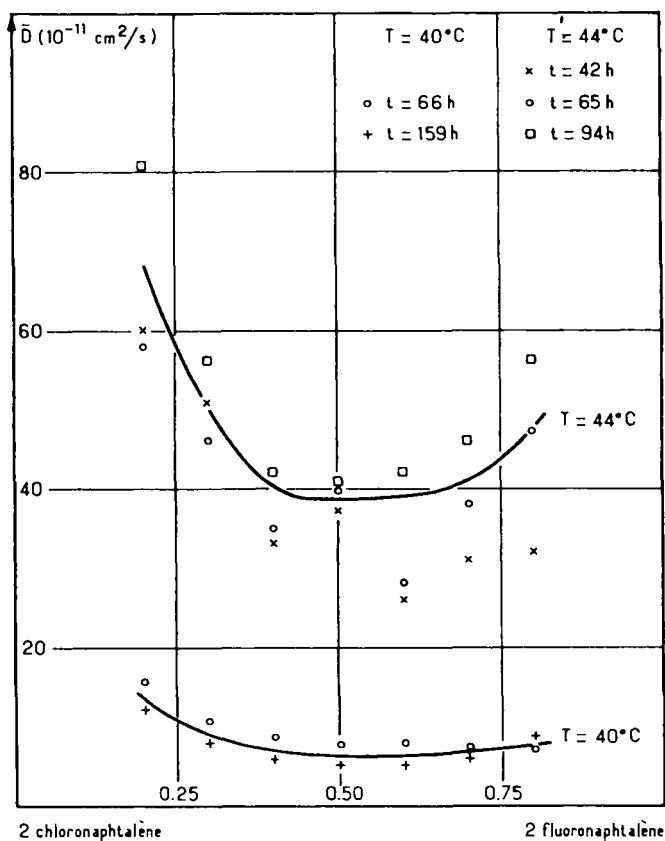


FIGURE 2

Parvenus à ce stade, il nous a semblé intéressant de chercher quelle pouvait être l'incidence du degré de désordre sur la mobilité à longue distance. Il nous a paru judicieux pour répondre à une telle question d'utiliser le couple chloronaphtalène-bromonaphtalène dont le diagramme d'équilibre (Figure 3) offre l'avantage de présenter les 2 types I et II de syncristallisation totale. L'interdiffusion a été étudiée de $T = 10^{\circ}\text{C}$ à $T = 50,5^{\circ}\text{C}$ avec t variant de 140 h à plus de 1000 h. Pour ce système les profils de pénétration ont été déterminés par spectrométrie de masse, car le fort degré d'homéomorphisme moléculaire présenté par les 2 corps purs se traduit par une variation très faible des paramètres cristallins des solutions solides résultats de la diffusion. Les coefficients \bar{D} varient de 10^{-13} à 10^{-10} cm^2/s au fur et à mesure que la température s'élève (Figure 4), mais l'incidence du polymorphisme ne se traduit pas de façon très significative dans les variations $\log \bar{D} = f(1/T)$ (Figure 5); aux erreurs d'expériences près, il est même possible de tracer une droite unique $D = 3.3 \times 10^7 \exp(-25800/RT)$ pour représenter ces variations dans toute la zone $0,5 < C \text{ mole (Cl)} < 0,7$, zone où les courbes $\bar{D} = f(c)$ accusent un certain minimum. Cette linéarité tient peut être au fait que le passage $\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$ ne met en jeu que de faibles variations structurales.

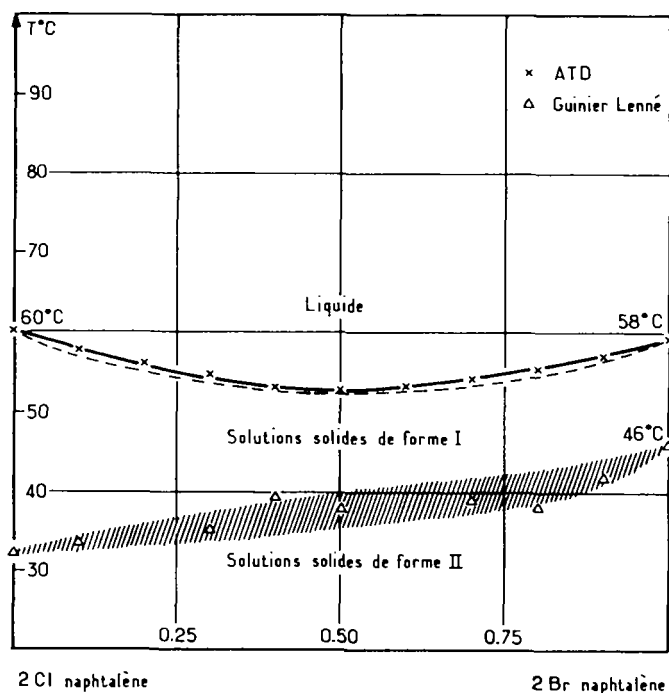


FIGURE 3

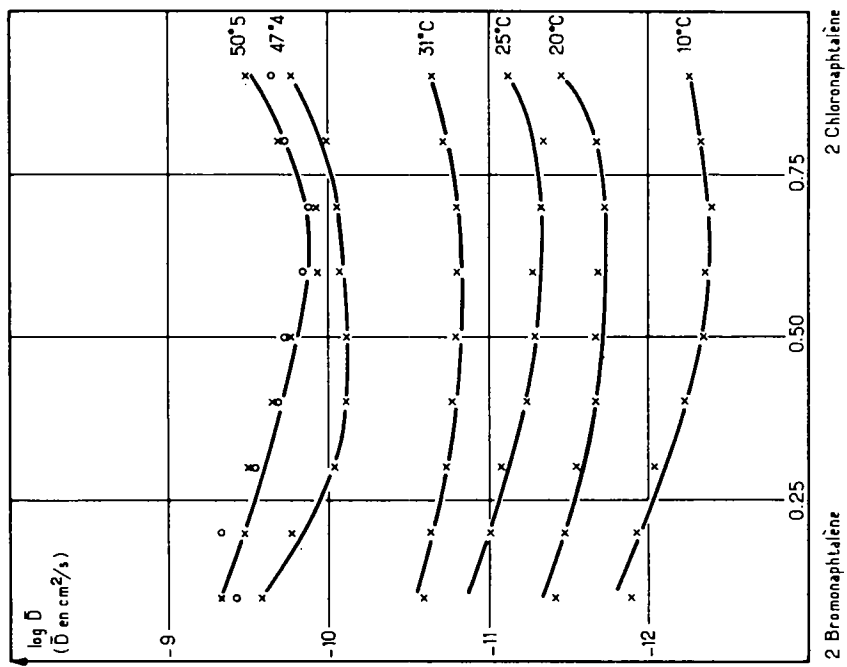


FIGURE 4

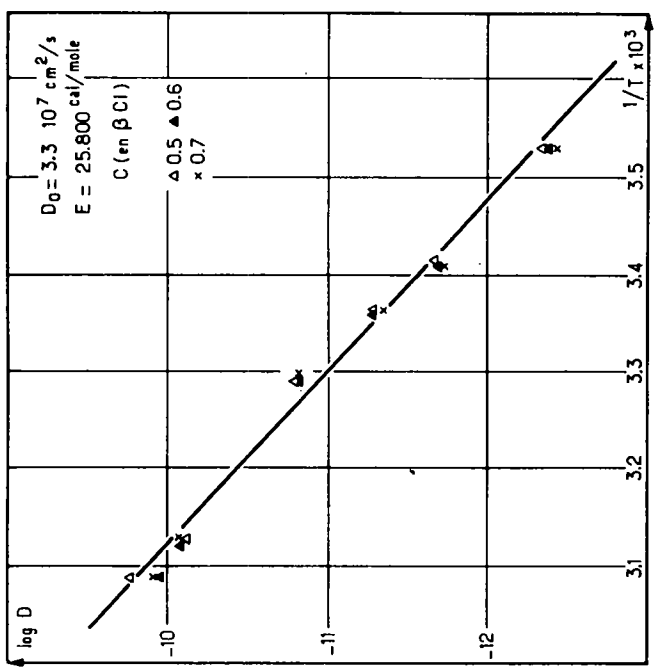


FIGURE 5

Nous avons conscience qu'une telle proposition demande à être confirmée par la mise en oeuvre d'expériences sur monocristaux qui, seules, permettront d'atteindre les coefficients d'interdiffusion réticulaire avec certitude et, qui plus est, d'étudier l'interdiffusion en fonction de l'anisotropie cristalline. Il nous semble cependant que cette étude sur polycristaux a au moins un mérite: celui d'avoir fait la preuve que ces molécules organiques, malgré leur taille importante ($\approx 150 \text{ \AA}^3$), peuvent interdiffuser en phase solide avec des mobilités comparables à celles des particules métalliques ($\approx 10 \text{ \AA}^3$) dans de nombreux alliages.

Bibliographie

1. J. N. Sherwood and D. J. White, *Phil. Mag.*, **15**, 745 (1967).
2. R. Fox and J. N. Sherwood, *Trans. Faraday Soc.*, **67**-1 (1971).
3. R. Folland, S. M. Ross, and J. H. Strange, *Mol. Phys.*, **26**-1, 27 (1973).
4. A. V. Chadwick and J. N. Sherwood, to be published in *Point defects*, eds. Crawford and Slifkin, Plenum Press.
5. N. B. Chanh and Y. Haget, *Acta Cryst.*, **B.28**, 3400 (1972).
6. Y. Haget, N. B. Chanh, and A. Méresse, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, ready for press (1975).