

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

On: 19 February 2013, At: 13:02

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 Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

Defauts Cristallins et Reactivite des Solides: Figures D'Attaqde Observees Sur des Monocristaux De Naphtalene

Louis Bonpunt ^a & Abdellah Loumaïd ^a

^a Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline-UA 144 CNRS, Université de Bordeaux I, 33405, Talence, France

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: Louis Bonpunt & Abdellah Loumaïd (1988): Defauts Cristallins et Reactivite des Solides: Figures D'Attaqde Observees Sur des Monocristaux De Naphtalene, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 156:1, 123-128

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808070561>

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.

**DEFAUTS CRISTALLINS ET REACTIVITE DES SOLIDES :
FIGURES D'ATTAQUE OBSERVEES SUR DES MONOCRISTAUX
DE NAPHTHALENE.**

LOUIS BONPUNT et ARDELLAH LOUMAI
Laboratoire de Cristallographie et de Physique
Cristalline - UA 144 CNRS, Université de Bordeaux I,
33405 Talence, France.

Abstract : The aim of this study is to reveal the emergence of dislocations on different crystallographic faces of single crystals of naphthalene. Two sorts of experiments were carried out : chemical reaction with fuming sulfuric acid and "slow dissolution" in quasi saturated ethanol containing a specific impurity. With the aid of these two methods, the dislocation density can be evaluated on the (001), (010) and (201) faces of this type of crystal.

INTRODUCTION

Dans le cadre des études menées sur la mobilité à longue distance des molécules dans les cristaux moléculaires, nous nous intéressons aux défauts cristallins, lacunes et dislocations. En effet ces 2 types de défauts permettent la mobilité observée. Afin de confirmer les données relatives aux dislocations, issues des expériences de diffusion, nous avons décidé d'utiliser la méthode des figures d'attaque pour déterminer, indépendamment, la densité de dislocations présentes dans nos monocristaux.

On ne trouve dans la littérature relative aux méthodes d'attaque sur les cristaux de type naphthalène (ou anthracène) que des méthodes efficaces sur le plan de clivage - famille (001) - de ces cristaux^{1,2,3}. Dans le but d'obtenir des informations relatives à plusieurs directions cristallographiques, nous avons essayé d'autres

réactifs et une autre méthode que l'attaque chimique, la dissolution.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Dans tous les cas, le cristal clivé ou taillé en forme de plaquettes de 1 à 2 mm d'épaisseur et de 5 à 10 mm de coté est plongé dans le réactif (15 s à 1 mn) ou le solvant (10 à 15 mn). Il est ensuite rincé et séché. L'observation de la face étudiée se fait sous un microscope optique. On dit que la méthode est efficace lorsque des piqûres de taille de l'ordre du μm sont observées sur une surface cristalline pas ou très peu attaquée. Des expériences destinées à montrer que les piqûres correspondaient à des émergences de défauts linéaires ont également été menées⁴.

RESULTAT DES ATTAQUES CHIMIQUES.

- Acide sulfurique fumant : c'est cet agent qui donne les piqûres les mieux caractérisées géométriquement. Nous avons pu montrer que 3 types distincts de piqûres pouvaient être distingués (voir Figure 1) à partir de l'inclinaison de la piqûre repérée par rapport à la normale à la surface⁴. Ce réactif ne donne effectivement des piqûres que sur la face (001). Les autres plans testés - (010) et (20 $\bar{1}$) - étant attaqués sur toute leur surface. Signalons que la réaction est une sulfonation et que le produit de la réaction est l'acide naphtalène sulfonique.

- Acide nitrique (en présence d'acide sulfurique). On obtient par nitration du naphtalène, également des piqûres sur la seule face (001). Les piqûres sont moins bien définies que dans le cas de celles obtenues avec l' H_2SO_4 .

- Permanganate de potassium, bichromate de potassium.
Avec ces 2 réactifs on observe des piqûres, sensiblement circulaires, toujours sur la face (001).

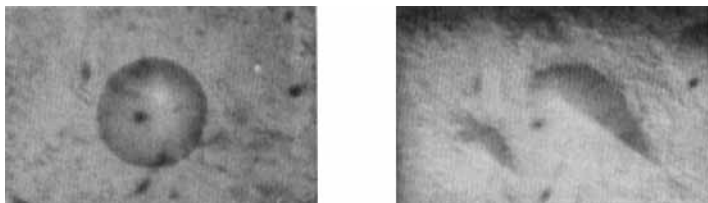


FIGURE 1. 2 types de piqûres obtenues sur la face (001) du naphthalène par attaque de 20s, dans l'acide sulfurique fumant. La dimension des piqûres est d'environ 5 μm . Le plan de symétrie apparent est perpendiculaire à la direction $[010]$.

DISSOLUTION RALENTIE

Il est connu depuis longtemps^{5,6} que l'on a plus de chance d'obtenir des piqûres d'attaque si celle-ci se fait en présence d'un inhibiteur de croissance cristalline, et donc de dissolution. Plusieurs mécanismes peuvent être invoqués pour expliquer son rôle⁶. Le choix d'inhibiteurs a été guidé par la ressemblance moléculaire avec le naphthalène. Les impuretés "sur mesure"^{7,8} que nous avons choisies ont un double cycle naphthalénique plus un 3ème cycle ou un substituant.

Dans tous les cas, la plaquette cristalline est trempée dans une solution quasi saturée de naphthalène dans l'éthanol contenant, à l'état de traces, l'additif. Nous

avons essayé comme additifs, l'anthracène, le phénanthrène, l'acide 2 naphthalène sulfonique et 4 dérivés halogénés en β du naphthalène : les dérivés fluorés, chlorés, bromés et iodés.

- Anthracène et phénanthrène. Des piqûres ovales, assez arrondies sont obtenues sur la face (001) et elle seule.

- Acide naphthalène 2 sulfonique. Toujours sur la seule face (001), sont obtenues des piqûres. Cette fois-ci, elles sont de forme bien définies. Ces formes sont pratiquement identiques à celles obtenues par attaque avec l'acide sulfurique. Ceci amène à penser que l'acide naphthalène sulfonique étant le produit de la réaction jouait, dans l'attaque chimique, le rôle d'inhibiteur.

- Dérivés halogénés en β . Dans les 4 cas étudiés, nous avons pu obtenir des piqûres sur les trois faces étudiées. Le dérivé fluoré donne des piqûres qui disparaissent assez vite, mais les trois autres occasionnent des figures beaucoup plus stables, dont la "durée de vie" est limitée comme dans tous les cas par la sublimation du cristal. Les piqûres sont ovales (001) et (010) ou circulaires (faces $(20\bar{1})$). On ne peut pas tirer d'informations géométriques facilement à partir de ces piqûres pour deux raisons : la première est liée à la complexité du phénomène de formation d'une piqûre en présence d'un inhibiteur dont on ne sait pas sur quelles facettes il est actif. La deuxième tient à la relativement mauvaise définition des faces qui ne sont pas la face de clivage; obtenues par taille, elles peuvent s'écarter de quelques degrés des plans cristallins (010) ou $(20\bar{1})$. Les figures sont alors déformées par rapport à ce que donnerait le vrai plan cristallin⁹. Cependant, la méthode décrite ainsi autorise

les comptages de piqûres et permet d'estimer la densité de dislocations émergeant sur ces 2 faces. Ainsi nous avons pu montrer que dans nos échantillons la densité d'émergence était systématiquement plus faible dans ces derniers plans que dans le plan de clivage. Ce qui est un résultat surprenant, si l'on se réfère à l'étude des systèmes de glissement menée sur l'anthracène qui est très semblable au naphthalène de ce point de vue³.

CONCLUSION

Le travail évoqué ici se poursuit dans deux directions : Nous cherchons à comprendre la formation des piqûres sur les faces (010) et (20 $\bar{1}$) en essayant de répondre à la question : pourquoi les dérivés halogénés permettent-ils l'observation de piqûres alors que l'acide naphthalène sulfonique ou l'anthracène ne le permettent pas. L'autre question traitée actuellement est celle de la forme initiale des piqûres en liaison avec les caractéristiques des dislocations qui leur ont donné naissance.

REFERENCES

1. N.T. Corke, A.A. Kawada and J.N. Sherwood, Nature, **7**, 62 (1967).
2. J.M. Thomas and J.O. Williams, Trans Faraday Soc, **63** 1922 (1967).
3. P.M. Robinson and H.G. Scott, Mol.Cryst.Liq.Cryst., **11**, 13 (1970).
4. L. Bonpant et A. Loumaïd, à paraître.
5. J.J. Gilman, W.G. Johnston and G.W. Sears, J.Appl.Phys. **29**, 5, 747 (1958).
6. G.W. Sears, J.Chem.Phys., **32**, 5, 1317 (1960).
7. Z. Berkovitch-Yellin, J.Van Mil, L. Addadi, M. Idelson

- M. Lahav and L. Leiserowitz, J.Am.Chem.Soc., 107,3111, (1985).
8. L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, J. Van Mil, L.J.W. Shimon, M. Lahav and L. Leiserowitz, Angew. Chem.Int.Ed.Engl., 24, 466, (1985).
9. G. Friedel, Leçons de Cristallographie (Berger-Levrault Paris, 1926) p.295.