

Cristallographie — La photographie argentique

Antoine Éloi (antoine.eloi@ens.fr)

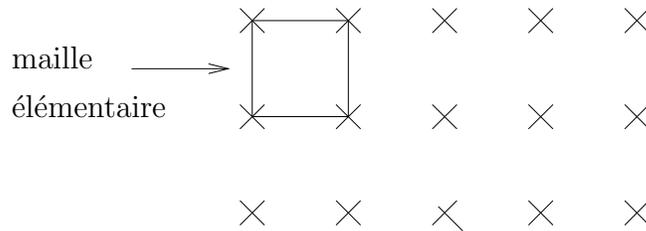
On distingue trois grandes phases pour les molécules ou atomes chimiques : les phases gazeuses, liquides et solides. On s'intéresse ici à la phase solide. Un solide peut exister sous plusieurs formes. Une forme amorphe, où tous les atomes ou molécules sont arrangés de façon aléatoire, et, à l'extrême limite, une phase cristalline parfaitement arrangée. La réalité chimique se trouve le plus souvent entre les deux.

I. L'ÉTAT CRISTALLIN

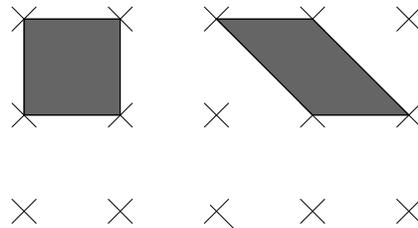
1. Notion de cristal parfait

Un cristal parfait est un arrangement triplement périodique (dans les trois directions de l'espace). Le cristal est décrit par la translation du plus petit volume possible appelé maille élémentaire.

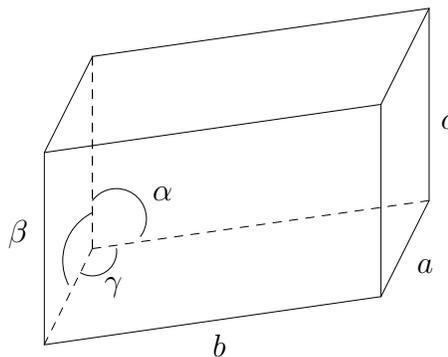
Exemple en 2D :



N.B : On peut imaginer plusieurs mailles élémentaires pour un même cristal :



On a représenté ici plusieurs mailles élémentaires pour le cristal 2D ci-dessus. On nomme réseau l'ensemble des emplacements possibles pour les motifs (atomes, ions ou molécules). C'est l'ensemble des noeuds. En toute généralité, on caractérise une maille élémentaire par six grandeurs :



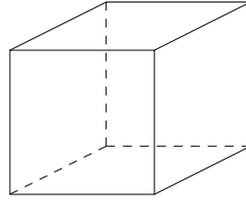
Le réseau cristallin est défini par l'ensemble $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$.

Chimiquement, et pour respecter la triple périodicité, seuls sept systèmes cristallins sont possibles (fixant les valeurs possibles ou interdites des six paramètres introduits précédemment). Par exemple,

Système cubique

$$a = b = c$$

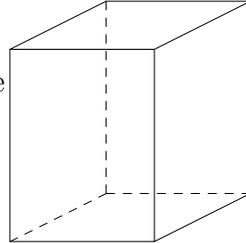
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Système quadratique

$$a = b \neq c$$

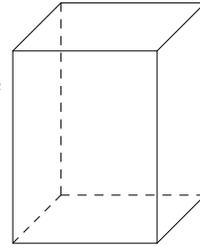
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Système orthorhombique

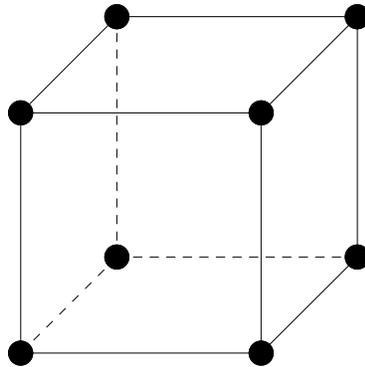
$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

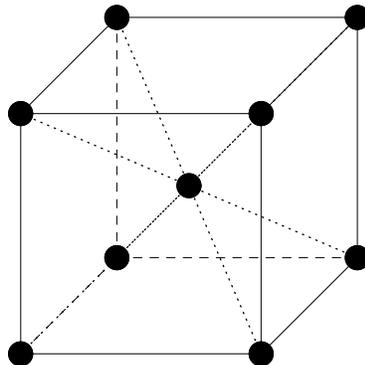


Ces sept systèmes cristallins ne sont pas toujours faciles à utiliser. On utilise les quatorze réseaux de Bravais, plus commodes. Par exemple,

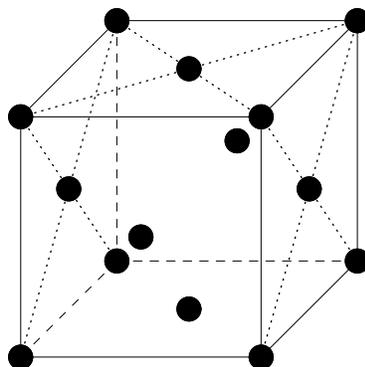
Réseau cubique simple :



Réseau cubique centré :



Réseau cubique à faces centrées :



Dans un système cristallin, les motifs sont disposés sur les huit sommets de la maille élémentaire, ce qui n'est pas forcément le cas dans un réseau de Bravais (où les motifs peuvent être placés ailleurs).

2. Classification des cristaux

On classe les cristaux (parfaits !) selon la nature chimique des liaisons entre les motifs. On peut ainsi dresser le tableau suivant :

Classe du cristal	Motif	Intéraction
moléculaire	molécule	liaison faible
covalent	atome	liaison covalente
ionique	ion	électrostatique
métallique	atome métallique	liaison métallique

La suite de l'exposé se concentrera sur les cristaux ioniques.

II. LES SOLIDES IONIQUES

Ce sont des cristaux dont les motifs sont des ions, maintenus principalement par interaction électrostatique. On considérera dans toute la suite que les ions sont des sphères dures incompressibles.

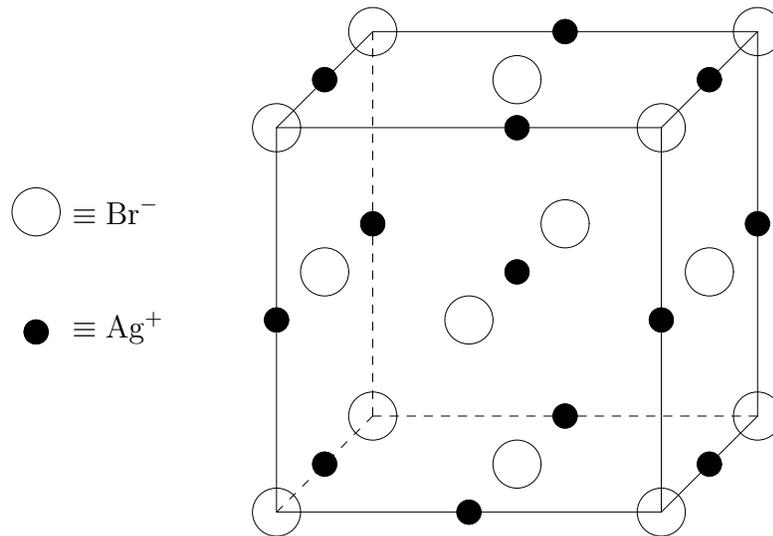
1. Structure du bromure d'argent AgBr

Tout d'abord, une définition : on appelle coordinence d'un motif le nombre maximal de voisin à une distance fixée. On la nomme aussi nombre de plus proches voisins. Dans le cristal de AgBr, bromure d'argent, les motifs sont deux ions : Ag^+ et Br^- . Pour respecter l'électronéutralité du cristal, on doit avoir le même nombre d'anions et de cations.

On décrit une maille du cristal ainsi :

- les anions Br^- occupent les noeuds d'une structure fcc.
- les cations Ag^+ sont au milieu des arêtes et au centre de la maille.

On a ainsi :



On remarque que Br^- et Ag^+ sont tous deux en coordination 6. AgBr est un cristal ionique de type coordination 6 - 6.

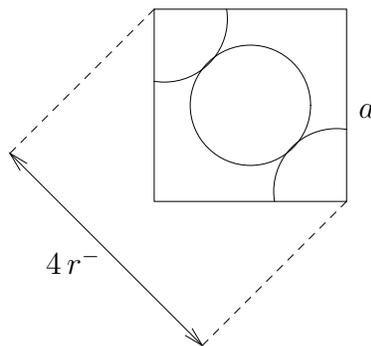
2. Stabilité de la structure AgBr

Il faut garder à l'esprit que la structure est la plus compacte possible. Or on donne les rayons des sphères dures de chacun des deux ions (rayons ioniques) :

- $r(\text{Ag}^+) = 126 \text{ pm}$
- $r(\text{Br}^-) = 195 \text{ pm}$

Ce sont les anions qui se touchent dans la structure. Les cations sont dans des sites interstitiels, « là où il y a de la place ». Or les sphères sont dures et impénétrables. Les rayons cationiques et anioniques doivent donc satisfaire des conditions limites de stabilité.

- **tangence limite** : les anions à la limite peuvent se toucher. Soit a le paramètre de maille. Alors les anions se touchent le long d'une diagonale d'une face du cube :



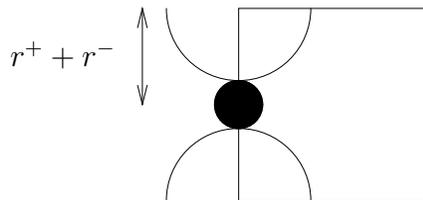
Puisque les anions ne peuvent pas se pénétrer, on obtient l'inégalité :

$$a\sqrt{2} \geq 4r^-$$

De plus, deux anions se repoussent, d'où cette tangence limite.

- **Tangence permise** : elle se fait entre ions de signes opposés. Ici, les anions et cations se touchent, et ce le long d'une arête du cube. On doit donc avoir :

$$r^+ + r^- = \frac{a}{2}$$



- **La limite de stabilité** de la structure AgBr admet pour conditions :

$$\begin{cases} r^- \leq \frac{a\sqrt{2}}{4} \\ r^+ + r^- = \frac{a}{2} \end{cases}$$

d'où

$$\boxed{\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1}$$

Application numérique : $\frac{r^+}{r^-} = 0,65 \geq 0,41$

3. Étude énergétique

On va montrer ici que les interactions électrostatiques sont stabilisantes. On considère le cation au centre de la maille. Il possède :

- 6 voisins Br^- à la distance $\frac{a}{2} = r_0$, r_0 distance d'équilibre entre Ag^+ et Br^- .
- 12 voisins Ag^+ à la distance $r_0\sqrt{2}$.
- 8 voisins Br^- à la distance $r_0\sqrt{3}$.
- etc

Or il faut admettre que l'énergie électrostatique du cation de charge q' en interaction avec un ion de charge q à la distance d vaut :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{qq'}{d}$$

Ici, le cristal est infini. L'énergie électrostatique totale est sommée sur l'ensemble des motifs du cristal :

$$W_E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[6 \times \frac{-e}{r_0} + 12 \times \frac{+e}{r_0\sqrt{2}} + 8 \times \frac{-e}{r_0\sqrt{3}} + \dots \right] \times e$$

$$W_E = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \times \left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right]$$

Le deuxième facteur du produit est une somme infinie qui converge vers un nombre réel A , appelé constante de Madelung.

Pour AgBr, $A = 1,748$

A ne dépend que de la géométrie du système, et pas de la nature des motifs.

Pour un atome, $W_E = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$

Pour une mole, $E_{el} = -\frac{\mathcal{N}_A Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$

$E_{el} < 0$, c'est donc bien stabilisant.

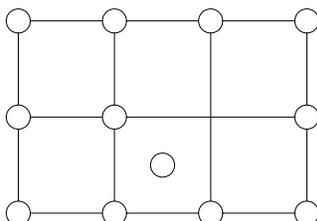
L'interaction électrostatique est attractive. Cependant, tous les motifs ne sont pas rassemblés au même point ! C'est donc qu'il existe un terme répulsif. Toutefois, l'interaction attractive reste la plus forte.

III. LE CRISTAL RÉEL

Le cristal réel possède des défauts : ponctuels, linéaires, à 2D ou 3D, et sont pourtant pour la plupart nécessaires à la stabilité du cristal. Nous allons juste nous intéresser aux défauts ponctuels, c'est-à-dire les défauts impliquant une mauvaise position locale des motifs.

1. Défauts de Frenkel

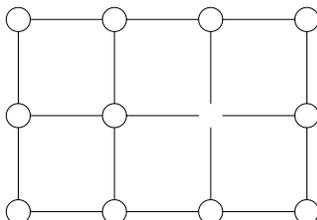
Un motif a quitté sa place normale dans le réseau et se place en site interstitiel.
Exemple en 2D :



Ces défauts sont fréquents dans les matériaux ioniques. Pour AgBr à 420°C, il y a 2.10^{22} motifs mal placés par mole.

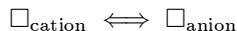
2. Défauts de Schottky

Il manque un motif sur le réseau. C'est une lacune notée \square .
Exemple en 2D :



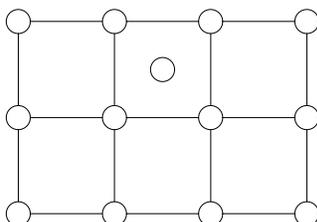
Fréquent dans les cristaux ioniques et métalliques. Pour Cu à température ambiante, il y a 2.10^{17} lacunes par mole.

Attention : pour les cristaux ioniques, il faut conserver l'électronéutralité du cristal :



3. Défauts anti-Schottky

Il y a un motif en trop sur le réseau, placé sur un site interstitiel.
Exemple en 2D :

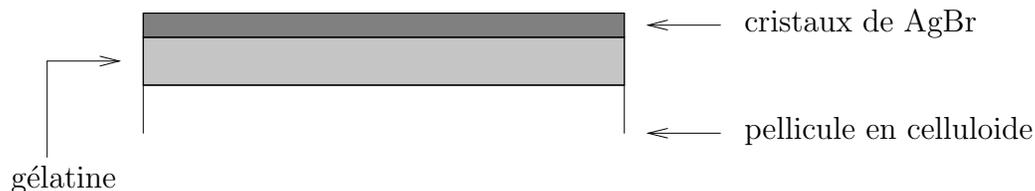


Attention : pour les cristaux ioniques, il faut conserver l'électronéutralité du cristal.

IV. APPLICATION À LA PHOTOGRAPHIE ARGENTIQUE

1. Description de la pellicule

Dans ce type de photographie, la pellicule est composée comme ci-dessous :



Sur une pellicule de cellulose (une sorte de plastique), est déposée une couche de gélatine. Des cristaux de AgBr sont piégés à la surface de la gélatine.

2. Principe de l'exposition

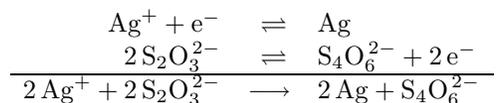
Quand on éclaire la pellicule, on transmet aux cristaux d'AgBr une certaine énergie, liée à l'intensité de l'exposition : on réduit alors les cations Ag^+ et on oxyde les anions Br^- :



On obtient une image latente : à la surface de la gélatine, on a toujours des cristaux intacts d'AgBr, et des cristaux activés (contenant Ag et Br), éparses.

3. La révélation

La révélation consiste à poursuivre la réduction des cations Ag^+ commencée à l'exposition. En présence de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, il se produit :



A priori, tous les cristaux devraient réagir. Seulement ils réagissent d'autant plus vite qu'ils ont été activés : les cristaux très exposés à la lumière réagiront très vite. En contrôlant la durée de révélation, on contrôle le contraste. C'est ainsi qu'on obtient le négatif. Il ne reste plus qu'à tirer la photographie.