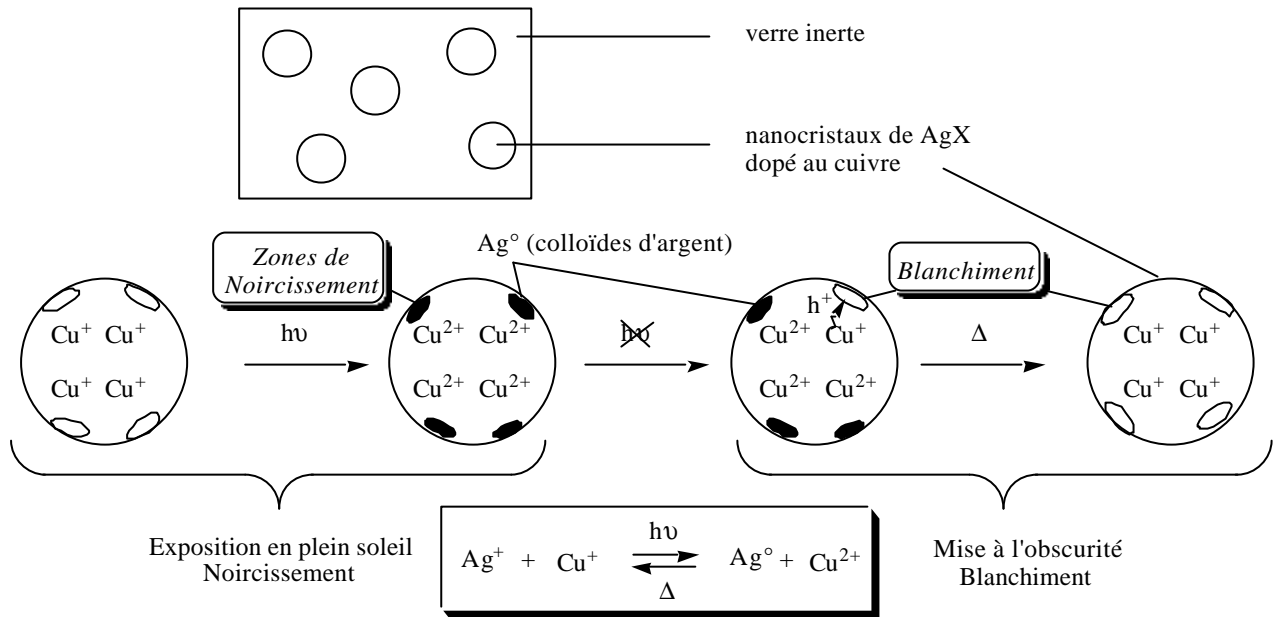


### Problème XIV-1 de Cristallographie : Etude du photochromisme

Les verres photochromes à base d'halogénures d'argent ont une importance économique reconnue dans le domaine de l'optique. Ces matériaux sont constitués d'une phase vitreuse inerte dans laquelle ont été précipitées des microparticules photosensibles d'halogénures d'argent dopés avec des ions  $\text{Cu}^+$  (cf Schéma 1).



**Schéma 1** : Représentation schématique d'un verre photochrome

Leur propriété originale est de se colorer (*noircissement*) sous l'effet d'une excitation lumineuse, puis de se décolorer lorsque l'irradiation cesse (*blanchiment*), en un temps plus ou moins long, sous l'effet de l'agitation thermique ambiante. Le noircissement est dû à la formation de colloïdes d'argent (assemblage d'atomes d'argent) en surface des particules d'halogénures.

On se propose ici d'étudier les processus mis en jeu dans les verres photochromes. Dans tout le problème, on négligera la dilution, et la température est fixée, sauf indication, à 300 K.

#### I - Le cristal parfait d'halogénure d'argent

**I - 1** Le chlorure d'argent,  $\text{AgCl}$ , présente une structure de type  $\text{NaCl}$  jusqu'à sa température de fusion.

**I - 1a)** Quels sont les ions constitutifs du réseau-hôte du chlorure d'argent ? Préciser leur mode d'empilement ?

**I - 1b)** Quels sites de ce réseau occupent alors les autres ions ?

**I - 1c)** Déterminer le nombre de motifs  $\text{AgCl}$  par maille.

**I - 2** Représenter en perspective la maille élémentaire de paramètre  $a$  du chlorure d'argent.

**I - 3** Rayon ionique de  $\text{Ag}^+$

**I - 3a)** Exprimer la valeur maximale géométriquement possible du rayon  $r^{\text{max}}_{\text{Ag}^+}$  de l'ion  $\text{Ag}^+$  dans le réseau  $\text{AgCl}$  en fonction du paramètre de maille  $a$  et du rayon des ions  $\text{Cl}^-$ .

**I - 3b)** Expérimentalement, on trouve que le paramètre de maille de  $\text{AgCl}$  vaut :

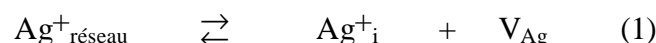
$a_{\text{AgCl}} = 0,555 \text{ nm}$ . En déduire la valeur de  $r^{\text{max}}_{\text{Ag}^+}$  dans les cristaux de  $\text{AgCl}$ .

**I - 3c)** Que peut-on en conclure quant au caractère de la liaison  $\text{Ag-Cl}$  dans ce cristal ?

## II - Le cristal réel d'halogénure d'argent

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux *nanoparticules cristallines de  $\text{AgCl}$  précipitées* au sein des verres photochromes. Ces nanocristaux de  $\text{AgCl}$  ne sont pas parfaits et il existe différents types de défauts :

- des défauts *intrinsèques*, dus à un désordre thermodynamique, correspondant à la migration des ions  $\text{Ag}^+$  des sites occupés de façon idéale dans le réseau-hôte,  $\text{Ag}^+_{\text{réseau}}$ , vers des sites interstitiels,  $\text{Ag}^+_i$ .
- Cette migration s'accompagne de l'apparition de lacunes,  $V_{\text{Ag}}$ , les couples  $(\text{Ag}^+_i, V_{\text{Ag}})$  portent le nom de paires de Frenkel. Ce phénomène est décrit par l'équilibre (1) :



- des défauts *extrinsèques*, dus à la présence d'impuretés ou d'un agent dopant (par exemple les ions du cuivre) en position interstitielle ou en position de substitution dans le réseau  $\text{AgCl}$ .

**II - 1** Etude des défauts.

**II - 1a)** Quels sont les sites interstitiels possibles dans le réseau  $\text{AgCl}$  ? Préciser leur coordinence.

**II - 1b)** Représenter en perspective la position de ces sites dans un cube d'arête  $a/2$ .

**II - 2** Déterminer le nombre  $N_i$  de ces sites interstitiels en fonction du nombre de sites cationiques  $N_C$  par nanocristal.

**II - 3** Dans la suite, on considérera que l'activité des ions  $\text{Ag}^+$  en position interstitielle et celle des lacunes sont assimilables à leur fraction molaire.

**II - 3a)** Etablir, lorsque l'équilibre (1) est atteint, l'expression donnant le nombre de paires de Frenkel,  $n_F$ , au sein des nanocristaux en fonction des grandeurs thermodynamiques.

**II - 3b)** Calculer numériquement le nombre de paires de Frenkel dans le cas du photochromisme et de la photographie. Commenter les deux valeurs obtenues.

**II - 4** La formation des colloïdes d'argent s'effectue à partir des ions  $\text{Ag}^+$  qui migrent vers la surface du réseau, à travers les sites interstitiels selon une direction  $[111]$ , c'est-à-dire suivant la diagonale de la maille cubique élémentaire. Au cours de ce déplacement concerté, un ion  $\text{Ag}^+_i$  se dirige vers un site cationique du réseau initialement occupé et chasse l'ion  $\text{Ag}^+_{\text{réseau}}$  qui s'y trouve vers un autre site interstitiel selon la même direction. Ce mécanisme est appelé "*mécanisme interstitiel colinéaire*".

**II - 4a)** Représenter le déplacement d'un ion  $\text{Ag}^+$  en position interstitielle selon le mécanisme colinéaire.

**II - 4b)** Représenter dans un plan judicieusement choisi, la projection de l'orifice laissé libre par les ions  $\text{Cl}^-$  supposés indéformables, et permettant le passage de  $\text{Ag}^+$

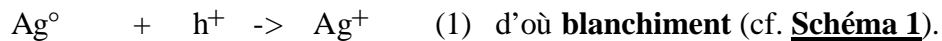
**II - 4c)** La taille de cet orifice (de l'ordre de 0,047 nm) est nettement inférieure au rayon ionique de  $\text{Ag}^+$ . Des propriétés physiques des ions, quelle est celle qui permet d'expliquer le mieux la migration effective des ions  $\text{Ag}^+$  ?

### III- Etude cinétique du blanchiment.

Le processus de noircissement et de blanchiment fait intervenir les ions du cuivre, *présents uniquement en simple substitution d'ions*  $\text{Ag}^+_{\text{réseau}}$  : c'est-à-dire  $\text{Cu}^+$  introduits comme dopants, ainsi que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  photoinduits qui en résultent.

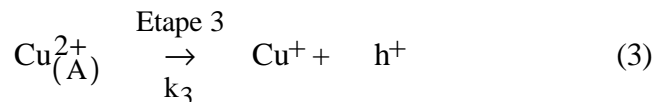
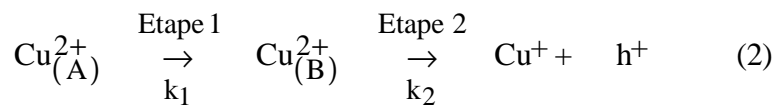
Lorsque le verre photochrome est exposé à une irradiation lumineuse, le cuivre se trouve entièrement sous la forme de  $[Cu^{2+}, V_{Ag}]$ , donc associé à des lacunes d'argent  $V_{Ag}$  qui assurent l'électroneutralité du cristal.

En revanche, lorsque l'exposition à l'irradiation cesse,  $[Cu^{2+}, V_{Ag}]$  revient à l'état de  $Cu^+$ , ce qui crée un défaut de charge négative, noté  $h^+$ . Ce défaut de charge migre alors vers les colloïdes d'argent  $Ag^0$  qui redonnent finalement  $Ag^+$  selon la réaction :



Par une méthode physique appropriée, il a été possible de mettre en évidence deux types d'ions  $[Cu^{2+}, V_{Ag}]$ , notés  $[Cu_{(A)}^{2+}, V_{Ag}]$  et  $[Cu_{(B)}^{2+}, V_{Ag}]$  ou plus simplement  $Cu_{(A)}^{2+}$  et  $Cu_{(B)}^{2+}$ , et de remonter également à leurs concentrations.

Le mécanisme est le suivant :



où  $k_j$  désigne les constantes cinétiques,  $E_{aj}$  les énergies d'activation des étapes associées ( $j = 1$  à  $3$ ).

**III-1** Etablir, *sans le résoudre*, le système d'équations différentielles portant sur l'évolution des concentrations en  $Cu_{(A)}^{2+}$ ,  $Cu_{(B)}^{2+}$  et  $Cu^+$  en fonction de  $k_j$  [cf. Eq. (3) et Eq.(4)].

**III-2** La résolution de ce système conduit à l'expression suivante de la concentration totale des ions  $Cu^{2+}$  en fonction du temps (où  $D_1$  et  $D_2$  sont deux constantes et  $\alpha_1 = k_1 + k_3$  et  $\alpha_2 = k_2$ ):

$$[Cu^{2+}]_{total} = D_1 \cdot \exp(-\alpha_1 \cdot t) + D_2 \cdot \exp(-\alpha_2 \cdot t)$$

L'affinement des courbes expérimentales a permis d'obtenir  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  à différentes températures. Les représentations de  $\ln \alpha_1$  et  $\ln \alpha_2$  en fonction de  $1/T$  sont des droites de pentes égales respectivement à  $-5.10^3$  et  $-4.10^3$ . On admettra que  $E_{a1}$  est peu différente de  $E_{a3}$  [cf. Eq. (3) et Eq.(4)].

**III-2a** Déterminer les valeurs numériques des énergies d'activation  $E_{a1}$  et  $E_{a3}$ .

**III-2b** En comparant ces valeurs à l'énergie d'activation associée à la migration des défauts de charges négatives  $h^+$  et à celle associée à la migration des ions  $Ag^+_i$ , laquelle des deux propositions suivantes semble la plus réaliste ? Justifier.

**A-** le mécanisme de blanchiment est fortement gouverné par la migration de  $Ag^+_i$ .

**B-** le mécanisme de blanchiment est fortement gouverné par la migration des défauts de charge  $h^+$  migrant par saut de lacunes  $V_{Ag}$  ou autrement dit par saut d'ions argent de positions cationiques idéales en positions cationiques idéales adjacentes à travers une lacune d'argent (cf. **Figure 6, feuille annexe**).

**III - 3** Les ions  $Cu_{(A)}^{2+}$  sont associés à des lacunes d'argent situées dans une direction  $[110]$ , c'est-à-dire selon une diagonale d'une face de la maille cubique élémentaire, tandis que les ions  $Cu_{(B)}^{2+}$  sont associés à des lacunes d'argent dans une direction  $[010]$ , c'est-à-dire selon une direction perpendiculaire à l'une des faces de la maille cubique élémentaire. Sur la **Figure 4a** est représentée la structure dans laquelle on trouve les ions  $Cu_{(A)}^{2+}$  (**feuille annexe**).

Compléter la **Figures 4b** se rapportant aux ions  $Cu_{(B)}^{2+}$  (**feuille annexe**).

**III-4** On étudie dans cette question l'allure des orbitales  $d$  des ions  $Cu^{2+}$ .

**III-4a** Quel serait le diagramme énergétique des orbitales  $d$  du cuivre, en position de substitution dans le cristal, dans des sites parfaitement octaédriques ?

**III-4b** En raison de la présence des lacunes  $V_{Ag}$ , la symétrie des sites n'est pas parfaitement octaédrique. Il en résulte un éclatement énergétique des niveaux des orbitales  $d$  du cuivre (cf **Figure 5, feuille annexe**).

Les orbitales les plus hautes occupées de  $Cu^{2+}_{(A)}$  et de  $Cu^{2+}_{(B)}$  sont respectivement de la forme :

$$\Psi_0(A) = 0,95 d_{z^2} - 0,29 d_{x^2-y^2} ; \Psi_0(B) = -0,02 d_{z^2} + 0,99 d_{x^2-y^2}$$

avec dans tous les deux cas, l'axe  $z$  qui pointe dans la direction dans la lacune

Donner la structure électronique fondamentale des ions  $Cu^{2+}_{(A)}$  et  $Cu^{2+}_{(B)}$ .

**III-5** Une étude cinétique plus approfondie a permis de montrer que ce sont principalement les défauts de charge  $h^+$  provenant des ions  $Cu^{2+}_{(A)}$  [cf. Eq. (4)] qui sont responsables du blanchiment.

On cherche ici à montrer par une étude orbitale simplifiée que les défauts de charge  $h^+$  provenant des ions  $Cu^{2+}_{(A)}$  sont effectivement mobiles. Dans la suite, on ne considère que les interactions entre orbitales frontières et on suppose que les orbitales de valence des ions chlorure sont profondes en énergie (ce qui conduit à négliger leurs interactions avec celles des autres ions).

Les diagrammes orbitales avant et après le saut de la lacune ont été établis sur les **Figures 6a et 6b (feuille annexe)**, dans le cas des ions  $Cu^{2+}_{(A)}$ .

**III-5a** Indiquer l'occupation électronique des orbitales moléculaires avant et après le saut de la lacune  $V_{Ag}$  sur les **Figures 6a et 6b (feuille annexe)**.

Justifier brièvement le résultat en rappelant la configuration électronique des ions.

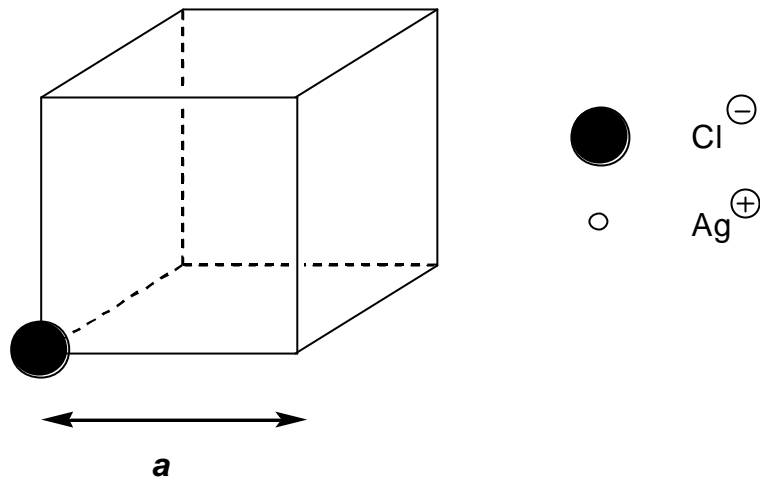
**III-5b** Sur quel ion (cuivre ou argent) se trouve localisé essentiellement le défaut de charge négative  $h^+$  avant et après migration de la lacune ?

[On considérera que  $h^+$  se situe sur l'orbitale atomique ou moléculaire remplie à 1 électron].

**III-6c** Donner l'équation-bilan correspondant au saut de la lacune. Comment expliquer la grande mobilité des défauts de charges générés par les ions  $Cu^{2+}_{(A)}$  ?

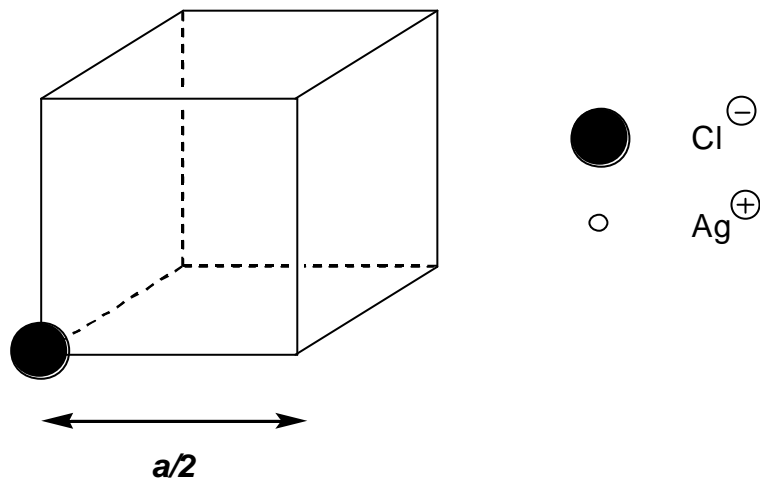
*Feuille Annexe*

I-2



**Figure 1 : maille élémentaire de AgCl**  
(à compléter)

II-1b)



**Figure 2 : position des sites interstitiels**  
(à compléter)

II-4a) Dans un but de simplification, seuls seront représentés les ions chlorures (tous sont fixes) ainsi que l'ion argent  $\text{Ag}^+$  qui migre.