Essai de contrôle expérimental de l'hypothèse de J.W. Mitchell sur la formation de l'image latente photographique

Autor(en): **Perakis, Nicolas**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **26 (1953)**

Heft III-IV

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-112412

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Essai de contrôle expérimental de l'hypothèse de J. W. Mitchell sur la formation de l'image latente photographique

par **Nicolas Perakis**
Institut de Physique de l'Université de Strasbourg.

(4 IV 1953)

I. Introduction.

STASIW et TELTOW[1]) ont fait une étude photochimique détaillée de cristaux d'halogénures d'argent contenant des traces, quelques dix-millièmes, de sulfure d'argent en solution solide, qu'ils ont obtenus à haute température, vers 400° C. Sur les résultats de cette étude, MITCHELL[2]) a édifié sa théorie de la formation de l'image latente photographique, qui diffère sensiblement de celle de GURNEY et MOTT[3]), généralement admise. Il est possible toutefois de soumettre la théorie de MITCHELL à l'épreuve de l'expérience, le processus d'incorporation du sulfure dans l'halogénure d'argent proposé par MITCHELL comportant un effet paramagnétique. Ce contrôle expérimental constitue l'objet de ce travail; il consiste en une étude thermomagnétique du bromure et du sulfure d'argent en contact.

La diffusion d'ions soufre dans un cristal de bromure d'argent peut se faire à la faveur de défauts existant dans le cristal en équilibre thermique à haute température, suivant un mécanisme différant avec la nature des défauts qui y prédominent à cette température. Il y a des raisons d'admettre que les défauts prédominant dans le bromure d'argent, à haute température du moins, sont du type SCHOTTKY, consistant en vacances d'anions et de cations en nombre égal. Cependant, l'énergie de formation des défauts SCHOTTKY serait légèrement supérieure à celle des défauts FRENKEL[4]), ions d'argent interstitiels avec un nombre correspondant de vacances de ces ions.

Pour former un cristal mixte de bromure et de sulfure d'argent, deux ions Br^- doivent être éliminés pour chaque ion S^{--} incorporé dans AgBr, de sorte que dans le cristal il doit y avoir au moins autant de vacances Br^- qu'il y a d'ions S^{--}. MITCHELL admet que la vacance Br^- supplémentaire est occupée par un électron. Cela revient à substituer à l'ion divalent S^{--} un ion monovalent S^- et

un centre F, indépendant l'un de l'autre dans le réseau, selon MITCHELL. Cette substitution, élément fondamental de la théorie de la formation de l'image latente de Mitchell, comporte un effet paramagnétique, l'ion S^--centre F, qui remplace l'ion S^{--} diamagnétique, étant paramagnétique, théoriquement tout au moins.

Considérant l'ion monovalent S^-, indépendant du centre F, comme transitoire, il est possible de substituer au paramagnétisme supposé de cet ion le paramagnétisme expérimentalement établi de l'ion divalent Ag^{++}, sans rompre l'équilibre électrique du cristal muni de centres F, simplement en rétablissant l'ion soufre dans sa valence normale:

$$Ag^+ \quad \underbrace{S^- \text{ centre F}}_{\text{paramagnétique}} \quad \rightarrow \quad S^{--} \quad \underbrace{Ag^{++} \text{ centre F}}_{\text{paramagnétique}}$$

Des cas de valence induite ont été déjà signalés[5]) et si l'induction de valence envisagée ici peut soulever des objections, elle n'en a pas moins l'avantage de substituer à l'ion monovalent S^- l'ion divalent Ag^{++}, chimiquement et magnétiquement connu.

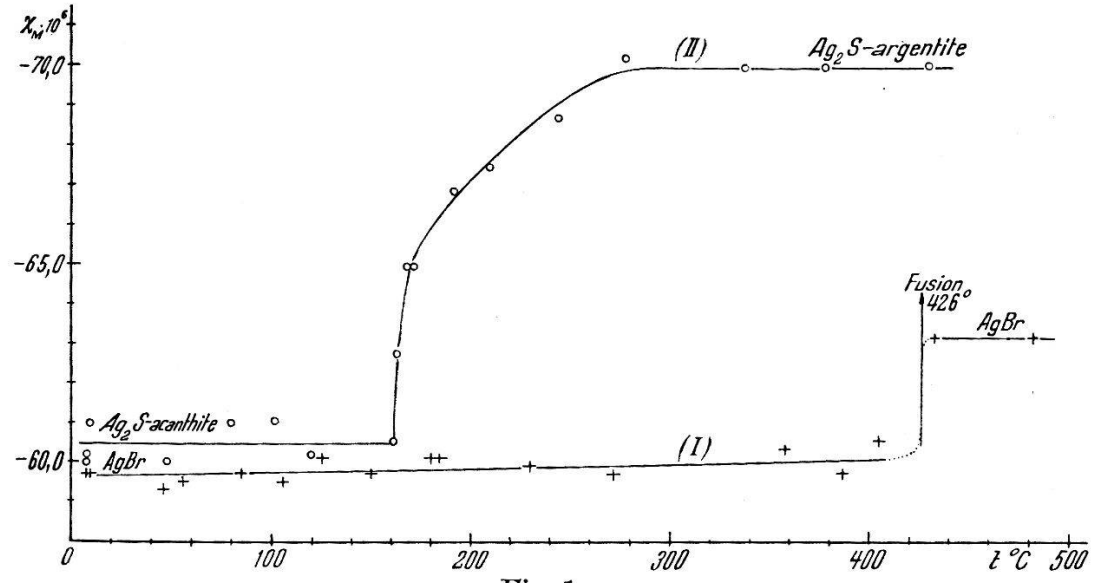

Fig. 1.

L'ion Ag^{++} a un paramagnétisme de WEISS[6]): $0{,}390 = \chi_A(T - \Theta)$, où Θ est négatif, assez faible pour être négligé ici. Son moment*), 177, et celui 1,73 ($^2S_{1/2}$) du centre F (un électron) donneraient pour la phase paramagnétique équivalente «Ag^{++} centre F» un moment de $2 \times 1{,}73$ magnétons de Bohr environ. L'effet magnétique résultant de l'hypothèse de MITCHELL serait donc considérable; il était intéressant d'essayer de le mettre en évidence.

*) Il augmente sensiblement (~ 2) lorsque l'ion Ag^{++} est très dilué magnétiquement[7]).

II. Etude thermomagnétique du système AgBr, Ag_2S.

Les monocristaux de bromure et de sulfure d'argent utilisés, fournis par JOHNSON et MATTHEY, de Londres, étaient de grande pureté commerciale (légère dépendance avec le champ). Les substances, manipulées pratiquement à l'abri de la lumière, étaient

Tableau I.

Température °C	AgBr = 187,80		Ag_2S = 247,83	
	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$
9,0	− 0,318	− 59,7	− 0,242	− 60,0
9,0			− 0,243	− 60,2
10,0			− 0,246	− 61,0
10,5	− 0,318	− 59,7		
46	− 0,316	− 59,3		
48			− 0,242	− 60,0
56	− 0,317	− 59,5		
80			− 0,246	− 61,0
85	− 0,318	− 59,7		
102			− 0,246	− 61,0
106	− 0,317	− 59,5		
120			− 0,243	− 60,2
125	− 0,320	− 60,1		
150	− 0,318	− 59,7		
161			− 0,244	− 60,5
163			− 0,253	− 62,7
168			− 0,262	− 64,9
171			− 0,262	− 64,9
180	− 0,320	− 60,1		
184	− 0,320	− 60,1		
192			− 0,269	− 66,8
210			− 0,272	− 67,4
230	− 0,319	− 59,9		
244			− 0,277	− 68,7
272	− 0,318	− 59,7		
278			− 0,283	− 70,1
338			− 0,282	− 69,9
357	− 0,321	− 60,3		
378			− 0,282	− 69,9
387	− 0,318	− 59,7		
405	− 0,322	− 60,5		
430			− 0,282	− 69,9
433	− 0,336	− 63,1		
482	− 0,336	− 63,1		

scellées dans des ampoules de quartz, dans le vide. Les susceptibilités étaient mesurées au moyen du pendule de translation, qui manque plutôt de sensibilité pour de telles recherches, et les températures à l'aide d'un couple étalonné magnétiquement.

A. *Bromure d'argent.*

Le bromure d'argent cristallise dans le système cubique, du type NaCl. Son diamagnétisme est pratiquement constant, $\chi = -0{,}319 \times 10^{-6}$, de la température ordinaire jusqu'au voisinage du point de fusion (426° C), où il augmente d'environ 5%: $\chi = -0{,}336 \times 10^{-6}$ à 433° C. La masse de AgBr utilisée pour les mesures était 0, 9135 g.

Les résultats de cette étude thermomagnétique, traduits graphiquement par la courbe (I) de la fig. 1, sont consignés dans le tableau I, où χ et χ_M représentent les diamagnétismes rapportés respectivement au gramme et à la molécule.

B. *Sulfure d'argent.*

La masse de Ag_2S mise en expérience était 0, 8670 g. Le diamagnétisme de ce sel, d'abord constant, $\chi = -0{,}244 \times 10^{-6}$, augmente brusquement vers 160° C et continue à croître jusqu'aux environs de 280° C, après quoi il redevient constant: $\chi = -0{,}282 \times 10^{-6}$. Ce changement brusque de susceptibilité correspond à un changement du réseau de Ag_2S, qui de rhombique (acanthite) devient cubique (argentite), du type Cu_2O. Selon les auteurs, la température de transition varie entre 170 et 250° C, ces deux températures indiquant probablement le début et la fin de la transformation, ainsi que le montre la courbe (II) de la fig. 1, qui traduit graphiquement les résultats consignés dans le tableau I.

De la température ordinaire à 161° C, les diamagnétismes moléculaires du sulfure et du bromure d'argent sont pratiquement les mêmes: -60×10^{-6}.

C. *Bromure et sulfure d'argent en contact.*

Trois ampoules ont été étudiées, correspondant aux expériences I, II et III du graphique (fig. 2) et du tableau II. Dans l'une des ampoules (expérience II) les substances étaient mélangées, dans les deux autres simplement superposées. Les masses de bromure et de sulfure d'argent différaient peu dans les trois expériences. Les symboles $\chi_{mes.}$ et $\chi_{calc.}$ du tableau II représentent respectivement le coefficient d'aimantation mesuré et celui obtenu additivement

Tableau II.

Temp. ° C	$\chi_{mes.} \times 10^6$			$\chi_{calc.} \times 10^6$	$\Delta\chi \times 10^6 = (\chi_{mes.} - \chi_{calc.}) \times 10^6$
	expér. I	expér. II	exper. III		
9,0		− 0,286		− 0,282	− 0,004
10,0			− 0,285	− 0,282	− 0,003
10,5	− 0,284			− 0,282	− 0,002
11,0			− 0,284	− 0,282	− 0,002
56	− 0,285			− 0,282	− 0,003
59		− 0,286		− 0,282	− 0,004
65			− 0,283	− 0,282	− 0,001
77		− 0,280		− 0,282	+ 0,002
90			− 0,284	− 0,282	− 0,002
102		− 0,278		− 0,282	+ 0,004
123		− 0,286		− 0,282	− 0,004
124			− 0,283	− 0,282	− 0,001
144		− 0,290		− 0,282	− 0,008
145			− 0,284	− 0,282	− 0,002
154			− 0,289	− 0,282	− 0,007
157		− 0,296		− 0,282	− 0,014
163			− 0,298	− 0,287	− 0,011
166		− 0,298		− 0,290	− 0,008
169		− 0,302		− 0,291	− 0,011
170			− 0,298	− 0,291	− 0,007
174			− 0,300	− 0,292	− 0,008
178		− 0,302		− 0,293	− 0,009
187			− 0,310	− 0,294	− 0,016
192			− 0,308	− 0,294	− 0,014
195		− 0,298		− 0,295	− 0,003
196	− 0,302			− 0,295	− 0,007
202			− 0,300	− 0,295	− 0,005
210			− 0,296	− 0,296	0,000
221			− 0,296	− 0,297	+ 0,001
233			− 0,293	− 0,298	+ 0,005
242			− 0,294	− 0,299	+ 0,005
263			− 0,292	− 0,300	+ 0,008
274			− 0,288	− 0,300	+ 0,012
277		− 0,290		− 0,300	+ 0,010
295			− 0,286	− 0,301	+ 0,015
314			− 0,279	− 0,301	+ 0,022
318		− 0,274		− 0,301	+ 0,027
328		− 0,265		− 0,301	+ 0,036
330	− 0,278		− 0,274	− 0,301	+ 0,025
345		− 0,277		− 0,301	+ 0,024
354			− 0,272	− 0,301	+ 0,029
360	− 0,276			− 0,301	+ 0,025
375	− 0,276			− 0,301	+ 0,025
378			− 0,274	− 0,301	+ 0,027
380		− 0,266		− 0,301	+ 0,035
386		− 0,274		− 0,301	+ 0,027
393	− 0,274			− 0,301	+ 0,027
410	− 0,290			− 0,301	+ 0,011
437			− 0,31	− 0,310	

à partir des courbes (I) et (II) de la fig. 1 et de la moyenne des masses de AgBr et de Ag_2S, respectivement 0,5960 g et 0,5796 g, utilisées dans chaque expérience. La variation de $\chi_{calc.}$ avec la température est représentée par la courbe (*C*), moyenne des trois courbes calculées, qui se confondent à la précision des mesures près.

L'examen du tableau II et du graphique correspondant montre que, vers 210° C, une phase paramagnétique apparaît dans le système, dont la densité atteint sa valeur maximum*) autour de 370° C. En réalité, l'effet de la diffusion est déjà apparent dans la région de transition, où le sens de variation de la susceptibilité est inversé. Cette région est marquée par une exaltation du diamagnétisme du système, très légèrement plus diamagnétique que la

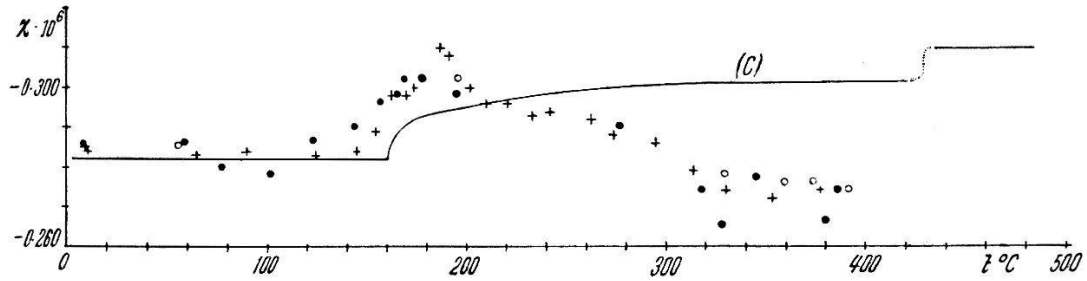

Fig. 2.

○ expérience I • expérience II + expérience III.

somme des constituants déjà aux plus basses températures. Si l'on faisait abstraction des valeurs isolées, $-0{,}310 \times 10^{-6}$ et $-0{,}308 \times 10^{-6}$, tout se passerait comme si, au contact de AgBr, le changement de réseau de Ag_2S était déjà achevé vers 180° C, puisque à cette température le système a le diamagnétisme ($-0{,}301 \times 10^{-6}$) de la somme des constituants à $\sim 280°$ C, température indiquant la fin de la transition (courbe (II), fig. 1).

Il semble qu'à partir de $\sim 400°$ C la densité de la phase paramagnétique induite diminue très rapidement pour s'annuler aux environs de la température de fusion (426° C) du bromure d'argent. Elle s'annulle aussi quand le système est ramené d'une température (inférieure à 400° C) où elle est maximum à la température ambiante. La destruction de la phase paramagnétique au-dessus de 400° C et aux basses températures pourrait s'expliquer par la formation de sulfure d'argent. Tout se passerait donc comme si, à 426° C et au-dessus, on avait du bromure d'argent fondu contenant en solution de très faibles quantités de sulfure d'argent, en contact avec de l'argentite. Cette même solution diluée de Ag_2S dans AgBr,

*) Plus élevée, semble-t-il, dans l'expérience II où les substances sont mélangées.

à l'état solide, serait en contact avec de l'acanthite quand le système est ramené à la température ambiante, sans qu'on puisse distinguer magnétiquement cet état du système de son état initial (système vierge de tout traitement thermique), les diamagnétismes moléculaires de Ag_2S et de AgBr se confondant pratiquement à basse température: -60×10^{-6}.

Toutefois, si la phase paramagnétique induite disparaît quand le système est ramené à la température ambiante, cette disparition ne semble pas être immédiate. C'est précisément à la suite d'indices répétés d'un magnétisme résiduel de quelque durée que j'ai dû finalement éliminer tous les résultats obtenus à basse température avec du matériel primitivement porté à haute température, où du soufre avait diffusé. Aussi seule l'expérience III est-elle complète, réalisée pratiquement par températures croissantes.

III. Densité de la phase paramagnétique en ions Ag^{++}.

Il est possible de calculer, pour une température donnée, la fraction d'ion-gramme Ag^{++} induite par molécule-gramme de bromure d'argent, si l'on considère que le coefficient d'aimantation de la phase paramagnétique équivalente «Ag^{++}, centre F» est $\sim 2\chi_{Ag^{++}}$ (le moment trouvé pour l'ion Ag^{++} se confondant pratiquement avec le moment 1,73 admis pour le centre F) et si l'on admet que, entre 300 et 400° C, l'ion Ag^{++} suit, comme aux basses températures, approximativement la loi de Curie:

$$\chi_{Ag^{++}} = \frac{C_A}{AT},$$

où $C_A = 0{,}390$ est la constante de Curie atomique de l'ion Ag^{++}, T la température absolue et $A = 107{,}88$ la masse atomique de l'argent.

La moitié de la différence $\Delta\chi = \chi_{mes.} - \chi_{calc.}$ étant due à l'ion Ag^{++}, on calculera la masse m d'argent divalent par gramme de «mélange» (AgBr + Ag_2S) en écrivant:

$$\frac{1}{2}\Delta_\chi = \left(\chi_{Ag^{++}} - \frac{1}{2}\chi_{Ag_2S}\right)m,$$

où $\chi_{Ag_2S} = -0{,}282 \times 10^{-6}$ est le diamagnétisme de l'argentite.

Un gramme du «mélange» mis en expérience contenant, en moyenne, 0,5070 g de AgBr, la fraction d'ion-gramme Ag^{++} induite par molécule-gramme de AgBr est:

$$M = \frac{m\,W}{0{,}507\,A},$$

où $W = 187{,}80$ est la masse moléculaire de AgBr, A étant la masse atomique de l'argent.

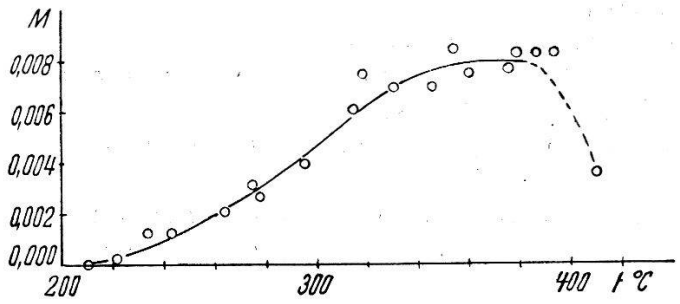

Fig. 3.

La variation de M avec la température est représentée par le graphique de la figure 3, qui traduit les résultats du tableau III, obtenus de la façon ci-dessus indiquée.

Tableau III.

Température ° C	M	Température ° C	M
210	0,0000	330	0,0069
221	0,0002	345	0,0069
233	0,0012	354	0,0084
242	0,0012	360	0,0074
263	0,0020	375	0,0076
274	0,0031	378	0,0082
277	0,0026	386	0,0082
295	0,0039	393	0,0082
314	0,0060	410	0,0035
318	0,0074		

IV. Conclusion.

Les résultats de ces mesures difficiles, notamment à haute température, semblent confirmer les idées de Mitchell sur la formation de l'image latente, bien que la phase paramagnétique «S^-, centre F», ou «Ag^{++}, centre F», disparaisse totalement, sinon immédiatement, quand le système est ramené à la température ordinaire.

Ces recherches ont été suggérées par les conférences, et les discussions qui en ont résulté, sur les processus électroniques dans les cristaux ioniques, faites à Strasbourg, en Juin 1951, par le Professeur J. W. Mitchell, que je suis heureux de remercier ici, de même que le Professeur S. Nikitine.

Bibliographie.

[1]) O. Stasiw et J. Teltow, Ann. d. Physik **40,** 181 (1941) et **1,** 261 (1947); Gött. Nachr. **10,** 155 (1944).
[2]) J. W. Mitchell, Phil. Mag. **40,** 649 (1949).
[3]) R. W. Gurney and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A. **164,** 151 (1938).
[4]) A. W. Lawson, Phys. Rev. **78,** 185 (1950).
[5]) E. J. Verwey, «Réactions dans l'état solide», Colloques du C.N.R.S., p. 93, Paris 1948.
[6]) N. Perakis et L. Capatos, Jour. de Phys. **7,** 391 (1936).
[7]) N. Perakis et L. Capatos, Jour. de Phys. **10,** 234 (1939).