

Affinités électroniques atomiques : découverte d'un biais négligé dans les dernières mesures classiques

Christophe BLONDEL et Cyril DRAG

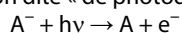
<https://doi.org/10.63133/scf.act-chem.2025.508.11>

L'affinité électronique d'un atome

L'affinité électronique d'un atome est, par définition, la différence d'énergie entre le système constitué de cet atome A et d'un électron libre e^- séparés et le système constitué par leur réunion sous forme d'un ion négatif A^- . Contrairement à ce que peut suggérer l'intuition, l'existence d'un ion négatif stable n'est pas le privilège rare de quelques atomes particulièrement électronégatifs – typiquement les halogènes – mais, au contraire, une propriété partagée par le plus grand nombre. Même les alcalins, plus connus pour la facilité avec laquelle on peut leur soustraire un électron, sont aussi capables d'en attacher un. À l'ion négatif stable ainsi formé, il faudra fournir une énergie positive, l'affinité électronique, pour à nouveau détacher – c'est le mot consacré – cet électron supplémentaire. La connaissance des affinités électroniques est donc une nécessité très fréquente pour la modélisation des réactions atomiques et moléculaires.

Les méthodes compétitives, jusqu'à l'imagerie de photoélectrons

Si la thermochimie peut déjà renseigner sur la variation d'énergie interne accompagnant la réaction $A + e^- \rightarrow A^-$, les mesures les plus précises mettent en jeu des atomes isolés, soit en phase vapeur, soit, mieux encore, sur des « jets » d'atomes – défilant un par un – ou des faisceaux d'ions peu denses. Depuis les années 1970, le laser constitue naturellement l'outil privilégié de ces mesures. Grâce à la précision avec laquelle on peut fixer sa longueur d'onde λ (ou sa fréquence $\nu = c/\lambda$), on peut se pencher avec la même précision sur le bilan énergétique de la réaction dite « de photodétachement » :



Deux types de mesure peuvent être envisagés :

- Avec un laser à longueur d'onde fixe, l'affinité électronique eA , énergie qu'il faut fournir pour arracher l'électron à A^- , se déduit du défaut d'énergie cinétique K de l'électron libéré par rapport à l'énergie $h\nu$ apportée par le photon : $^eA = h\nu - K$, ce qui suppose qu'on soit capable de mesurer K , pour des électrons libres, avec précision (c'est le domaine de la spectrométrie électronique) ;
- Avec un laser à longueur d'onde λ variable, en faisant varier cette longueur d'onde et en mesurant par exemple le courant de photoélectrons produits, on peut déterminer pour quelle valeur de λ , à λ décroissante (c'est-à-dire à fréquence ν croissante), la réaction de photodétachement commence à se produire. La formule de l'affinité électronique reste la même : $^eA = h\nu - K$; la différence avec la méthode précédente est juste qu'on recherche précisément, en faisant varier ν , la valeur ν_0 pour laquelle K passe tout juste le seuil $K = 0$. Alors simplement $^eA = h\nu_0$.

Historiquement, les mesures basées sur la spectrométrie électronique constituèrent les mesures de référence jusqu'aux années 1970. L'avènement des lasers accordables permit ensuite la généralisation de la seconde méthode. On peut, par exemple, suivre les progrès réalisés sur l'affinité électronique du germanium : mesurée, encore en 1986, par spectrométrie des électrons photodétachés à 1,233(3) eV [1], sa précision gagne ensuite de façon spectaculaire lorsque lui est appliquée la méthode de détection du seuil : 1,232 73(5) eV [2], puis 1,232 712(15) eV [3].

Un nouveau tournant est pris au milieu des années 1990 avec la diffusion, dans les laboratoires de physique atomique et moléculaire, de détecteurs d'électrons qui ne sont plus limités à la simple collecte des électrons produits dans une réaction, mais permettent aussi

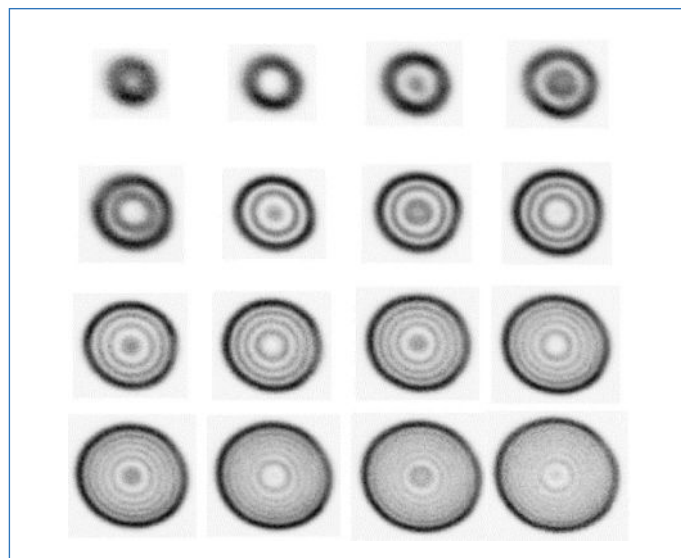


Figure 1 – Série de seize figures d'interférence électronique obtenues par projection d'électrons photodétachés d'ions O^- en présence d'un champ électrique de 423 V/m, pour des valeurs croissantes de l'énergie d'éjection du photoélectron, de 35 à 196 μeV (de gauche à droite et de haut en bas). La densité de charge recueillie va de zéro à sa valeur la plus élevée lorsque la teinte portée sur l'image va du plus clair au plus sombre. Le diamètre des taches les plus grandes est de l'ordre de 2 mm.

d'en mesurer la distribution spatiale, d'en faire l'« imagerie ». Cela présente à première vue peu d'intérêt pour la mesure des affinités électroniques. La distribution spatiale de l'électron libéré par photodétachement d'un ion négatif est en général très simple ; souvent, en l'absence d'autre perturbation de l'ion négatif que l'éclairement par le laser d'excitation, elle est même simplement une distribution isotrope, donnant la même probabilité de détection dans toutes les directions. Et cela de façon cohérente : l'électron, même après qu'il a été détaché, reste une onde. L'ion, excité au-dessus de son seuil de détachement, émet une onde électronique sphérique.

L'intérêt de l'imagerie d'électrons libérés apparaît lorsqu'on soumet les ions, en même temps qu'à l'excitation par le laser, à un champ électrique extérieur. On impose alors, à l'onde électronique en expansion, une accélération globale, selon la direction du champ électrique (et en sens opposé à celui-ci, à cause du signe négatif de la charge de l'électron). Sur le détecteur (supposé plan), on recueille à la fois la projection de la « face avant » et de la « face arrière » de cette onde sphérique. La cohérence étant conservée, la superposition des deux demi-sphères produit un phénomène d'interférence. L'observation du phénomène, dont la possibilité est prédite par la théorie dès 1981 [4] et qui est réalisée pour la première fois en 1996 [5], constitue la « microscopie de photodétachement ». Un exemple de telles figures d'interférence est présenté sur la figure 1.

Comme le montrent, parfaitement d'accord entre elles, la théorie et les images expérimentales (telles celles de la figure 1), la figure d'interférence obtenue dépend de façon très sensible de l'énergie avec laquelle l'électron a été initialement éjecté. On peut donc baser une mesure d'affinité électronique, bien plus précisément qu'en spectrométrie électronique classique, sur l'analyse d'une seule image. De fait, cette méthode interférométrique a permis un retour

en force de la spectrométrie électronique – dans sa version interférométrique – dans la course à la précision sur les affinités électroniques expérimentales. Dans le cas du germanium, la microscopie de photodétachement a ainsi permis de gagner encore un ordre de grandeur en précision, en portant la valeur expérimentale de son affinité électronique à 1,232 6764(12) eV [6].

L'imagerie électronique peut être aussi utilisée classiquement, mais comporte un biais !

L'observation de franges d'interférence, sur les images électroniques du type de celles de la figure 1, n'est pas toujours possible. La résolution spectrale peut être insuffisante : le laser, par exemple, peut ne pas être assez monochromatique ou les ions, animés de vitesses différentes, peuvent émettre des électrons d'énergies cinétiques rendues variables par l'effet Doppler. La réduction du contraste peut alors aller jusqu'à brouiller complètement les franges d'interférence. En outre, la simple circonstance qu'on « tape » trop haut au-dessus du seuil de détachement, conduisant ainsi à des énergies d'éjection trop élevées, peut suffire à brouiller les franges. On voit bien, en effet, que l'intervalle qui les sépare décroît lorsque l'énergie augmente. Cet intervalle peut donc, à énergies trop élevées (0,3 meV peut suffire...), tomber en dessous des capacités de résolution spatiale du détecteur. Demeure toutefois toujours l'anneau intense extérieur, le cercle noir extérieur de chaque tache de la figure 1, qui peut être interprété comme dû à l'accumulation de trajectoires au voisinage du rayon maximum, le « rayon classique » R_C atteint par les électrons dont les vitesses initiales sont les plus perpendiculaires au champ accélérateur. Il s'agit, pour des électrons, du même phénomène qu'en optique l'arc-en-ciel, dont l'arc brillant est produit par l'accumulation des rayons lumineux au voisinage d'un extremum de déviation par les gouttes de pluie.

Beaucoup d'équipes, depuis le milieu des années 1990, ont réduit la spectrométrie basée sur l'imagerie de photoélectrons à la mesure du rayon R_C . La méthode reste alors une méthode classique. Elle est basée sur l'idée que R_C est le produit de la vitesse initiale d'éjection de l'électron par son temps de transit vers le détecteur. Comme l'énergie cinétique est proportionnelle au carré de la vitesse, le carré de R_C fournit directement une quantité proportionnelle à l'énergie d'éjection initiale. Lorsqu'elle tombe à zéro (à une énergie d'excitation qu'on peut extrapoler simplement dès lors qu'on dispose d'un modèle de variation linéaire), on tient le seuil !

Le problème – qu'illustre la figure 2 mais auquel personne ne semble avoir prêté attention jusqu'en 2024 –, c'est que le rayon de l'anneau extérieur intense, tel qu'on l'observe sur chacune des taches de la série présentée sur la figure 1, n'est pas R_C mais est toujours un rayon plus petit. On peut le noter R_0 si on le conçoit comme le rayon d'une « frange zéro » ; on a toujours $R_0 < R_C$. Ce décalage, qui est un effet ondulatoire, a été remarqué pour la lumière dès 1838 par le physicien anglais Airy [7] : le maximum de luminosité de l'arc-en-ciel est décalé, par rapport à l'enveloppe des rayons, vers l'intérieur de l'arc.

Ainsi en va-t-il aussi pour les électrons. En assimilant directement l'anneau intense à la frontière classique du mouvement, on a, dans une multitude d'expériences de spectrométrie basées sur l'imagerie électronique, sous-estimé le rayon de cette frontière. Dans les expériences de mesure d'affinités électroniques, on a donc sous-estimé aussi l'énergie des photoélectrons détectés et surestimé les affinités.

Où le passage du quantique au classique nous a-t-il trahis ? L'erreur était de croire que lorsque le mouvement – ici celui d'un électron photodétaché – prend une allure classique, tous ses paramètres macroscopiques peuvent être calculés classiquement. En l'occurrence si effectivement, lorsque le rayon R_C des taches électroniques devient grand, la différence $R_C - R_0$ tend vers zéro, en revanche, la différence des carrés des rayons reste, elle, constante, et non nulle !

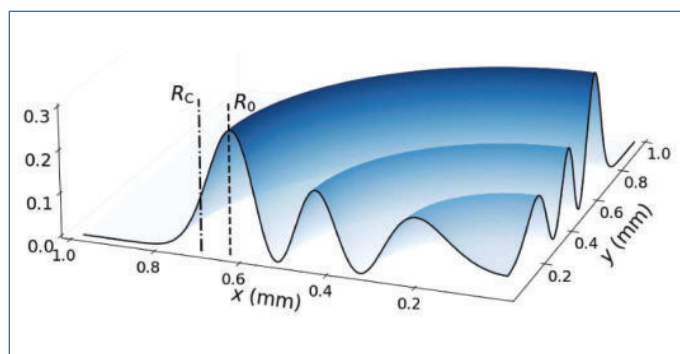


Figure 2 - Distribution théorique de densité de charge électronique produite par émission d'électrons de 100 µeV en champ de 423 V/m (cas intermédiaire dans la série de la figure 1). On y voit que le rayon R_0 donnant l'intensité maximale n'est pas le rayon R_C où s'accumuleraient les trajectoires classiques. Certes, la différence entre ces rayons tend vers zéro lorsque l'énergie augmente, mais la différence entre les carrés des rayons reste constante. Confondre R_0^2 avec R_C^2 produit donc une erreur qui ne tend jamais vers zéro.

Et c'est le carré du rayon qu'on utilise comme échelle d'énergie... Prendre R_0^2 pour R_C^2 , quel que soit le domaine d'énergie échantillonné, fait donc toujours commettre la même erreur, laquelle conduit à une surestimation irréductible des seuils.

L'ordre de grandeur de cette surestimation est donné par :

$$\sqrt[3]{\frac{\hbar^2 (qF)^2}{2m}}$$

où $\hbar$ est la constante de Planck réduite $\hbar/(2\pi)$, q et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron et F est le champ électrique appliqué pendant l'expérience [8]. Faute que les publications de référence donnent la valeur de ce champ, on ne peut donner d'indication précise, mais l'ordre de grandeur des champs utilisés dans les expériences rapportées, toutes analogues, étant grossièrement connu, on peut en inférer que les affinités électroniques des éléments Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Th et U doivent, par rapport à la valeur qui en a été donnée dans la dernière récapitulation [9], probablement être réduites d'environ 20 µeV.

- [1] T.M. Miller, A.E. Stevens Miller, W.C. Lineberger, Electron affinities of Ge and Sn, *Phys. Rev. A*, **1986**, 33, p. 3558-59.
- [2] J. Thøgersen, L.D. Steele, M. Scheer, C.A. Brodie, H.K. Haugen, Electron affinities of Si, Ge, Sn and Pt by tunable laser photodetachment studies, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **1996**, 29, p. 1323-30, <https://doi.org/10.1088/0953-4075/29/7/013>
- [3] M. Scheer, R.C. Bilodeau, C.A. Brodie, H.K. Haugen, Systematic study of the stable states of C^- , Si^- , Ge^- , and Sn^- via infrared laser spectroscopy, *Phys. Rev. A*, **1998**, 58, 2844, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.58.2844>
- [4] Y.N. Demkov, V.D. Kondratovich, V.N. Ostrovskii, Interference of electrons resulting from the photoionization of an atom in an electric field, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **1981**, 34, 425 [*JETP Lett.*, **1981**, 34, 403].
- [5] C. Blondel, C. Delsart, F. Dulieu, The photodetachment microscope, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3755, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3755>
- [6] D. Bresteau, P. Babilotte, C. Drag, C. Blondel, Intra-cavity photodetachment microscopy and the electron affinity of germanium, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **2015**, 48, 125001, <https://doi.org/10.1088/0953-4075/48/12/125001>
- [7] G.B. Airy, On the intensity of light in the neighbourhood of a caustic, *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, **1838**, 6, 379.
- [8] C. Blondel, C. Drag, Quantum offset of velocity imaging-based electron spectrometry and the electron affinity of arsenic, *Phys. Rev. Lett.*, **2025**, 134, 043001, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.134.043001>
- [9] C. Ning, Y. Lu, Electron affinities of atoms and structures of atomic negative ions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2022**, 51, 021502, <https://doi.org/10.1063/5.0080243>

Cette fiche a été préparée par **Christophe BLONDEL** et **Cyril DRAG**, directeurs de recherche au CNRS au Laboratoire de physique des plasmas (LPP, CNRS/École Polytechnique/Sorbonne Université/Université Paris-Saclay/Observatoire de Paris) (christophe.blondel@lpp.polytechnique.fr ; cyril.drag@lpp.polytechnique.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr) et Julien LALANDE (jlalande@nordnet.fr). Elles sont en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org