

Die Bildung negativer Ionen bei Elektronenstoß auf WF₆

R. de Wall und H. Neuert

I. Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **32a**, 968–971 [1977]; eingegangen am 24. Juni 1977)

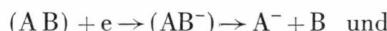
Formation of Negative Ions from Electron Impact on WF₆

The formation of negative ions from WF₆ by bombardment with electrons has been studied using a conventional mass spectrometer with an electron impact ion source. At higher electron energies WF₆⁻, WF₅⁻, WF₄⁻, WF₃⁻, and F⁻-ions have been found. Appearance potentials of WF₆⁻, WF₅⁻, WF₄⁻, and F⁻ resulting from dissociative attachment processes are given. WF₄⁻ and WF₂⁻ have been observed from the decay of a higher excited WF₆^{-*} at about 70 eV energy. The electron affinity of WF₅ has been derived as 1.25 ± 0.2 eV; the values of $D(WF_4 - F) \leq 5.5 \pm 0.2$ eV and $E A(WF_4) = 2.6$ eV are suggested.

Einleitung

Die Entstehung negativer Ionen bei Stoß von Elektronen auf Moleküle in der Gasphase ist zurückzuführen auf

1. Dissoziative Resonanzanlagerung von Elektronen



2. Dissoziative Ionisation mit Paarbildung



Aus den Energiebilanzen solcher Prozesse ergibt sich, daß der Prozeß (1) im Bereich der Elektronenergien um 0 bis etwa 10 eV, der Prozeß (2) bei Energien oberhalb 15 eV zu erwarten ist.

Besonderes Interesse liegt an solchen Prozessen vor, bei denen die negativen Ionen aus Resonanzanlagerungsprozessen bereits bei 0 eV Elektronenenergie mit hoher Intensität und möglichst schmaler Resonanzbreite gebildet werden. Neben dem mehrfach untersuchten Verhalten des SF₆⁻¹⁻⁴, bei dem SF₆⁻-Ionen mit so hoher Ausbeute auftreten, daß sie sich für die „scavenger“-Methode besonders eignen, sind in den letzten Jahren auch andere Hexafluoride (allgemein MF₆) ausführlich untersucht worden⁵⁻⁷. Dabei zeigte sich, daß MF₆⁻-Ionen in einigen Fällen ebenfalls Einfangsresonanzen gemäß $e + MF_6 \rightarrow MF_6^{-*}$ bei 0 eV mit ausreichender Lebensdauer bilden (z. B. bei MoF₆ und ReF₆), während dies bei einigen anderen Substanzen (z. B. SeF₆ und TeF₆⁷) nicht der Fall zu sein scheint. Durch theoretische Betrachtungen konnte kürzlich gezeigt werden⁸, daß

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Neuert, I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Jungiusstraße 9, D-2000 Hamburg 36.

die Elektronenaffinität der MF₆⁻-Ionen mit steigender Atommasse des Zentralatoms M immer weiter ansteigt und zu dem recht hohen Wert von etwa 5 eV bei UF₆ führt.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Eigenschaften verschiedener MF₆⁻- und MF₅⁻-Ionen als scavenger-Ionen sind die im folgenden dargestellten Resultate über die Entstehung negativer Ionen an WF₆ gewonnen worden. Thynne und Harland haben bereits 1973 negative Ionen aus WF₆ mit Hilfe eines Flugzeit-Massenspektrometers beobachtet⁹. Insbesondere konnten sie die Lebensdauer des WF₆^{-*}-Ions aus Einfangsresonanz bei 0 eV zu $28 \pm 4 \mu s$ bestimmen. Inzwischen liegen Messungen von Dispert und Lacmann¹⁰ über Chemicionisation bei Stößen von Alkali-Atomen mit WF₆ vor, die zu zusätzlichen Aussagen über die negativen Ionen am WF₆ geführt haben. Die hier mit einem konventionellen Massenspektrometer mit Elektronenstoßquelle gefundenen Resultate sollen die bisherigen Kenntnisse über die negativen Ionen aus WF₆ vervollständigen.

Experimentelle Anordnung

Zu diesen Untersuchungen wurde ein konventionelles Massenspektrometer (Atlas-Werke Bremen) mit Elektronenstoßquelle verwendet. WF₆ ist ein hochgiftiges und aggressives Gas, was die technische Handhabung und die Reproduzierbarkeit der Messungen beeinträchtigte. Deswegen wurde auf die Anwendung der für solche Untersuchungen vielfach verwendeten RPD-Methode nach Fox u. a.¹¹ zur Reduzierung der Elektronenenergieverteilung verzichtet. Diese wurde vielmehr mit Hilfe des halbempirischen Verfahrens nach Winters und Collins¹² erreicht. Die korrigierte Halbwertsbreite war etwa



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

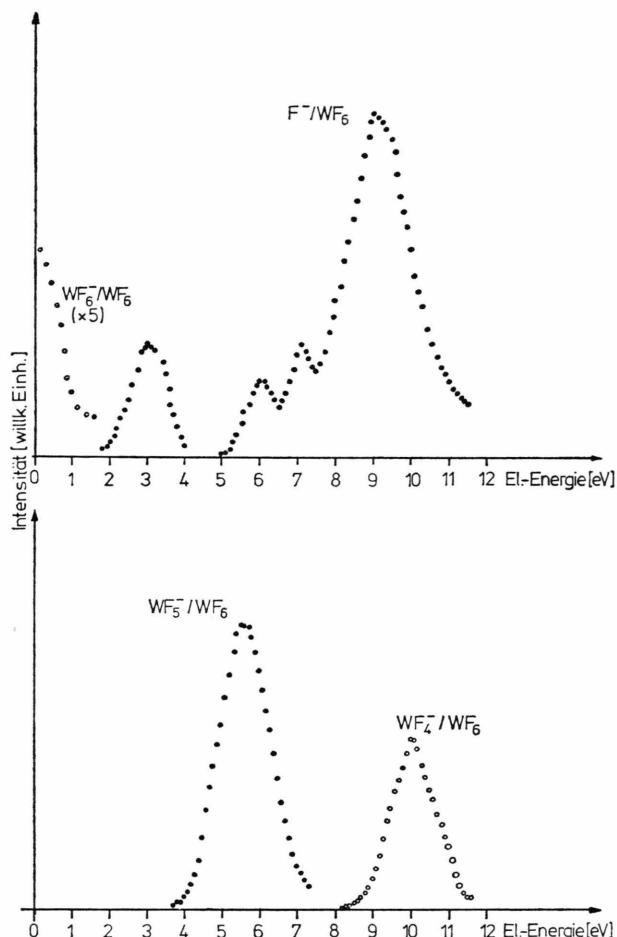


Abb. 1. Intensität der negativen Ionen WF_6^- , WF_5^- , WF_4^- und F^- aus Elektroneneinfangprozessen in WF_6 als Funktion der Elektronenenergie.

200 meV. Bei den gezeigten Meßkurven (Abb. 1 und 2) ist diese Korrektur bereits enthalten. Die Apparatur wurde in der üblichen Weise, insbesondere zur Festlegung der Elektronenenergieskala, mit einigen hinsichtlich der Bildung negativer Ionen bekannten Gasen (SO_2 , CO , SF_6) geeicht. Als Folge der notwendigen Eichung und der während der Messung auftretenden Änderungen der Kontaktpotentialdifferenzen in der Quelle sind die unten mitgeteilten Zahlenwerte für Auftrittspotentiale mit einem Fehler von etwa 0,2 eV zu betrachten. Die durch Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers als Ionendetektor erreichte gute Empfindlichkeit dokumentierte sich u. a. durch den Nachweis von C^- -Ionen aus CO mit einer Einsatzschwelle bei 10,20 eV und einem Wirkungsquerschnitt für dissoziative Elektronenanlagerung von etwa 10^{-22} cm^2 .

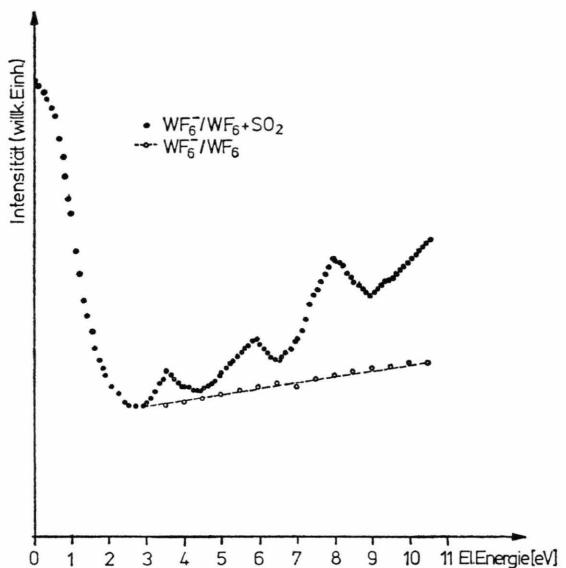


Abb. 2. Die Verwendung von WF_6 als scavenger-Gas in einer Mischung von SO_2 und WF_6 .

Meßresultate und Diskussion

Einen Überblick über die bei Elektronenstoß auf WF_6 gefundenen negativen Ionen gibt die Tabelle 1. Sie zeigt die relativen Intensitäten bei einer Elektronenenergie von 50 eV an. Auf die Isotopenaufgliederung wurde verzichtet; die angegebenen Werte gelten jeweils für ein Isotop (hier ^{184}W). Ergänzend zu früheren Beobachtungen wurden hier auch WF_3^- -Ionen festgestellt.

Tab. 1.
Negative Ionen aus WF_6
bei Elektronenstoß bei
50 eV Elektronenenergie.

Ion	relative Intensität
F^-	100
WF_3^-	1
WF_4^-	25
WF_5^-	34
WF_6^-	6
(WF_7^-)	(0,2)

a) Einfangresonanzprozesse

Abbildung 1 zeigt die für Elektroneneinfangresonanzprozesse typischen Kurven für die Intensität negativer Ionen als Funktion der Elektronenenergie für die in diesem Bereich gefundenen Ionen WF_6^- , WF_5^- , WF_4^- und F^- . Tabelle 2 gibt die Lage der Auftrittspotentiale und die relativen Peakhöhen wieder. Die hier gefundenen Werte für die Auftritts-

Tab. 2. Auftrittspotentiale und relative Intensitäten (Peakhöhen) der aus Einfangresonanzprozessen stammenden negativen Ionen.

Ion	relative Intensität [%]	Auftrittspotential [eV]
F ⁻	30	1,90
F ⁻	25	5,35
F ⁻	30	6,50
F ⁻	100	7,55
WF ₅ ⁻	25	4,1
WF ₄ ⁻	15	8,3
WF ₆ ⁻	10	0

potentiale sind in guter Übereinstimmung mit den von Thynne und Harland⁹ angegebenen Werten.

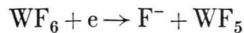
WF₆⁻/WF₆

Wie bei SF₆⁻ aus SF₆ wird auch WF₆⁻ aus WF₆ bei einer Elektronenenergie von praktisch 0 eV gebildet gemäß e + WF₆ → WF₆⁻. Allerdings ist im Vergleich zu SF₆ die Intensität an WF₆⁻ gering, auch scheint die Halbwertsbreite des Peaks erheblich größer zu sein als beim SF₆⁻. Wegen der nur geringen Intensität der WF₆⁻-Ionen und der allmählichen Verschmutzung der Ionquelle konnte die Breite des Null-eVolt-Peaks nicht genau gemessen werden. Nach¹⁰ ist die Elektronenaffinität des WF₆ 3,7 eV.

Man könnte vermuten, daß WF₆⁻ wie SeF₆⁻ nur auf dem Wege eines Stoßes von WF₆ mit einem geeigneten negativen Ion mit Ladungsaustausch gebildet wird. Dem steht aber die Beobachtung entgegen, daß WF₆⁻ auch als negatives Ion bei scavenger-Prozessen auftritt. Abbildung 2 zeigt eine solche Messung an einem Gasgemisch von WF₆ und SO₂ im Mischungsverhältnis 1:10 bei einem Gasdruck von 10⁻⁵ Torr. Die beobachteten Peaks aus den unelastischen Stoßen von Elektronen auf SO₂ entsprechen den bereits von Henglein u. Mitarb.¹³ mit SF₆ beobachteten. Der hohe Untergrund am WF₆⁻ im gesamten Bereich der Elektronenenergien hängt vermutlich mit einer beträchtlichen Anzahl von durch Stöße an den Wänden verlangsamen Elektronen zusammen.

F⁻/WF₆

F⁻-Ionen treten auch beim Prozeß der dissoziativen Elektronenanlagerung mit der größten Intensität aller beobachteten Ionen auf. Sie entstammen, wie aus Abb. 1 hervorgeht, verschiedenen Reaktionen. Geht man vom Prozeß



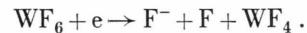
aus, kann man mit der bekannten Elektronenaffinität des Fluors von 3,45 eV aus

$$AP(\text{F}^-) = D(\text{WF}_5 - \text{F}) - EA(\text{F}) = 1,90 \text{ eV}$$

die Dissoziationsenergie $D(\text{WF}_5 - \text{F})$ zu $\leqq 5,35 \pm 0,2$ eV berechnen. Dieser Wert ist in Einklang mit dem von Thynne und Harland angegebenen Grenzwert $\leqq 5,2 \pm 0,1$ eV. Die Übereinstimmung mit dem von Dispert und Lacmann auf andere Weise ermittelten Wert von 5,1 eV läßt jetzt wohl eindeutig den Schluß zu, daß bei dem oben genannten Prozeß praktisch keine Anregungs- oder kinetische Energie der Bruchstücke auftritt.

Für die Reaktionen mit den Einsatzschwellen bei 5,35 eV und 6,50 eV ist zu vermuten, daß hier die Bruchstücke mit Anregungs- bzw. kinetischer Energie gebildet werden.

Der Peak mit $AP(\text{F}^-) = 7,55$ eV tritt mit größter Intensität auf. Wegen der hohen Einsatzschwelle kann man annehmen, daß dieser Prozeß mit einer weiteren Dissoziation abläuft:



Der sich daraus ergebende Wert für $D(\text{WF}_4 - \text{F})$ von $\leqq 5,50$ eV ist aber wegen der Unbestimmtheit des genaueren Reaktionsablaufs unsicher.

WF₅⁻/WF₆

Mit der oben gewonnenen Dissoziationsenergie von $D(\text{WF}_5 - \text{F}) = 5,35 \pm 0,2$ eV kann man mit $AP(\text{WF}_5^-) = 4,1$ eV aus

$$AP(\text{WF}_5^-) = D(\text{WF}_5 - \text{F})EA(\text{WF}_5) + E_{\text{kin}} + E^*$$

abschätzen, daß $EA(\text{WF}_5) \geqq 1,25$ eV ist. Da der erste angeregte Zustand des Fluors bei 12,5 eV liegt, wäre nur noch kinetische Energie zu berücksichtigen. Der so ermittelte Wert für $EA(\text{WF}_5)$ stimmt aber gut mit dem von Dispert und Lacmann gefundenen Wert von 1,25 eV überein, so daß die Reaktion vermutlich auch ohne kinetische Energie der Bruchstücke abläuft.

WF₄⁻/WF₆

Die Entstehung von WF₄⁻ erfolgt vermutlich aus der Reaktion



Würde man von dem oben ermittelten Wert von $D(\text{WF}_4 - \text{F}) = 5,5$ eV ausgehen, ergäbe sich für den Fall, daß keine weiteren Energien zu beachten sind, die Elektronenaffinität von WF₄ zu 2,6 eV.

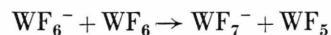
b) Resultate bei höheren Energien

Zu den im Bereich der Einfangresonanzen auftretenden Ionen ist bei Elektronenenergien oberhalb 20 eV noch das WF₃⁻-Ion einwandfrei registriert worden. Allerdings war die Intensität so gering, daß das Auftrittspotential für die dissoziative Ionenausbildung nicht genauer bestimmt werden konnte.

Außer den genannten Ionen wurden bei höheren Elektronenenergien (z. B. bei 70 eV) noch negative Ionen bei den Massen 226,8 und 165,4 festgestellt. Sie sind auf den Zerfall eines metastabilen angeregten WF₆^{-*}-Ions mit einer Lebensdauer von wenigen μ s zurückzuführen. Geht man von der Masse des WF₆ aus, kann man die beiden Ionensorten gemäß $m^* = m^2/m_0$ eindeutig als WF₄⁻- und WF₂⁻-Ionen identifizieren.

Schließlich wurden bei höheren Elektronenenergien auch WF₇⁻-Ionen beobachtet, in Einklang mit

den Untersuchungen von Thynne und Harland⁹ und von Dispert und Lacmann¹⁰, die offenbar auf Ionenmolekülreaktionen der Art



zurückzuführen sind.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß bei den Elektronenlagerungsprozessen eine gute Übereinstimmung der Resultate mit den mit einem Flugzeit-Spektrometer⁹ gewonnenen vorliegt. Durch Einbezug der Resultate über Chemionisation¹⁰ können die Werte für $D(\text{WF}_5-\text{F})$ und $EA(\text{WF}_5)$ als gesichert angesehen und Werte für $D(\text{WF}_4-\text{F})$ und $EA(\text{WF}_4)$ abgeschätzt werden.

Bei höheren Elektronenenergien lieferten die hier durchgeführten Untersuchungen mit einem konventionellen Massenspektrometer zusätzliche Resultate, insbesondere über das Auftreten kurzlebiger metastabiler Zustände des WF₆⁻.

- ¹ R. K. Curran, J. Chem. Phys. **34**, 1069 [1961].
- ² R. E. Fox u. R. K. Curran, J. Chem. Phys. **34**, 1595 [1961].
- ³ B. Lehmann, Z. Naturforsch. **25a**, 1755 [1970].
- ⁴ R. N. Compton, L. G. Christophorou, G. S. Hunt u. W. Reinhardt, J. Chem. Phys. **45**, 4634 [1966].
- ⁵ R. N. Compton u. C. D. Cooper, J. Chem. Phys. **59**, 4140 [1973].
- ⁶ J. A. D. Stockdale, R. N. Compton u. H. C. Schweinler, J. Chem. Phys. **53**, 1502 [1970].
- ⁷ C. E. Brion, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **3**, 197 [1969].

- ⁸ M. Boring, Chem. Phys. Letters **46**, 242 [1977].

- ⁹ C. J. Thynne u. P. W. Harland, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **11**, 137 [1973].

- ¹⁰ H. Dispert u. K. Lacmann, Chem. Phys. Letters **45**, 311 [1977].

- ¹¹ R. E. Fox u. W. M. Hickam, J. Chem. Phys. **25**, 642 [1956].

- ¹² R. Winters u. J. Collins, J. Chem. Phys. **45**, 1931 [1966].

- ¹³ G. Jacobs u. A. Henglein, Z. Naturforsch. **19a**, 906 [1964].