

# Die Bildung negativer Ionen bei Elektronenstoß auf $\text{WF}_6$

R. de Wall und H. Neuert

I. Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg

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

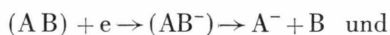
## *Formation of Negative Ions from Electron Impact on $\text{WF}_6$*

The formation of negative ions from  $\text{WF}_6$  by bombardment with electrons has been studied using a conventional mass spectrometer with an electron impact ion source. At higher electron energies  $\text{WF}_6^-$ ,  $\text{WF}_5^-$ ,  $\text{WF}_4^-$ ,  $\text{WF}_3^-$ , and  $\text{F}^-$  ions have been found. Appearance potentials of  $\text{WF}_6^-$ ,  $\text{WF}_5^-$ ,  $\text{WF}_4^-$ , and  $\text{F}^-$  resulting from dissociative attachment processes are given.  $\text{WF}_4^-$  and  $\text{WF}_2^-$  have been observed from the decay of a higher excited  $\text{WF}_6^{*-}$  at about 70 eV energy. The electron affinity of  $\text{WF}_5$  has been derived as  $1.25 \pm 0.2$  eV; the values of  $D(\text{WF}_4-\text{F}) \leq 5.5 \pm 0.2$  eV and  $E A(\text{WF}_4) = 2.6$  eV are suggested.

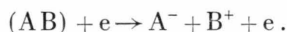
## Einleitung

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 Elektronenenergien 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  $\text{SF}_6^{-1-4}$ , bei dem  $\text{SF}_6^-$ -Ionen mit so hoher Ausbeute auftreten, daß sie sich für die „scavenger“-Methode besonders eignen, sind in den letzten Jahren auch andere Hexafluoride (allgemein  $\text{MF}_6$ ) ausführlich untersucht worden<sup>5-7</sup>. Dabei zeigte sich, daß  $\text{MF}_6^-$ -Ionen in einigen Fällen ebenfalls Einfangsresonanzen gemäß  $e + \text{MF}_6 \rightarrow \text{MF}_6^{*-}$  bei 0 eV mit ausreichender Lebensdauer bilden (z. B. bei  $\text{MoF}_6$  und  $\text{ReF}_6$ ), während dies bei einigen anderen Substanzen (z. B.  $\text{SeF}_6$  und  $\text{TeF}_6$ )<sup>7</sup> nicht der Fall zu sein scheint. Durch theoretische Betrachtungen konnte kürzlich gezeigt werden<sup>8</sup>, daß

die Elektronenaffinität der  $\text{MF}_6^-$ -Ionen mit steigender Atommasse des Zentralatoms M immer weiter ansteigt und zu dem recht hohen Wert von etwa 5 eV bei  $\text{UF}_6$  führt.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Eignung verschiedener  $\text{MF}_6^-$ - und  $\text{MF}_5^-$ -Ionen als scavenger-Ionen sind die im folgenden dargestellten Resultate über die Entstehung negativer Ionen an  $\text{WF}_6$  gewonnen worden. Thynne und Harland haben bereits 1973 negative Ionen aus  $\text{WF}_6$  mit Hilfe eines Flugzeit-Massenspektrometers beobachtet<sup>9</sup>. Insbesondere konnten sie die Lebensdauer des  $\text{WF}_6^{*-}$ -Ions aus Einfangsresonanz bei 0 eV zu  $28 \pm 4 \mu\text{s}$  bestimmen. Inzwischen liegen Messungen von Dispert und Lacmann<sup>10</sup> über Chemiionisation bei Stößen von Alkali-Atomen mit  $\text{WF}_6$  vor, die zu zusätzlichen Aussagen über die negativen Ionen am  $\text{WF}_6$  geführt haben. Die hier mit einem konventionellen Massenspektrometer mit Elektronenstoßquelle gefundenen Resultate sollen die bisherigen Kenntnisse über die negativen Ionen aus  $\text{WF}_6$  vervollständigen.

## Experimentelle Anordnung

Zu diesen Untersuchungen wurde ein konventionelles Massenspektrometer (Atlas-Werke Bremen) mit Elektronenstoßquelle verwendet.  $\text{WF}_6$  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.<sup>11</sup> zur Reduzierung der Elektronenenergieverteilung verzichtet. Diese wurde vielmehr mit Hilfe des halbempirischen Verfahrens nach Winters und Collins<sup>12</sup> erreicht. Die korrigierte Halbwertsbreite war etwa

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



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 digitalized 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.

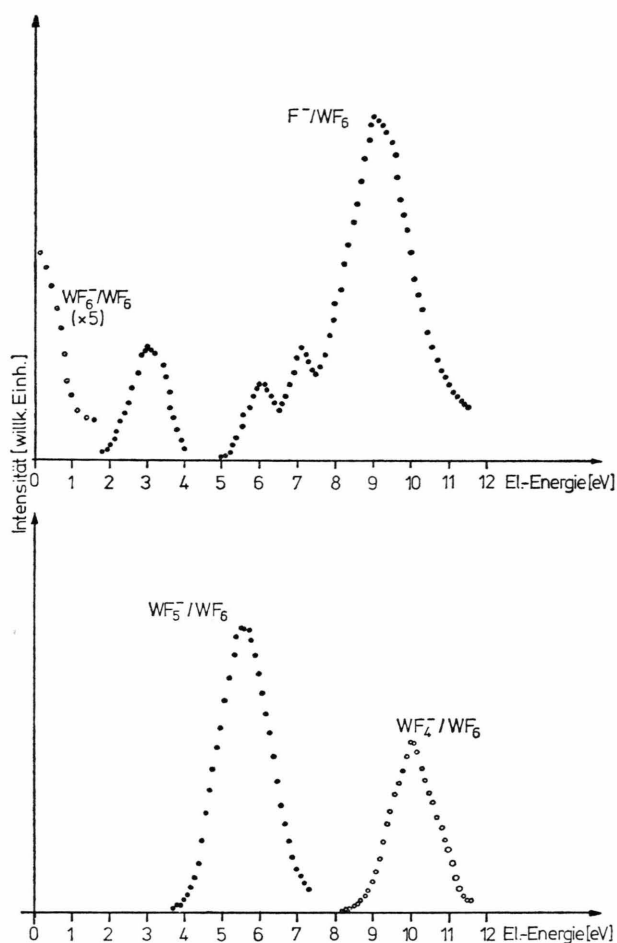


Abb. 1. Intensität der negativen Ionen  $\text{WF}_6^-$ ,  $\text{WF}_5^-$ ,  $\text{WF}_4^-$  und  $\text{F}^-$  aus Elektroneneinfangprozessen in  $\text{WF}_6$  als Funktion der Elektronenenergie.

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 ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SF}_6$ ) 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  $\text{C}^-$ -Ionen aus  $\text{CO}$  mit einer Einsatzschwelle bei 10,20 eV und einem Wirkungsquerschnitt für dissoziative Elektronenanlagerung von etwa  $10^{-22} \text{ cm}^2$ .

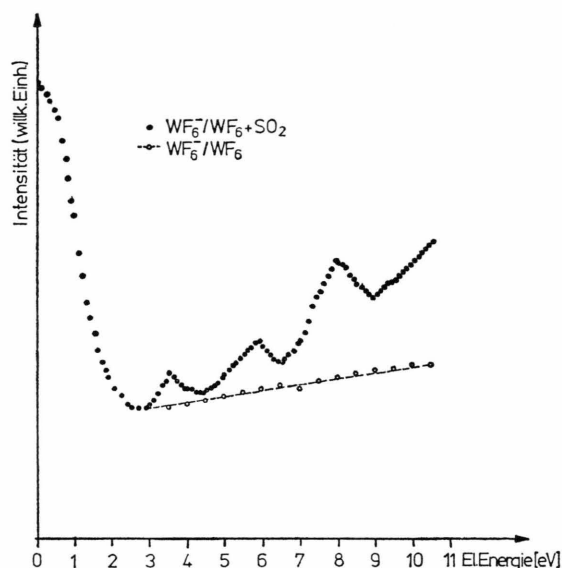


Abb. 2. Die Verwendung von  $\text{WF}_6$  als scavenger-Gas in einer Mischung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{WF}_6$ .

### Meßresultate und Diskussion

Einen Überblick über die bei Elektronenstoß auf  $\text{WF}_6$  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  $^{184}\text{W}$ ). Ergänzend zu früheren Beobachtungen wurden hier auch  $\text{WF}_3^-$ -Ionen festgestellt.

Ion	relative Intensität
$\text{F}^-$	100
$\text{WF}_3^-$	1
$\text{WF}_4^-$	25
$\text{WF}_5^-$	34
$\text{WF}_6^-$	6
$(\text{WF}_7^-)$	(0,2)

Tab. 1.  
Negative Ionen aus  $\text{WF}_6$   
bei Elektronenstoß bei  
50 eV Elektronenenergie.

#### 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  $\text{WF}_6^-$ ,  $\text{WF}_5^-$ ,  $\text{WF}_4^-$  und  $\text{F}^-$ . Tabelle 2 gibt die Lage der Auftrittspotentiale und die relativen Peakhöhen wieder. Die hier gefundenen Werte für die Auftretts-

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

Ion	relative Intensität [%]	Auftrittspotential [eV]
$\text{F}^-$	30	1,90
$\text{F}^-$	25	5,35
$\text{F}^-$	30	6,50
$\text{F}^-$	100	7,55
$\text{WF}_5^-$	25	4,1
$\text{WF}_4^-$	15	8,3
$\text{WF}_6^-$	10	0

potentiale sind in guter Übereinstimmung mit den von Thynne und Harland<sup>9</sup> angegebenen Werten.

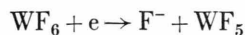
### $\text{WF}_6^-/\text{WF}_6$

Wie bei  $\text{SF}_6^-$  aus  $\text{SF}_6$  wird auch  $\text{WF}_6^-$  aus  $\text{WF}_6$  bei einer Elektronenenergie von praktisch 0 eV gebildet gemäß  $e + \text{WF}_6 \rightarrow \text{WF}_6^-$ . Allerdings ist im Vergleich zu  $\text{SF}_6$  die Intensität an  $\text{WF}_6^-$  gering, auch scheint die Halbwertsbreite des Peaks erheblich größer zu sein als beim  $\text{SF}_6^-$ . Wegen der nur geringen Intensität der  $\text{WF}_6^-$ -Ionen und der allmählichen Verschmutzung der Ionenquelle konnte die Breite des Null-eV-Peaks nicht genau gemessen werden. Nach<sup>10</sup> ist die Elektronenaffinität des  $\text{WF}_6$  3,7 eV.

Man könnte vermuten, daß  $\text{WF}_6^-$  wie  $\text{SeF}_6^-$  nur auf dem Wege eines Stoßes von  $\text{WF}_6$  mit einem geeigneten negativen Ion mit Ladungsaustausch gebildet wird. Dem steht aber die Beobachtung entgegen, daß  $\text{WF}_6^-$  auch als negatives Ion bei scavenger-Prozessen auftritt. Abbildung 2 zeigt eine solche Messung an einem Gasgemisch von  $\text{WF}_6$  und  $\text{SO}_2$  im Mischungsverhältnis 1:10 bei einem Gasdruck von  $10^{-5}$  Torr. Die beobachteten Peaks aus den unelastischen Stößen von Elektronen auf  $\text{SO}_2$  entsprechen den bereits von Henglein u. Mitarb.<sup>13</sup> mit  $\text{SF}_6$  beobachteten. Der hohe Untergrund am  $\text{WF}_6^-$  im gesamten Bereich der Elektronenenergien hängt vermutlich mit einer beträchtlichen Anzahl von durch Stöße an den Wänden verlangsamten Elektronen zusammen.

### $\text{F}^-/\text{WF}_6$

$\text{F}^-$ -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



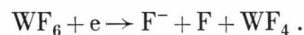
aus, kann man mit der bekannten Elektronenaffinität des Fluors von 3,45 eV aus

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

die Dissoziationsenergie  $D(\text{WF}_5-\text{F})$  zu  $\leq 5,35 \pm 0,2$  eV berechnen. Dieser Wert ist in Einklang mit dem von Thynne und Harland angegebenen Grenzwert  $\leq 5,2 \pm 0,1$  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  $\leq 5,50$  eV ist aber wegen der Unbestimmtheit des genaueren Reaktionsablaufs unsicher.

### $\text{WF}_5^-/\text{WF}_6$

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  $EA(\text{WF}_5) \geq 1,25$  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.

### $\text{WF}_4^-/\text{WF}_6$

Die Entstehung von  $\text{WF}_4^-$  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  $\text{WF}_4$  zu 2,6 eV.

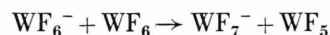
### b) Resultate bei höheren Energien

Zu den im Bereich der Einfangresonanzen auftretenden Ionen ist bei Elektronenenergien oberhalb 20 eV noch das  $\text{WF}_3^-$ -Ion einwandfrei registriert worden. Allerdings war die Intensität so gering, daß das Auftrittspotential für die dissoziative Ionenpaarbildung 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  $\text{WF}_6^{*-}$ -Ions mit einer Lebensdauer von wenigen  $\mu\text{s}$  zurückzuführen. Geht man von der Masse des  $\text{WF}_6$  aus, kann man die beiden Ionensorten gemäß  $m^* = m^2/m_0$  eindeutig als  $\text{WF}_4^-$ - und  $\text{WF}_2^-$ -Ionen identifizieren.

Schließlich wurden bei höheren Elektronenenergien auch  $\text{WF}_7^-$ -Ionen beobachtet, in Einklang mit

den Untersuchungen von Thynne und Harland<sup>9</sup> und von Dispert und Lacmann<sup>10</sup>, die offenbar auf Ionenmolekülreaktionen der Art



zurückzuführen sind.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß bei den Elektronenanlagerungsprozessen eine gute Übereinstimmung der Resultate mit den mit einem Flugzeit-Spektrometer<sup>9</sup> gewonnenen vorliegt. Durch Einbezug der Resultate über Chemiionisation<sup>10</sup> 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  $\text{WF}_6^-$ .

<sup>1</sup> R. K. Curran, J. Chem. Phys. **34**, 1069 [1961].

<sup>2</sup> R. E. Fox u. R. K. Curran, J. Chem. Phys. **34**, 1595 [1961].

<sup>3</sup> B. Lehmann, Z. Naturforsch. **25a**, 1755 [1970].

<sup>4</sup> R. N. Compton, L. G. Christophorou, G. S. Hunt u. W. Reinhardt, J. Chem. Phys. **45**, 4634 [1966].

<sup>5</sup> R. N. Compton u. C. D. Cooper, J. Chem. Phys. **59**, 4140 [1973].

<sup>6</sup> J. A. D. Stockdale, R. N. Compton u. H. C. Schweinler, J. Chem. Phys. **53**, 1502 [1970].

<sup>7</sup> C. E. Brion, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **3**, 197 [1969].

<sup>8</sup> M. Boring, Chem. Phys. Letters **46**, 242 [1977].

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

<sup>10</sup> H. Dispert u. K. Lacmann, Chem. Phys. Letters **45**, 311 [1977].

<sup>11</sup> R. E. Fox u. W. M. Hickam, J. Chem. Phys. **25**, 642 [1956].

<sup>12</sup> R. Winters u. J. Collins, J. Chem. Phys. **45**, 1931 [1966].

<sup>13</sup> G. Jacobs u. A. Henglein, Z. Naturforsch. **19a**, 906 [1964].