

# Měření parciálních tlaků

V měřeném prostoru se zpravidla nachází:

- zbytkové plyny (ve velmi vysokém vakuu:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $Ar$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , uhlovodíky,  $He$ )
- vodní pára
- páry organických materiálů, nacházejících se ve vakuovém systému
- plyny vzniklé rozkladem těchto látek, nebo jejich syntézou

Nutná analýza těchto plynů - určit parciální tlaky.

# Absolutní metody

Spočívá ve spojení některého absolutního manometru se zvláštní součástí systému, která propouští jen jeden, nebo několik složek směsi plynu, např. přepážka, oddělující manometr od systému.

- paladiová přepážka zahřátá na několik set stupňů propouští pouze  $H_2$
- přepážka z Ag propouští  $O_2$
- přepážka ze křemene propouští  $He$

Přepážky jsou k dispozici jen pro určité plyny. Měření je zdlouhavé (malá vodivost přepážky). Nelze měřit rychlé změny tlaku.

Kromě přepážky lze použít vymrazovačku. Podle teploty kondenzační stěny (různé teploty) v ní kondenzují jen některé složky zbytkových plynů - manometr měří tlak nekondenzujících složek.

Tab. 4.11. Tlak některých plynů čerpaných kryogenními vývěvami nebo vymrazovačkami

Čerpaný plyn	Bod varu (K)	Tlak plynu (Pa) čerpaného vývěvou chlazenou kapalným				tuhým
		He 4,2 K	H <sub>2</sub> 20,4 K	Ne 27,2 K	N <sub>2</sub> 77,3 K	CO <sub>2</sub> 195 K
He	4,2	101 000	> 101 000	> 101 000	> 101 000	> 101 000
H <sub>2</sub>	20,4	$4,6 \cdot 10^{-5}$	101 000	> 101 000	> 101 000	> 101 000
Ne	27,2	—	60 000	101 000	> 101 000	> 101 000
N <sub>2</sub>	77,3	—	$3 \cdot 10^{-9}$	$10^{-4}$	101 000	> 101 000
CO	81,6	—	$5 \cdot 10^{-11}$	$10^{-5}$	68 000	> 101 000
Ar	87,3	—	$7 \cdot 10^{-11}$	$10^{-5}$	31 000	> 101 000
O <sub>2</sub>	90,2	—	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$10^{-6}$	24 000	> 101 000
CH <sub>4</sub>	112	—	—	$10^{-8}$	$10^3$	> 101 000
Kr	121	—	—	—	133	> 101 000
NH <sub>3</sub>	140	—	—	—	$10^3$	> 101 000
Xe	165	—	—	—	$10^{-1}$	> 101 000
CO <sub>2</sub>	195	—	—	—	$10^{-6}$	101 000
H <sub>2</sub> O	373	—	—	—	—	< $10^{-1}$
Hg	630	—	—	—	—	< $10^{-6}$

# Nepřímé metody

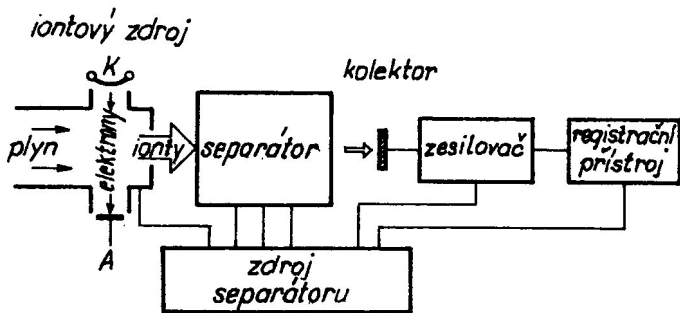
- nepřímá měření s manometry s filtrující přepážkou
- spektrometrická měření
- měření využívající desorpce plynu

## Spektrometrická měření

- optická spektrální analýza - srovnává optické spektrum směsi se srovnávacími spektry. Možno použít jen při vyšších tlacích (100-1000 Pa).
- hmotové spektrometry - jsou výhodnější

# Hmotové spektrometry

- Thomson (1913) - první separace iontů
- 1942 - první komerční přístroj - USA
- 1948 - iontová cyklotronová rezonance
- 1955 - průletové spektrometry
- 1958 - kvadrupolové spektrometry



2

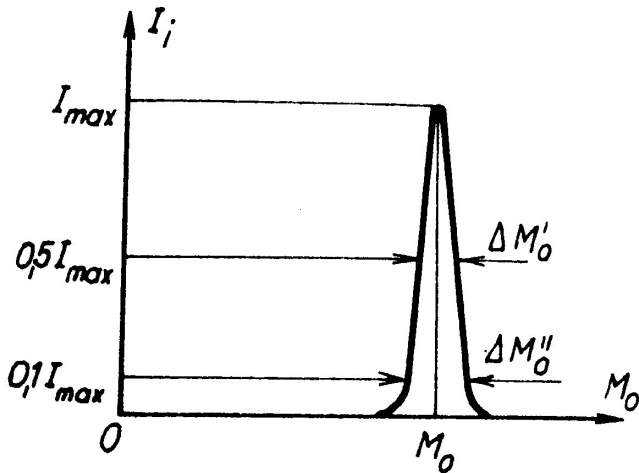
Zdroj iontů - separátor - kolektor (detekce iontového proudu)

- rozlišovací schopnost
- vysoká citlivost
- údaj úměrný totálnímu a parciálním tlakům

Ionty jsou vytvářeny ionizací nárazem elektronů. Svazek elektronů i iontů je tvarován pomocí elektronové a iontové optiky. Výsledný iontový svazek vstupuje do separátoru.

Rozlišovací schopnost - rozlišit plyny s málo se lišící molekulovou hmotností. Je definována jako poměr molekulové hmotnosti  $M_0$  k šířce křivky  $\Delta M_0$  v určité výšce (zpravidla pro  $0,5 I_{max}$ )

# Rozlišovací schopnost

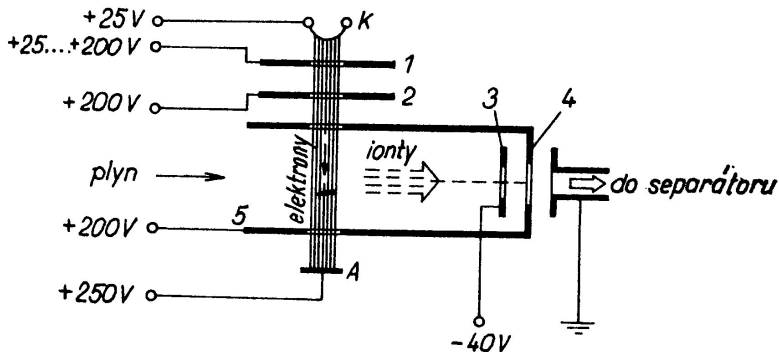




# Způsob ionizace

- ionizace pomocí elektronů
- ionizace elektrickým polem
- chemická ionizace
- desorpce a ionizace laserem
- desorpce a ionizace plazmatem

# Ionizace pomocí elektronů



# Separátor

-dělení různých typů hmotových spektrometrů

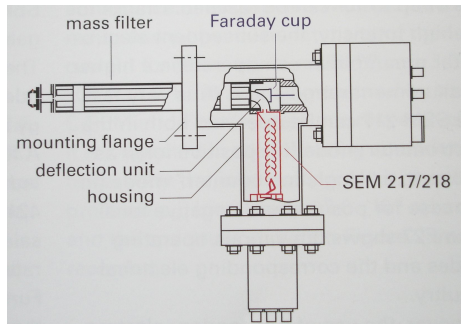
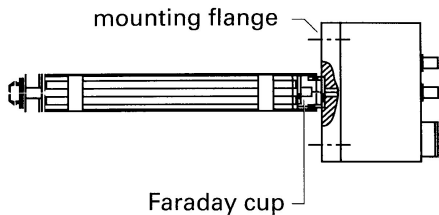
- Statické - efekt rozdělení iontů nezávisí na čase
- Dynamické - faktor času má principiální význam

Podle tvaru dráhy iontů - kruhová, cykloidální, spirálová, přímková.

Dělení podle veličin, použitých k separaci:

- Magnetické - dráha iontů závisí na hmotnosti částice
- Rezonanční - využívá závislost rezonanční frekvence na hmotnosti částice
- Průletové - rozdílné časy nutné pro průlet stejné dráhy částicemi s různou hmotností

# Kolektor iontů



5

# Statické hmotové spektrometry

používají magnetické pole, dráhy iontů jsou kruhové, nebo cykloidální, měří i malé parciální tlaky.

## Statické hmotové spektrometry s kruhovými drahami

Ionty se pohybují v magnetickém poli kolmém ke směru pohybu. Síla magnetického pole, která na ně působí je úměrná rychlosti částic. Tím se proud iontů rozděluje na svazky, odpovídající různým hmotnostem.

$$\frac{1}{2} m_0 v_i^2 = eU \Rightarrow v_i = \sqrt{\frac{2e}{m_0} U}$$

$$\frac{m_0 v_i^2}{r} = e v_i B$$

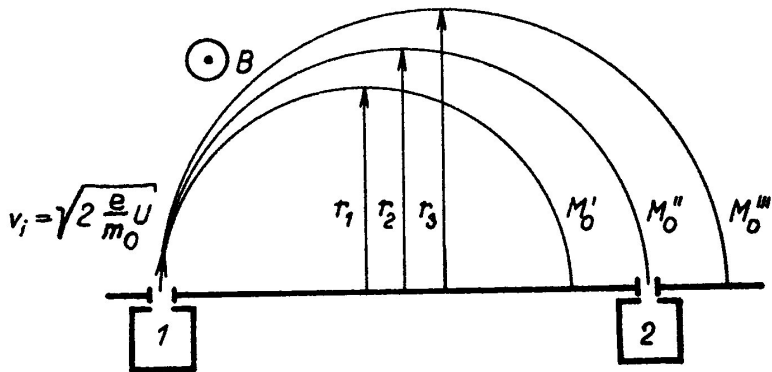
r - poloměr dráhy iontů

$$r = \textit{konst.} \frac{1}{B} \sqrt{M_0 U}$$

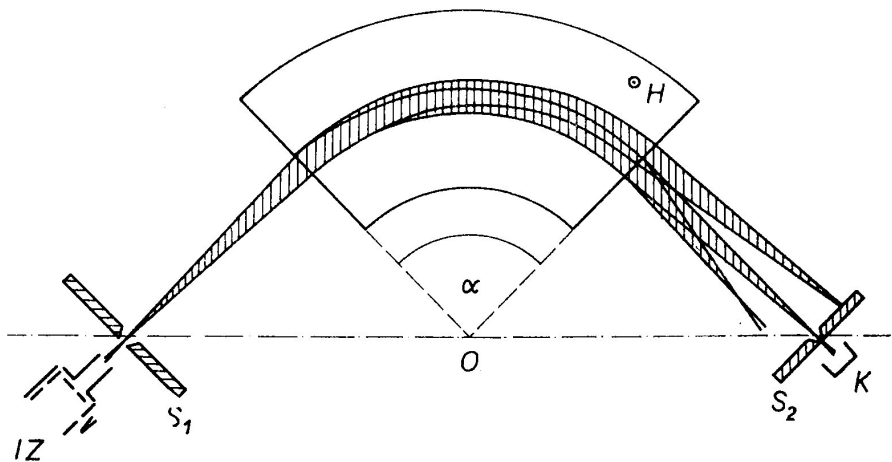
$$B = \textit{konst} , U = \textit{konst} , M_0 \sim r$$

$$B = \textit{konst} , r = \textit{konst} , M_0 U = \textit{konst} , M_0 \sim \frac{1}{U}$$

Nerovnoměrnost magnetického pole, rozptyl rychlostí iontů daného plynu.



6

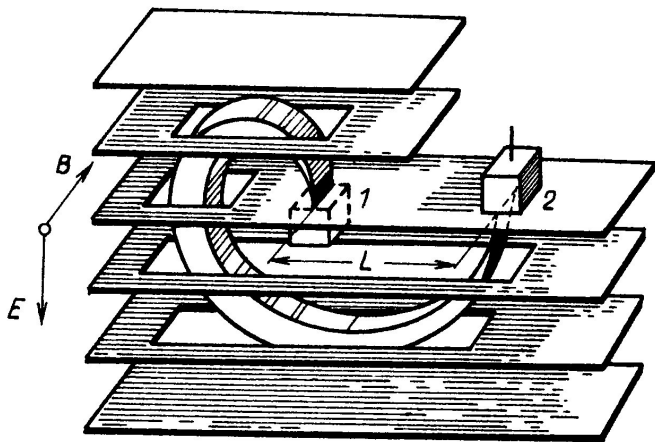


7



# Statické hmotové spektrometry s cykloidní drahou (TROCHOTRON)

lonty se pohybují současně v elektrickém i magnetickém poli. ( $\vec{E} \perp \vec{B}$ )  
lonty se pohybují po cykloidách. na kolektor se dostávají ionty těže  
hmotnosti i s různými rychlostmi a různých směrů - větší iontový proud -  
větší citlivost. Hmotové spektrum se mění změnou velikosti  $\vec{E}$ , nebo  $\vec{B}$ .

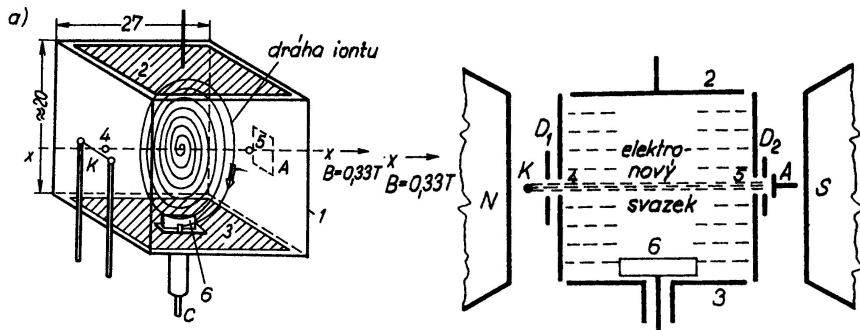


# Dynamické hmotové spektrometry

používají časově proměnných elektrických polí, obecně mají menší rozlišovací schopnost než statické hmotové spektrometry.

## Spektrometr se spirálovou drahou - OMEGATRON

Používá magnetické pole a k němu kolmé vysokofrekvenční elektrické pole. Ionty dané hmotnosti se pohybují po rozšiřujících se spirálách a dopadají na kolektor. Iontům s jinou hmotností se energie elektrickým polem nepředává.



9

<sup>9</sup>J. Groszkowski: Technika vysokého vakua, SNTL, Praha 1981

- Horní a spodní stěna krychle tvoří desky kondenzátoru - mezi nimi je vF elektrické pole
- Svazek elektronů z katody dopadá na anodu
- Tento svazek ionizuje plyny podél své dráhy
- Elektrické pole působí na ionty vznikající podél dráhy elektronů
- Ve směru dráhy elektronů je magnetické pole
- Vlivem působení obou polí se ionty pohybují v rovinách, kolmých na směr svazků elektronů

## Rovnice dráhy iontů

$$r = \frac{E_0}{B(\omega - \omega_c)} \sin\left(\frac{1}{2}(\omega - \omega_c)\tau\right)$$

$\omega_c$  - cyklotronová frekvence

$$\omega_c = \frac{2\pi}{\tau_c}, \quad \tau_c = \frac{2\pi r}{v}, \quad r = \frac{m_0 v}{Be}$$

pro  $\omega \rightarrow \omega_c$

$$r = \frac{1}{2} \frac{E_0}{B} \tau$$

Při každém oběhu iontu se zvětší poloměr jeho dráhy. Ionty pohybující se s cyklotronovou frekvencí dopadají na kolektor, ionty které nemají rezonanční frekvenci mohou mít maximální poloměr dráhy:

$$r_{max} = \frac{E_0}{B(\omega - \omega_c)}$$

kolektor musí být ve větší vzdálenosti než  $r_{max}$

Změnou frekvence elektrického pole můžeme získat rezonanční podmínku pro různé molekulové hmotnosti iontů.

Výhody - malé rozměry (několik cm).

Nevýhody:

- rozlišovací schopnost klesá s rostoucí hmotností iontů, nepoužitelný pro  $M_o > 50$
- citlivost - při zvětšení proudu elektronů - narušení elektrického pole
- nehomogenní el. pole ionty dopadají na kolektor i při násobku základní frekvence ve spektru vrcholy odpovídající  $\frac{1}{2} M_0, \frac{1}{3} M_0$

# Průletové hmotové spektrometry - CHRONOTRON

Vzniklé ionty jsou krátkodobými napěťovými pulzy přiváděny do urychlujícího elektrického pole s rozdílem potenciálů  $U$ , a získávají rychlost

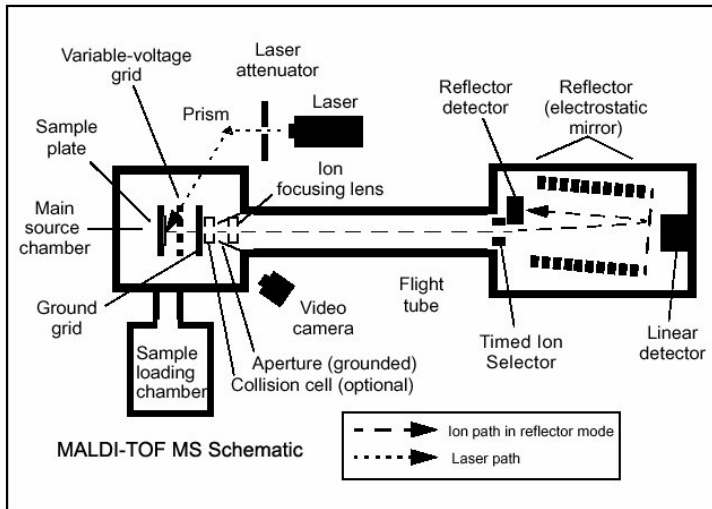
$$v = \sqrt{\frac{2e}{m_0} U}$$

Rychlost závisí na hmotnosti. Ve vzdálenosti  $L$  od urychlující elektrody je kolektor, na který ionty dopadají. Z časové závislosti změny kolektorového proudu lze vyjádřit závislost proudu na hmotnosti molekul

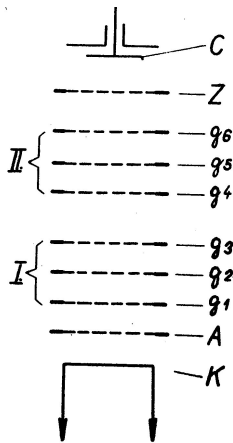
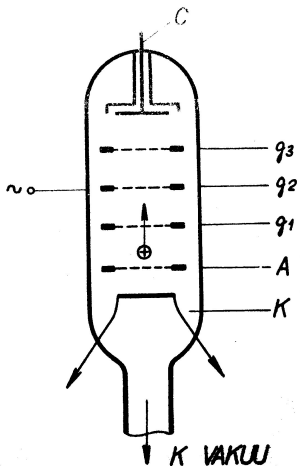
Lze sledovat rychlé změny složení plynu



# TOF



# Průletový hmotový spektrometr - Bennettův



11

<sup>11</sup>A. Tálský, J. Janča: Speciální praktikum z vysokofrekvenční elektroniky a fyziky plazmatu, skripta, Brno 1975

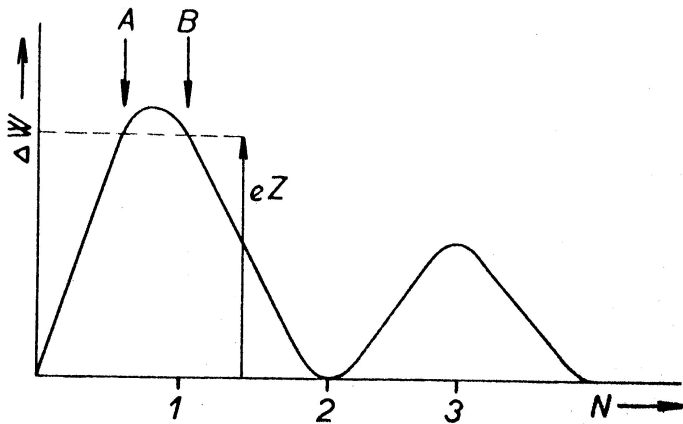
$g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$  tvoří vlastní analyzátor. Všechny tyto mřížky mají určitý stejnosměrný potenciál vůči katodě. Na mřížku  $g_2$  se přivádí vysokofrekvenční napětí. Amplituda  $\varphi$  pole je asi 10 menší než urychlovací napětí mezi A-K.

Maximální energii získají ty ionty, které procházejí mřížkou  $g_2$  v okamžiku, kdy se mění směr  $\varphi$  pole (získávají energii v obou půlperiodách).

Rovnice Bennettova spektrometru:

$$M = \frac{0.266 \times 10^{12} U}{s^2 f^2}$$

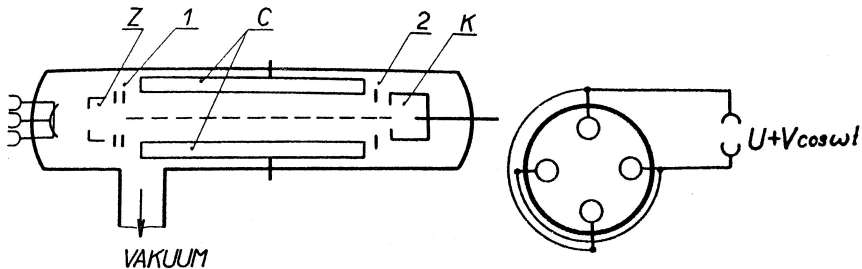
kde  $U$  [V] je urychlující napětí A-K,  $s$  [cm] - vzdálenost  $g_1$ - $g_2$  ( $g_2$ - $g_3$ ),  $f$  [Hz] - frekvence  $\varphi$  pole  
Přírůstek energie iontu v závislosti na počtu cyklů  $\varphi$  pole, při pohybu mezi  $g_1$ - $g_3$ , maximum pro  $N=0.74$  cyklu. Mezi  $g_3$  a C vložíme brzdící potenciál  $Z$ , projdou ionty pouze s určitou hmotností.



12

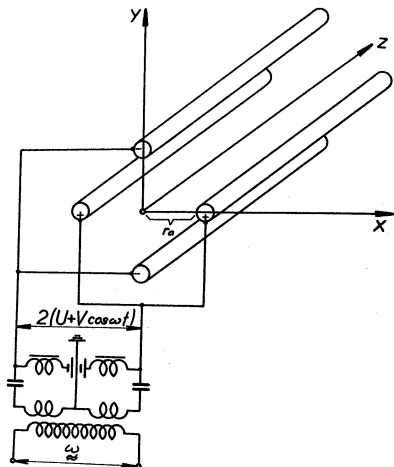
<sup>12</sup>A. Tálský, J. Janča: Speciální praktikum z vysokofrekvenční elektroniky a fyziky plazmatu, skripta, Brno 1975

# Kvadrupólový hmotový spektrometr



13

<sup>13</sup>A.Tálský, J.Janča: Speciální praktikum z vysokofrekvenční elektroniky a fyziky plazmatu, skripta, Brno 1975



14

<sup>14</sup>A. Tálský, J. Janča: Speciální praktikum z vysokofrekvenční elektroniky a fyziky plazmatu, skripta, Brno 1975

Potenciál  $\phi(t, x, y, z)$  můžeme obecně popsat rovnicí

$$\phi(t, x, y, z) = V_o(t)(\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2)$$

Musí být splněna Laplaceova rovnice

$$\alpha + \beta + \gamma = 0 \Rightarrow \alpha = -\beta, \gamma = 0$$

Na elektrody vložíme napětí  $2(U + V\cos(\omega t))$

$$\phi(t, x, y) = (U + V\cos\omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_o^2}$$

$$E_x = -2(U + V\cos\omega t) \frac{x}{r_o^2}$$

$$E_y = 2(U + V\cos\omega t) \frac{y}{r_o^2}$$

Pohybové rovnice pro ionty

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -2e(U + V \cos \omega t) \frac{x}{r_0^2}$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = 2e(U + V \cos \omega t) \frac{y}{r_0^2}$$

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = 0$$

zavedeme substituci

$$\omega t = 2\varepsilon, \quad a = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2}, \quad q = \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2}$$



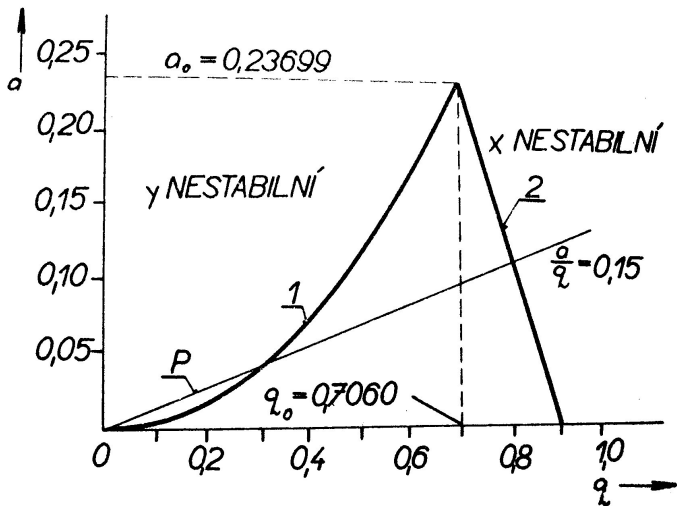
$$\frac{d^2x}{d\varepsilon^2} + (a + 2q\cos 2\varepsilon)x = 0$$

$$\frac{d^2y}{d\varepsilon^2} - (a + 2q\cos 2\varepsilon)y = 0$$

To jsou Mathieuovy diferenciální rovnice s periodickými koeficienty, řešení se hledá ve tvaru nekonečných řad. Dvě řešení - stabilní a nestabilní - dvě možné trajektorie iontů - stabilní a nestabilní dráha.

Nestabilní dráha - amplituda v rovině x-y narůstá exponenciálně.

Stabilní dráha - amplituda oscilací menší než  $r_o$ , iont dopadne na kolektor.



Při pevných hodnotách  $r_o$  ,  $U$  ,  $V$  , bude všem iontům se stejnou hmotností odpovídat jeden pracovní bod  $(a,q)$ . Poměr  $\frac{a}{q}$  je

$$\frac{a}{q} = 2 \frac{U}{V}$$

je nezávislí na hmotnosti iontů. To znamená, že pracovní body iontů různých hmotností budou ležet na společné pracovní přímce P, která prochází počátkem souřadnicové soustavy a jejíž směrnice je závislá na  $\frac{U}{V}$ . Ionty, jejichž pracovní body leží na tom úseku přímky, který je uvnitř stabilní oblasti se budou pohybovat po omezených drahách a dopadnou na kolektor. Sklonem pracovní přímky můžeme tento úsek zvětšovat nebo zmenšovat.

Pro

$$\frac{U}{V} = 0.168, a_o = 0.237 ; q_o = 0.706$$

pracovní přímka prochází vrcholem stabilní oblasti, to znamená, že na kolektor dopadnou ionty pouze s jednou hmotností.

$$a = \frac{8eU}{mr_o^2\omega^2} , q = \frac{4eV}{mr_o^2\omega^2}$$

Rovnice kvakrupólového spektrometru:

$$\frac{m}{e} = \frac{4V}{q_o\omega^2 r_o^2}$$

Předchozí odvození platí přesně pouze pro hyperbolické pole, s dostatečnou přesností platí i pro kruhový průřez elektrod.

Výhody: velká rozlišovací schopnost, nevyžaduje magnetické pole

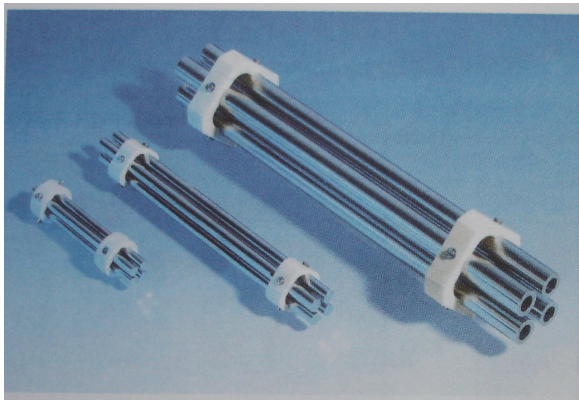
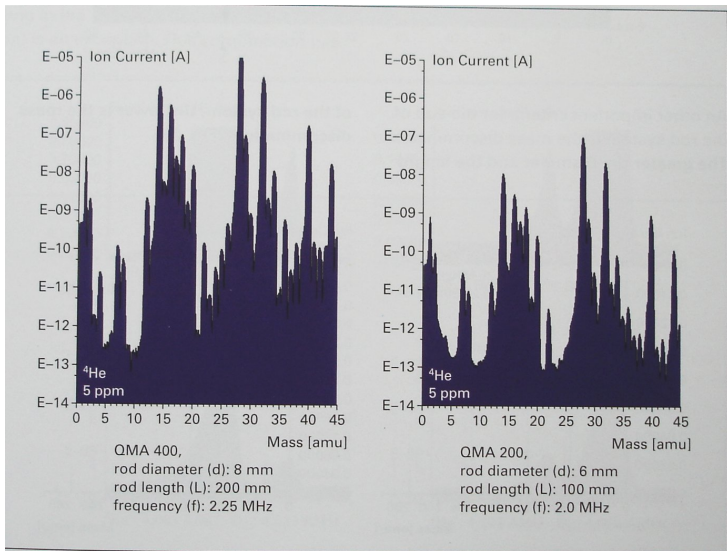
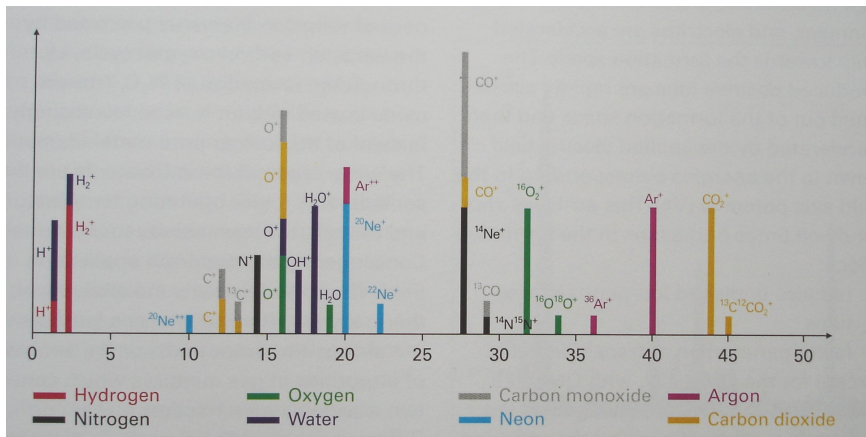


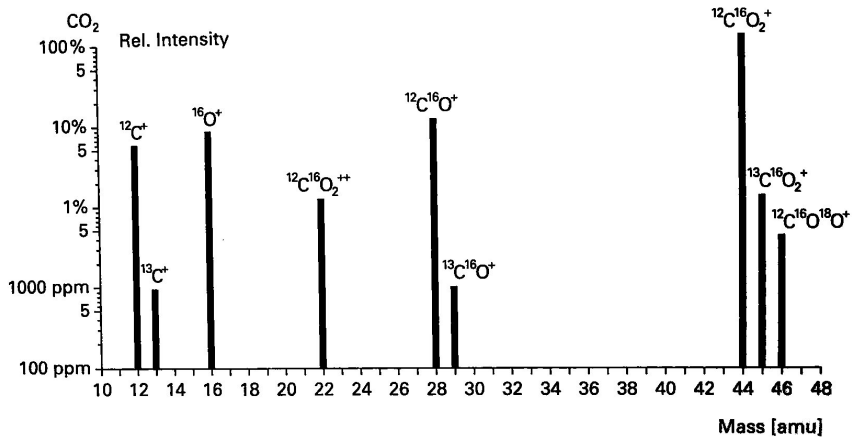
Fig. 20:  
Rod systems with  
diameters of 6 mm,  
8 mm and 16 mm  
for the analyzers  
QMA 200 (QMA 125),  
QMA 400 (QMA 430),  
QMA 410.

16



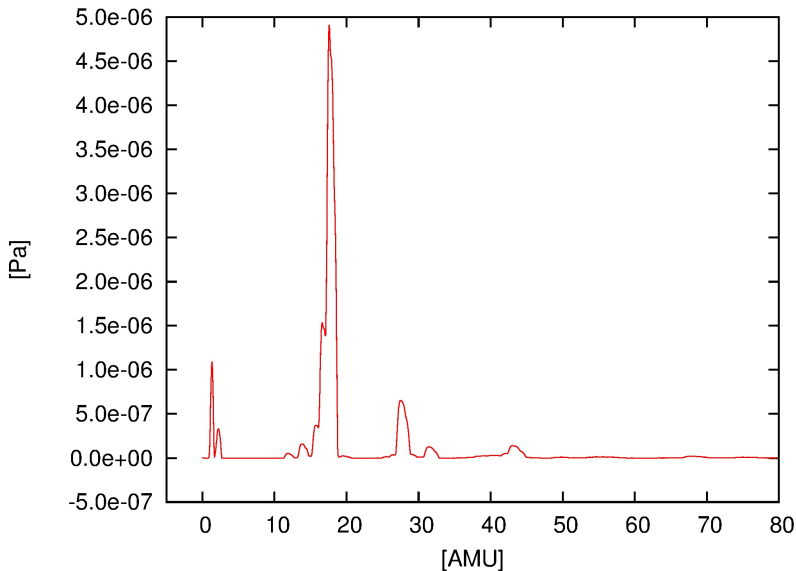


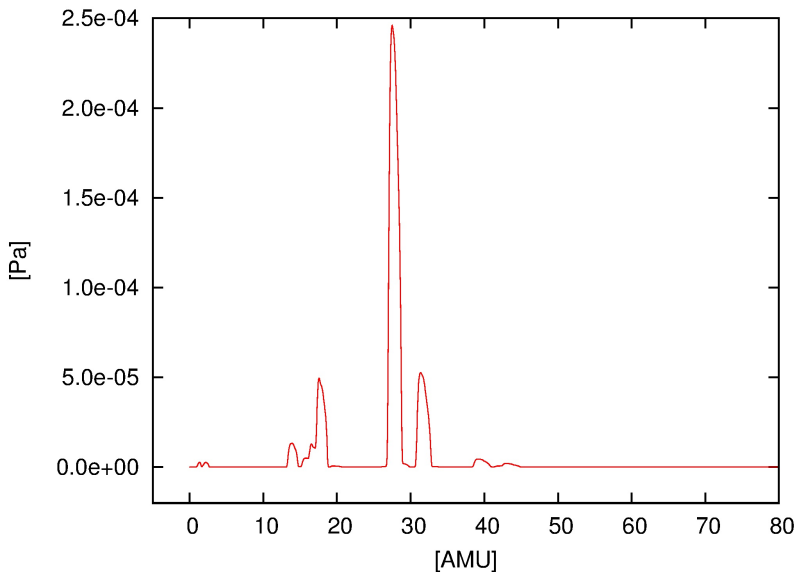
18

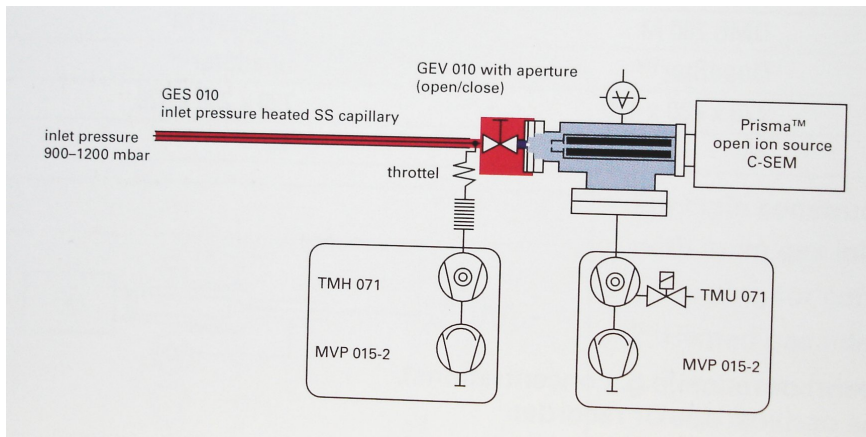


19









20