

Bakalářská práce



České
vysoké
učení technické
v Praze

F4

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra fyziky

Měření složení zbytkové atmosféry vakuových zařízení

Ondřej Zaján

Školitel: Mgr. Petr Bartoň
Obor: Fyzikální technika
Červenec 2021

Poděkování

Poděkovat chci všem pracovníkům z akademie věd, kteří mi pomáhali experiment sestavit a dále značně prohloubili mé vědění ve vakuové technice.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd..) uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti použití tohoto školního díla ve smyslu §60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne

Podpis

Abstrakt

V práci se zabývám základní teorií a provedeními hmotnostních analyzátorů. Větší důraz kladu na kvadrupólový hmotnostní analyzátor, jelikož je ze všech nejrozšířenější. Dále se zabývám teorií při výpočtu parciálních plynů ze spektra. Poté prezentuji svůj program, který slouží jako komunikační nástroj mezi počítačem a hmotnostním analyzátozem, kde je možné naměřené spektrum zobrazit a spočítat parciální tlaky. Nakonec analyzuji vypočtené parciální tlaky z naměřeného spektra.

Klíčová slova: hmotnost, spektrum, spektrometrie, vakuum, parciální, tlak, Mathieu

Školitel: Mgr. Petr Bartoň
Ústav Fyziky Plazmatu AV ČR, v.v.i.
Za Slovankou 1782/3,
182 00 Praha 8, Libeň

Abstract

In my work I deal with the basic theory and design of mass analyzers. Greater emphasis is placed on the quadrupole mass analyzer, which is the most common of all in this field. I also deal with theory in the calculation of partial gases from the spectrum. Then I present my program, which serves as a communication tool between the computer and the mass analyzer, where it is possible to display the measured spectrum and calculate the partial pressures. Finally, I analyze the evaluated partial pressures from the measured spectrum.

Keywords: mass, spectrum, spectrometry, vacuum, partial, pressure, Mathieu

Title translation: Measurement of residual gas composition in vacuum apparatus

Obsah

1 Teoretický úvod	1
1.1 Hmotnostní spektrometrie	1
1.1.1 Provedení hmotnostních spektrometrů	5
1.2 Kvadrupólový hmotnostní analyzátor	8
1.3 Výpočet hmotnostního spektra .	11
1.3.1 Určení transmisního koeficientu	15
2 Praktická realizace	17
2.1 Experimentální zařízení	17
2.2 Vývoj ovládacího programu	18
2.2.1 Komunikace, měření	20
2.2.2 Výpočet spektra	30
2.2.3 Kalibrace	36
2.2.4 Vykreslení spektra	37
2.3 Ověření funkce	39
Literatura	43

Obrázky

1.1 Na obrázku je zobrazeno naměřené spektrum pro recipient, který byl odčerpán difúzní olejovou vývěvou. [D M97]	3
1.2 Na obrázku je zobrazeno naměřené spektrum pro recipient, který byl odčerpán turbomolekulární vývěvou. [D M97]	3
1.3 Průřez válcovým generátorem iontů. Na obrázku je vykresleno generování elektronů, které dále oscilují okolo mřížky, dokud neionizují molekulu plynu. [D M97]	4
1.4 Závislost počtu vygenerovaných iontů pro daný plyn na energii urychlených elektronů. [D M97]	5
1.5 Naměřené spektrum pro fragmentovaný oxid uhličitý. V tabulce můžeme vidět relativní zastoupení jednotlivých iontů - fragmentů. [D M97]	5
1.6 Vlevo je na obrázku vyobrazen Faradayův kolektor, vpravo provedení násobiče elektronů - Channeltron. [Umr98]	6
1.7 Základní schéma omegatronu: A - dvě protilehlé stěny s otvory pro elektrony, B - dvě izolované protilehlé stěny, C - kolektor iontů, D - elektroda, na kterou dopadají urychlené elektrony, K - katoda emitující elektrony, H - magnetické pole. [Pos04]	7
1.8 Na obrázku je zobrazen rozdělaný hmotnostní analyzátor využívající k separaci iontů magnetického pole. .	9
1.9 Schéma hmotnostního analyzátoru z Obr. 1.8. [Krá15]	10
1.10 V grafu jsou vykresleny koeficienty a a q Mathieuovi rovnice. Pro vyšrafovanou oblast je řešení rovnice reálné. V grafu je také zakreslena skenovací přímka $\frac{a}{q}$ a její mezní hodnota V_m . [Jou20]	12
1.11 Schéma kvadrupólového hmotnostního analyzátoru. [Umr98]	12
1.12 Závislost t_c - převrácené hodnoty transmisního koeficientu na poměru $\frac{m}{z}$, kde z je náboj iontu. [WB96] . .	15
2.1 První naměřené spektrum s výchozím nastavením.	18
2.2 První naměřené spektrum s výchozím nastavením, s automatickým nastavením rozsahu.	19
2.3 Snímek rozebrané řídicí jednotky termokamerou.	23
2.4 Schéma experimentální aparatury pro kalibraci hmotnostního analyzátoru. [D M97]	37
2.5 Zobrazení parciálních tlaků jednotlivých plynů. Protože program počítá s velkým množstvím plynů, plyny, všechny plyny se do legendy nevešly. Všechny plyny jsou zobrazeny také v Tab. 2.9.	42

Tabulky

2.1 Tabulka vyjadřující relativní objemové zastoupení jednotlivých plynů tvořící vzduch. [Haš]	19
2.2 Tabulka s nejběžnějšími fragmenty pro plyny, se kterými se nejběžněji setkáme ve vakuu. Hmotnost M odpovídá poměru $\frac{m}{q}$, hodnota v závorce je procentuální část píku hlavního, který má zastoupení 100 %. Tabulka je opsaná z manuálu pro řídicí jednotku.	20
2.3 Tabulka základních druhů parametrů pro řídicí jednotku.	21
2.4 Tabulka základních parametrů pro režim měření spektra (Bar Chart mód).	22
2.5 Tabulka základních parametrů pro režim měření jedné hmotnosti (Single Peak mód).	22
2.6 Tabulka základních parametrů pro režim vytápění (Degas mód).	22
2.7 Tabulka s relativními ionizačními pravděpodobnostmi pro nejběžnější plyny ve vakuu. Tučně jsou zvýrazněny ty plyny, pro které dále znám jejich fragmenty. Plyny jsou označeny čísly. Tabulku jsem opsal z manuálu řídicí jednotky.	31
2.8 Tabulka s relativními ionizačními pravděpodobnostmi pro nejběžnější plyny ve vakuu. Tučně jsou zvýrazněny ty plyny, pro které dále znám jejich fragmenty. Plyny jsou označeny čísly. Tabulku jsem opsal z manuálu řídicí jednotky.	32
2.9 Tabulka s vypočtenými parciálními tlaky, pro spektrum Obr. 2.2.	40
2.10 Tabulka s vypočtenými parciálními tlaky, pro spektrum Obr. 2.2.	41

Kapitola 1

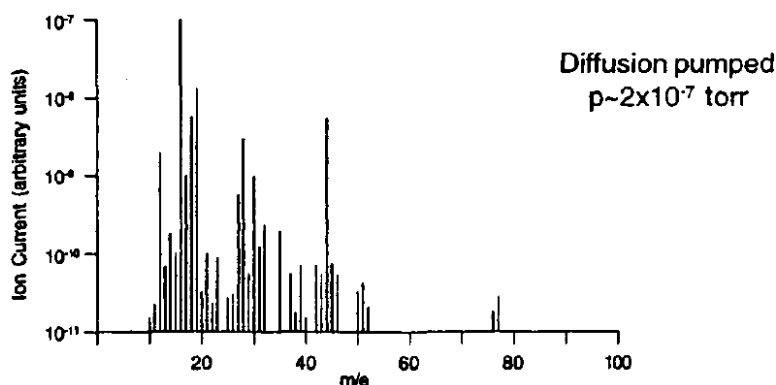
Teoretický úvod

1.1 Hmotnostní spektrometrie

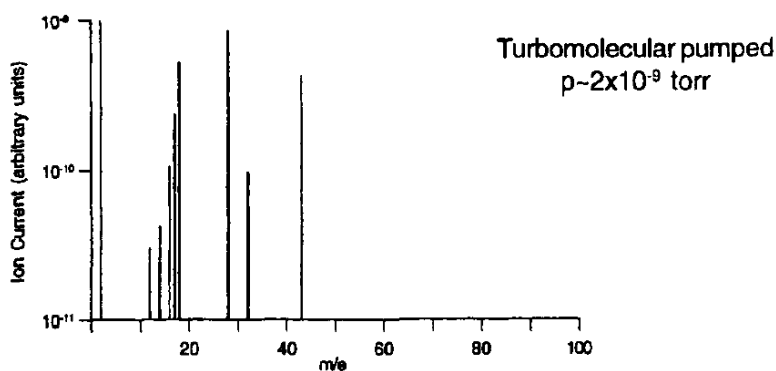
Kromě totální tlaku v recipientu potřebujeme často znát i parciální tlaky jednotlivých plynů. Pro analýzu zastoupení parciálních tlaků se užívá hmotnostní spektrometrie. Hmotnostní spektrometrie je široce využívaná v analytické chemii k určování chemických sloučenin. V případě zkoumání zbytkových atmosférických plynů v recipientu (residual gas analysis - RGA) jsou samotné přístroje jednodušší a levnější, neboť pracují ve vysokém vakuu, mají menší rozsah a obecně mají horší základní parametry. Hmotnostní spektrometrie dále nalézá využití pro detekci znečištění vzduchu, v biochemii, jaderné fyzice pro určení izotopových poměrů, pro detekci netěsností, ve zdravotnictví pro zkoumání odezvy organismu na vdechování specifických látek a také pro monitorování plynů v krvi, v metalurgii pro měření plynů uvnitř kovů, v aplikacích spojených s plazmatem pro detekci iontů v plynném plazmatu, zkoumání odezvy na změny parciálních tlaků uvnitř laserů, tokamaků. [D M97]

Hmotnostní analyzátory mají tyto základní parametry (viz [Pos04]):

- Hmotnostní rozsah Hmotnostní rozsah se udává v atomových hmotnostních jednotkách u . Protože uvedená hodnota platí pro jednu ionizovanou částici a hmotnostní analyzátor měří zastoupení poměrů $\frac{m}{q}$, kde m je hmotnostní číslo a q je náboj, ve skutečnosti analyzátor dokáže měřit v rozsahu vyšším. Vícekrát ionizovaná částice se projeví superpozicí proudů ve spektru. Pro RGA se užívají spektrometry s rozsahem do 100 u . V případě využití pro analytickou chemii se užívají rozsahy v přesahující 1000 u .
- Rozlišovací schopnost Je dána poměrem $\frac{M}{\Delta M}$, kde ΔM je šířka daného píku v polovině jeho výšky (FWHM). Pro RGA je rozlišovací schopnost menší než 100. U kvalitních zařízení je pak větší než 10^4 .
- Citlivost Je definována pro daný plyn jako zlomek iontového proudu ku jeho parciálnímu tlaku.
- Transmisivita separátoru Vyjadřuje jaká část z vytvořených iontů byla



Obrázek 1.1: Na obrázku je zobrazeno naměřené spektrum pro recipient, který byl odčerpán difúzní olejovou vývěvou. [D M97]



Obrázek 1.2: Na obrázku je zobrazeno naměřené spektrum pro recipient, který byl odčerpán turbomolekulární vývěvou. [D M97]

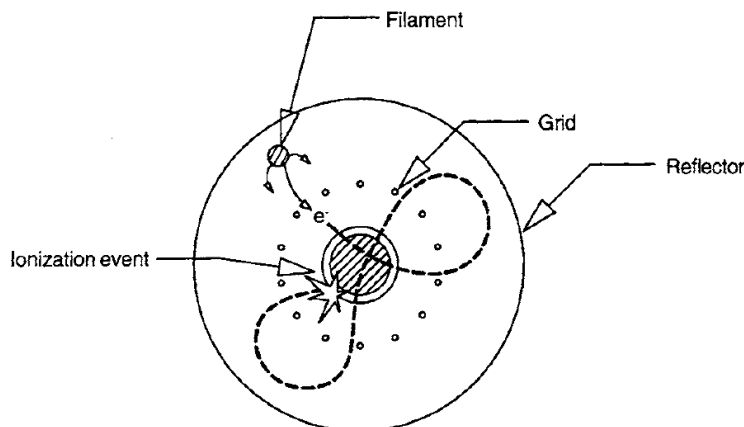
Spektrum může být dále ovlivněno jakýmkoli zařízením využívající v recipientu žhavené vlákno. Vlákno ohříváním uvolňuje ze stěn, ale i ze samotného vlákna, adsorbované látky (nejčastěji vodík, uhlík a kyslík). Může tak docházet k reakcím s měřeným plynem a tím tak k znečištění recipientu.

Při volbě špatného materiálu těsnění, či nesprávné montáži, může buď reagovat s plyny uvnitř recipientu, nebo způsobit netěsnost. Netěsnost může být ze spektra rychle odhalen tím, že je naměřena vysoká intenzita dusíku ($\frac{m}{q} = 14$, pro 1x ionizovaný dusík).

■ Generování iontů

Existuje mnoho metod na generování iontů. Jedna z metod například hovoří o ohřátí látky, která následným vypařováním vytvoří lokalizované zvýšení tlaku, kde se laserem či bezjiskrovým výbojem plyn ionizuje v přesně daném místě. Bezjiskrový výboj lze také využít tak, že vytvořené ionty dopadají na pevnou látku, z které následně vyráží molekuly ven a tak ionty, specifické danému materiálu. Nejčastěji se však ve vakuových aparaturách využívají ionty, které jsou vytvořené dopadajícími elektrony, které vznikají termionickou emisí. [D M97]

Příklad generátoru iontů založeném na termionické emisi můžeme vidět na Obr.1.3. Na vlákno je přiveden proud, ohřeje se a elektrony se začnou uvolňovat. Na mřížku je pak přivedeno kladné napětí a tím působí na elektrony. Díky tomu, že elektronům je udělena počáteční kinetická energie, začnou oscilovat mezi vláknem mřížky, dokud se nesrazí s molekulou plynu a nevznikne iont. Počet vytvořených iontů J_{yield} se řídí následující funkcí [D M97]:



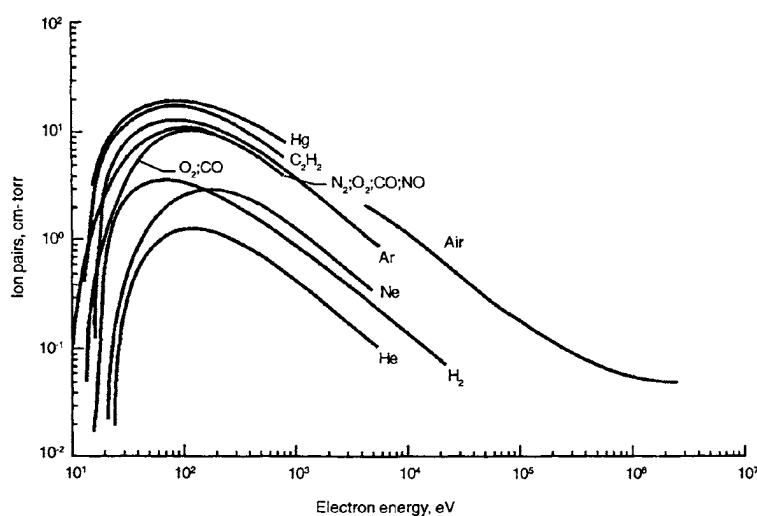
Obrázek 1.3: Průřez válcovým generátorem iontů. Na obrázku je vykresleno generování elektronů, které dále oscilují okolo mřížky, dokud neionizují molekulu plynu. [D M97]

$$J_{yield} = \frac{Sk_B T}{Aev_i} J_0, \quad (1.1)$$

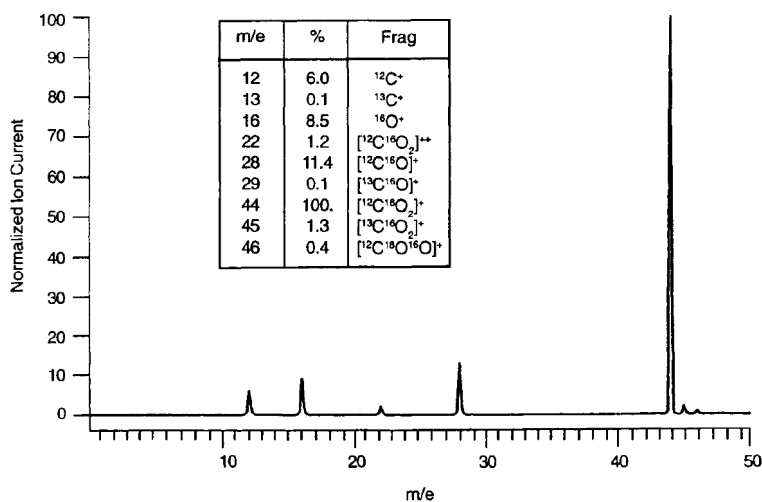
kde S je citlivost iontového zdroje ($[APa^{-1}]$), k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota plynu, A je koeficient, vtaahující se k extrakci iontů z generátoru, e je elektrický náboj a v_i je rychlost molekul plynu. Tento vztah nám říká, kolik generátorem musí projít molekul, aby se vytvořil jeden iont. Na Obr. 1.4 je zobrazena závislost počtu vygenerovaných iontů pro daný plyn na energii urychlených elektronů. Mimo jiné, jsou zde vykresleny závislosti pro hlavní plyny obsažené ve vzduchu. Tyto plyny sdílí na obrázku své maximum v rozmezí $65 \div 100$ eV.

■ Fragmentace ionizovaných molekul

Protože ionizační energie pro většinu molekul se pohybuje okolo několika eV až po zhruba 25 eV, urychlený elektron má dost energie na to, aby některé molekuly ionizoval vícekrát. Pravděpodobnost vícenásobné ionizace pak závisí na ionizační energii. Tato pravděpodobnost pak tedy závisí primárně na kinetické energii elektronů a geometrii generátoru iontů (střední volná dráha elektronu). Při stálé geometrii a konstantní energii elektronů tak dostaneme specifickou konfiguraci fragmentů, pro dané molekuly. Příklad naměřené fragmentace můžeme vidět na Obr. 1.5. Tyto konfigurace fragmentů pro různé plyny jsou důležité zejména pro výpočet spektra se směsí plynů.



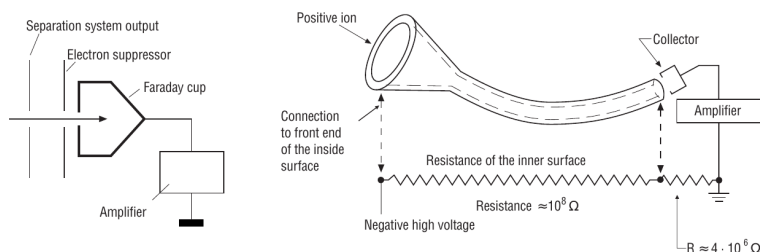
Obrázek 1.4: Závislost počtu vygenerovaných iontů pro daný plyn na energii urychlených elektronů. [D M97]



Obrázek 1.5: Naměřené spektrum pro fragmentovaný oxid uhličitý. V tabulce můžeme vidět relativní zastoupení jednotlivých iontů - fragmentů. [D M97]

1.1.1 Provedení hmotnostních spektrometrů

Každý hmotnostní analyzátor se skládá ze tří částí: iontový generátor, separátor iontů a detektor. Iontový generátor funguje nejčastěji za pomoci generátoru elektronů, kdy urychlené elektrony částici ionizují. Separátor pak ionty separuje dle jejich hmotnosti a náboje. Využívá k tomu magnetické, či elektrické pole. Jako detektor se používá Faradayův kolektor a násobič elektronů, který zesílí detekovaný signál viz Obr. 1.6. Faradayův kolektor slouží pouze k přijetí iontů. Násobič elektronů funguje podobně jako fotonásobič, kde se využívá fotoefektu. [D M97]



Obrázek 1.6: Vlevo je na obrázku vyobrazen Faradayův kolektor, vpravo provedení násobiče elektronů - Channeltron. [Umr98]

■ Omegatron

Omegatron využívá k separaci magnetického pole (viz [Pos04]). Základní struktura je zobrazena na Obr. 1.7. Skládá se z krychlového kovového tělesa, jehož dvě protilehlé izolované stěny tvoří urychlovací elektrody, na které je přivedeno vysokofrekvenční napětí, dvěma protilehlými stěnami, v nichž jsou otvory pro elektrony. Za děrami stěn A je katoda emitující elektrony a elektroda, na kterou elektrony dopadají. Magnetické pole H je rovnoběžné s elektronovým svazkem. Při průletu elektronů se ionizuje plyn, který je do přístroje vpuštěn. Ionty jsou následně urychlovány vysokofrekvenčním napětím a díky magnetickému poli začnou kroužit po zakřivené trajektorii okolo trajektorie elektronů. Pokud mají ionty poměr $\frac{m}{q}$ takový, že se pohybují s vysokofrekvenčním napětím ve fázi, pak jsou s každou periodou kmitu urychleny. Takto se takovému iontu uděluje rychlost tak dlouho, dokud nenarazí na kolektor C. Ostatní ionty se ustálí na dané fázové rychlosti a budou tak kmitat ve stálé specifické vzdálenosti od trajektorie elektronů. Takovým iontům není udělena dostatečná rychlost na to, aby mohli dopadnout na kolektor C. [Pos04]

Úhlová frekvence kmitání pro daný iont se snad určí z rovnosti odstředivé síly F_o a síly vzniklé působením magnetického pole F_L . Protože magnetická Lorentzova síla splňuje $F_L = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, kde q je náboj iontu, \mathbf{v} je rychlost iontu a \mathbf{B} je intenzita magnetické pole, a jelikož je iontům udělována rychlost ve směru kolmém na magnetické pole, pak pro velikost této síly platí $F_L = qvB$. Dosazením do rovnosti odstředivé síly a Lorentzovy magnetické síly dostaneme:

$$F_o = F_L \quad (1.2)$$

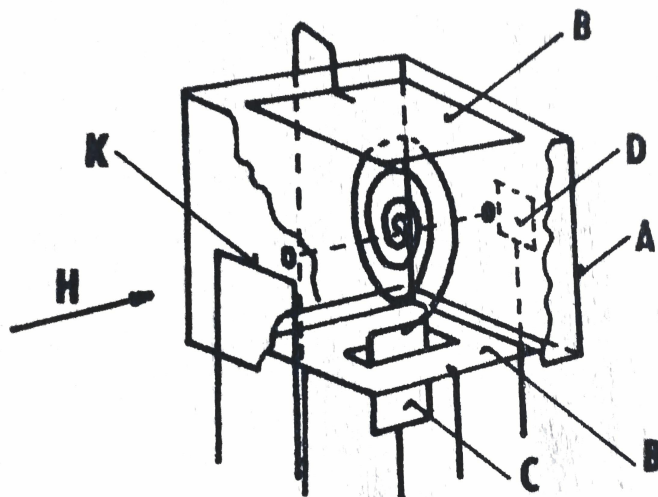
$$mr\omega^2 = evB \quad (1.3)$$

$$\omega = \frac{eB}{m} \quad (1.4)$$

$$f = \frac{eB}{2\pi m}, \quad (1.5)$$

kde m je hmotnost iontu, r je poloměr rotace a f je frekvence kmitání. Pokud budeme předpokládat, že intenzita magnetického pole je konstantní, pak pro každou specifickou frekvenci urychlovacího napětí f dostaneme ionty s

hmotností m na kolektor C. Tento přístroj pracuje v tlacích od $10^{-3} \div 10^{-9}$ Pa, jeho nejmenší detekovatelný relativní parciální tlak se pohybuje okolo 10^{-5} a jeho hmotnostní rozsah je zhruba $1 \div 200$ u, kde u je atomová hmotnostní jednotka a jeho kolektorový proud je $10^{-11} \div 10^{-14}$ A. [Pos04]



Obrázek 1.7: Základní schéma omegatronu: A - dvě protilehlé stěny s otvory pro elektrony, B - dvě izolované protilehlé stěny, C - kolektor iontů, D - elektroda, na kterou dopadají urychlené elektrony, K - katoda emitující elektrony, H - magnetické pole. [Pos04]

■ Topatron

Tento hmotnostní analyzátor funguje na principu lineárního urychlovače. Je tvořen systémem urychlovacích mřížek, které jsou od sebe ve stejné vzdálenosti l . Generátor iontů tvoří žhavená katoda s anodou a první urychlující mřížka se stejnosměrným záporným napětím U_0 . Ionty jsou zde urychleny na rychlost v_0 :

$$l = \frac{1}{2}at^2 = \frac{1}{2} \frac{qE}{m} t^2 = \frac{1}{2} \frac{qU_0}{lm} t^2 \quad (1.6)$$

$$v_0 = at = \frac{qU_0}{ml} t = \sqrt{\frac{2qU_0}{m}}, \quad (1.7)$$

kde a je zrychlení iontu, E je intenzita elektrického pole, m je hmotnost iontu, q je náboj iontu, t je čas, za který iont urazí vzdálenost l . Iont pak vstupuje do soustavy urychlovacích mřížek, na které je připojeno napětí o velikosti U a o frekvenci f . Za těmito mřížkami je pak mřížka, na kterou je připojeno stejnosměrné záporné napětí. Za touto mřížkou je umístěn detektor iontů. Pokud je zvolena taková frekvence f , že iont je mezi mřížkami vždy urychlen,

ne zpomalen, pak získá dostatečnou kinetickou energii, aby překonal potenciál mřížky záporné před detektorem a tím byl detekován. V odvození frekvence f jsem předpokládal, že je napětí na sudé mřížce posunuto o půl periodu od napětí na mřížce liché. Dále jsem předpokládal, že se frekvence mění v závislosti na poloze iontu. Pro frekvenci f_k mezi mřížkou k a $k + 1$ pak platí vztah:

$$f_k = \frac{qU}{ml \left(\sqrt{v_{k-1}^2 + \frac{4qU}{m}} - v_{k-1} \right)}, \quad (1.8)$$

kde v_k je rychlost s jakou iont vstupuje mezi mřížky. Pro tuto rychlost platí:

$$v_k = \sqrt{v_{k-1}^2 + \frac{4qU}{m}} - v_{k-1}. \quad (1.9)$$

Protože první mřížka v iontovém zdroji zachycuje část iontů, lze s její pomocí určit totální tlak. Měříme tak najednou tlaky totální i parciální. Topatron funguje při tlacích v rozmezí $10^{-1} \div 10^{-5}$. Nejmenší detekovatelný relativní parciální tlak je zhruba 10^{-4} . Hmotnostní rozsah má $2 \div 120$ u a jeho kolektorový proud je $10^{-9} \div 10^{-12}$ A. [Pos04]

■ Jiný spektrometr využívající magnetického pole

Další příklad analyzátoru využívajícího magnetického pole viz Obr. 1.8, Obr. 1.9. Ionty jsou vytvořeny a urychleny. Následně díky magnetickému poli \mathbf{B} , které je kolmé na trajektorii urychlených iontů s rychlostí \mathbf{v} , na ionty působí Lorentzova síla $\mathbf{F}_L = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, kde q je náboj iontu. Urychlovací mřížka udělí iontu kinetickou energii $E_k = Uq$, kde U je urychlovací napětí. Odsud můžeme vypočítat rychlost udělenou iontu a dosadit ji následně do rovnosti Lorentzovy síly F_L a odstředivé síly F_o , která je rovna $F_o = \frac{mv^2}{r}$, kde m je hmotnost iontu a r je poloměr kružnice, po které se iont vlivem magnetického pole bude pohybovat. Dostaneme funkci napětí závislou na poměru $\frac{m}{q}$:

$$U = \left(\frac{m}{q} \right)^{-1} \frac{1}{2} B^2 r^2. \quad (1.10)$$

Analyzátor obsahuje štěrbinu, která je umístěna v trajektorii urychlených iontů a leží ve specifické vzdálenosti r od středu analyzátoru. Pokud tedy urychlovací napětí bude moc velké, poloměr trajektorie iontů bude moc veliký a ionty narazí do stěny. Pokud bude napětí moc malé, poloměr iontů bude naopak moc malý. Proletí tedy jen takové ionty, které pro dané urychlující napětí splní rovnici (1.10).

Existuje mnoho dalších provedení hmotnostních analyzátorů. Nejrozšířenější je však analyzátor kvadrupólový, o kterém budu mluvit dále.

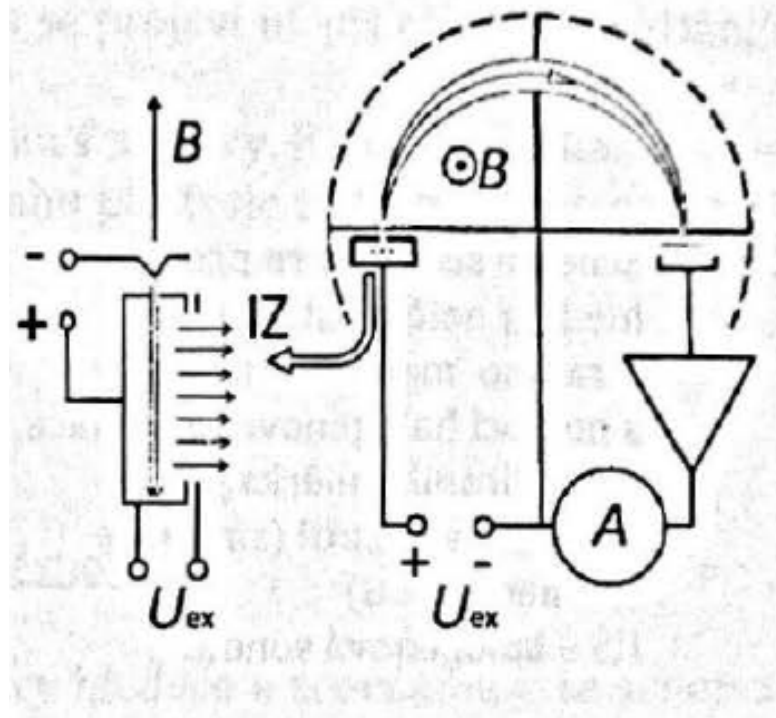
■ 1.2 Kvadrupólový hmotnostní analyzátor

Hlavní schéma kvadrupólového analyzátoru je na Obr. 1.11. Tento přístroj používá k separaci elektrické pole. Jeho separátor je složen ze čtyř rovnoběžných



Obrázek 1.8: Na obrázku je zobrazen rozdělaný hmotnostní analyzátor využívající k separaci iontů magnetického pole.

elektrod hyperbolického průřezu [Pos04], na které je přivedeno stejnosměrné napětí. Na jeden protilehlý pár je přivedeno kladné napětí a na druhý záporné. Na toto napětí je superponováno napětí vysokofrekvenční. Uprostřed těchto tyčí je tedy elektrický potenciál nulový. Pro správné pochopení principu tohoto separátoru je nejdříve nutné popsat, jak se v něm ionty chovají. Teorii



Obrázek 1.9: Schéma hmotnostního analyzátoru z Obr. 1.8. [Krá15]

k odvození těchto trajektorií jsem čerpal z [Mar97]. V popisu se vychází z tzv. Mathieovi rovnice, kterou vymyslel É. L. Mathieu při popisu oscilací eliptické bubnové hlavy. Tato rovnice má tvar:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\xi))u = 0, \quad (1.11)$$

kde u reprezentuje jednu danou souřadnici, a_u , q_u jsou bezrozměrné koeficienty a $\xi = \frac{\Omega t}{2}$, kde Ω je úhlová frekvence a t je čas. Do této rovnice se dosadí substituce $\xi = \frac{\Omega t}{2}$, upraví se a dostaneme:

$$m \frac{d^2u}{dt^2} = \frac{-m\Omega^2}{4} (a_u - 2q_u \cos(\Omega t))u, \quad (1.12)$$

kde m je hmotnost iontu. Tato rovnice se porovná elektrické síle, působící na ionty. Zjistí se, že potenciál φ uvnitř pole má tvar: $\varphi = \frac{\varphi_0}{r_0^2} (x^2 - y^2)$, kde φ_0 je potenciál na elektrodách, r_0 je poloměr kružnice, která je vepsané dovnitř mezi čtyřmi elektrody a x , y , jsou souřadnice. Tento potenciál se dosadí do následující rovnice:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} = -q \nabla(\varphi), \quad (1.13)$$

kde q je náboj iontu a \mathbf{E} je elektrická intenzita. Rovnice (1.13), (1.12) se porovnají a určí se tak koeficienty a_u , q_u pro souřadnice x , y . V souřadnici z elektrické pole na ionty nepůsobí. Protože potenciál na elektrodách φ_0 je roven $\varphi_0 = U + V \cos(\Omega t)$, kde U je stejnosměrné napětí, V je amplituda

napětí harmonického,, které kmitá o úhlové frekvenci Ω , pro koeficienty a_u , q_u platí:

$$a_x = \frac{8qU}{mr_0^2\Omega^2} \quad (1.14)$$

$$q_x = \frac{-4qV}{mr_0^2\Omega^2} \quad (1.15)$$

$$a_y = -a_x \quad (1.16)$$

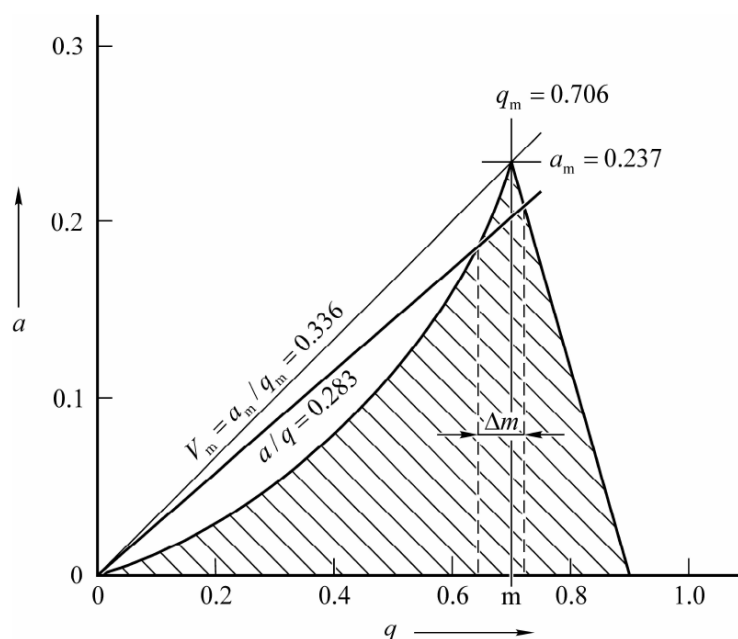
$$q_y = -q_x. \quad (1.17)$$

Řešení rovnice (1.12) se pak udávají jako meze stability. Stabilní oblastí se myslí oblast, kde je řešení reálné a nestabilní je takové řešení, které je komplexní. U stabilního řešení trajektorie iontu osciluje okolo osy analyzátoru. Při nestabilním řešení iont osou z nabírá amplitudu v ose x , či y a vylítne ven, mimo elektrické pole. Tyto oblasti jsou vypočteny numericky. Je nutné hledat průnik stabilit pro osu x a y . Těchto průniků existuje více, avšak v praxi vybíráme tu oblast, která je nejbližší počátku, abychom nemuseli operovat s příliš vysokým napětím. Tato oblast je vykreslena na Obr. 1.10. V tomto grafu vidíme také přímku $a = qk$, kde k je poměr $\frac{2U}{V}$. Této přímce se říká skenovací a protíná oblast stability. Pro napětí V_0 jsou na této přímce rozmístěny všechny zlomky $\frac{m}{q}$, kterých je q funkcí. Pokud napětí V uvnitř q budeme zvyšovat a udržovat k konstantní, pro každý iont se zlomkem $\frac{m}{q}$ dostaneme interval napětí, kdy se daný iont nachází v intervalu stability. Je zřejmé, že šířkou tohoto intervalu je dáno hmotnostní rozlišení, které můžeme nastavit sklonem této přímky koeficientem k . Všechny ionty, které se pro dané napětí leží v intervalu stability oscilují okolo osy analyzátoru, dokud nenarazí na detektor, kde jsou naměřeny. Pro samotnou detekci se používá Faradayův kolektor a k zesílení signálu elektronového násobiče. Základní vlastnosti kvadrupólového analyzátoru Transpector MPH300M viz [AG].

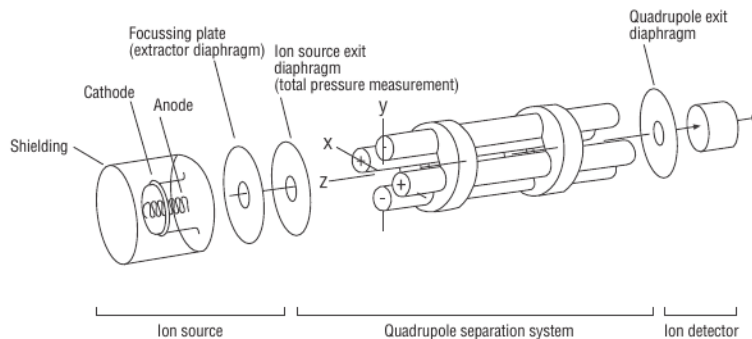
- Hmotnostní rozsah: 300 u
- Citlivost: $5 \cdot 10^{-2}$ A Pa $^{-1}$
- Minimální detekovatelný parciální tlak: $5 \cdot 10^{-13}$ Pa
- Rozlišovací schopnost: 1.8
- Maximální pracovní tlak: $6 \cdot 10^{-2}$ Pa

1.3 Výpočet hmotnostního spektra

Při použití hmotnostního analyzátoru nás většinou místo podílu $\frac{m}{q}$ zajímá jaké je zastoupení parciálních tlaků všech plynů uvnitř aparatury. Každý plyn se může ionizovat na více fragmentů a ve spektru je třeba rozlišit, kolik z každého poměru $\frac{m}{q}$ patří k danému plynu. Plyny se ve spektru superponují



Obrázek 1.10: V grafu jsou vykresleny koeficienty a a q Mathieuovi rovnice. Pro vyšrafovanou oblast je řešení rovnice reálné. V grafu je také zakreslena skenovací přímka $\frac{a}{q}$ a její mezní hodnota V_m . [Jou20]



Obrázek 1.11: Schéma kvadrupólového hmotnostního analyzátoru. [Umr98]

na sebe a hmotnostní analyzátor naměří výsledný součet. Pomocí maticového zápisu lze tento součet vyjádřit následovně:

$$\mathbf{i}_m = \mathbf{F}\mathbf{F} \mathbf{i}_g \Leftrightarrow i_{m_k} = \sum_j^N F F_{k,j} i_{g_j}, \quad (1.18)$$

kde i_{m_k} je naměřený proud pro k -tou hmotnost (zlomek $\frac{m}{q}$), i_{g_j} je parciální proud, který zastupuje daný plyn, $F F_{k,j}$ (Fragment Factor) je faktor, který pro každý plyn j v sobě obsahuje informaci o tom, jaké zastoupení se pro

daný proud (hmotnost) od daného plynu k proudu přičte. Dále obsahuje faktor vyjadřující úměrnost celkového zastoupení proudu, který je specifický pro danou aparaturu a dané nastavení.

Pro bližší určení spektra se využívají metody kvalitativní a kvantitativní. Kvalitativní, neboli inženýrské využívají k určení spektra metod, kde není třeba nic počítat, ale také nedostaneme přesné hodnoty. Protože tyto metody neurčují spektrum přesně, dále jsem se zabýval pouze kvantitativní analýzou spektra. Přesto je ale někdy při kvantitativní analýze použit metod kvalitativních a to zejména pokud neznáme přesné složení měřené směsi plynů.

Pro bližší určení této rovnosti (1.18) jsem vycházel z [Umr98]. Nejdříve je třeba upřesnit několik pravidel a pevně stanovit základní předpoklady při měření spektra:

1. Všechny izotopy daného prvku mají rozdílnou hmotnost, ale stejný náboj.
2. Počet ionizací dané molekuly je úměrný energii elektronů, které jsou urychleny urychlovacím napětím.
3. Ionizace probíhá pouze po překročení specifické mezní energie.
4. Specifická ionizace plynu (počet iontů který se vytvoří srážkami s elektrony na jednotce délky a tlaku.) je konstantní.
5. Počet fragmentů molekul vzniklých při ionizaci je úměrný energii urychlených elektronů.
6. Každá molekula plynu má své unikátní konstantní spektrum.
7. Při měření směsi plynů, spektrum je superpozicí spekter individuálních plynů.
8. Výška píků ve spektru je úměrná součtu parciálních tlaků směsi plynů.

Specifická ionizace S_g je při praktickém měření proměnná. Aby se splnil předpoklad její konstantnosti, počítá se dále s relativní ionizační pravděpodobností - RIP , která splňuje:

$$RIP = \frac{S_g}{S_N}, \quad (1.19)$$

kde S_N je specifická ionizace dusíku.

Počet naměřených iontů plynu g je úměrný naměřenému proudu i_g . Tento proud je zřejmě úměrný parciálnímu tlaku plynu p_g , geometrii systému, kterou zastupuje geometrický faktor f . Dále i_g závisí na proudu elektronů i_e , které plyn ionizují, specifické ionizaci pro daný plyn S_g a ionizaci relativní RIP_g . Pro proud i_g tedy platí:

$$i_g = i_e \cdot S_g \cdot f \cdot RIP_g \cdot p_g. \quad (1.20)$$

Tuto rovnici můžeme dále vyjádřit jako závislost citlivosti E_g a parciálního tlaku jako:

$$i_g = E_g \cdot p_g. \quad (1.21)$$

Protože pro dusík platí $RIP_N = 1$ a tedy $E_N = i_e \cdot S_N \cdot f$, pak lze citlivost E_g pro plyn g dále upravit:

$$E_g = E_N \cdot RIP_g^2. \quad (1.22)$$

Protože plyn při ionizaci bude tvořit fragmenty, proud i_g lze vyjádřit jako součet proudů, od všech fragmentů:

$$i_g = \sum_{i=1}^n i_{g,m_i}, \quad (1.23)$$

kde n je počet fragmentů a m_i je hmotnost i -tého fragmentu. Protože každý plyn má pro danou energii urychlených elektronů daný vzorec fragmentů, lze proud vyjádřit pouze naměřením píku jednoho fragmentu pro hmotnost m_k a za pomoci koeficientu B pro který platí $B_k = \frac{i_{g,m_k}}{\sum_{i=1}^n i_{g,m_i}}$, následovně:

$$i_g = \frac{i_{g,m_k}}{B_k}. \quad (1.24)$$

Pokud rovnice (1.24) a (1.21) porovnáme a dosadíme z (1.22), dostaneme:

$$p_g = \frac{i_{g,m_k}}{B_k E_g} = \frac{i_{g,m_k}}{B_k E_N RIP_g^2 TF(m_k)}, \quad (1.25)$$

kde navíc je třeba přidat $TF(m_k)$ transmisní koeficient, který je závislý na hmotnosti.

Při měření směsi plynů, dostaneme pro celkový naměřený proud pro k -tý sloupec ve spektru i_{m_k} rovnost:

$$i_{m_k} = \sum_j^N p_{g_j} B_{k_j} RIP_{g_j}^2 E_N TF(m_k), \quad (1.26)$$

kde N je rozsah měřených hmotností (podílů $\frac{m}{q}$). Tuto funkci můžeme nyní porovnat s (1.18):

$$i_{m_k} = \sum_j^N p_{g_j} B_{k_j} RIP_{g_j}^2 E_N TF(m_k) = \sum_j^N FF_{k,j} i_{g_j}. \quad (1.27)$$

Protože matice \mathbf{FF} a součin $B_k RIP_{g_j}^2 E_N TF(m_k)$ jsou zde konstantní, vidíme, že parciální proud i_{g_j} se rovná parciálnímu tlaku p_{g_j} .

Pokud se tedy obě matice rovnají, dostaneme následující algebraický problém:

$$\mathbf{FFp} = \mathbf{I}, \quad (1.28)$$

kde chceme vyjádřit vektor parciálních tlaků \mathbf{p} . Protože pro tuto rovnici nelze nalézt řešení, rovnice se zleva vynásobí \mathbf{FF}^T . Tím dostaneme $\mathbf{FF}^T \mathbf{I} = \mathbf{FF}^T \mathbf{FFI}$, která již vyřešit lze. K vyřešení lze použít například metody nejmenších čtverců.

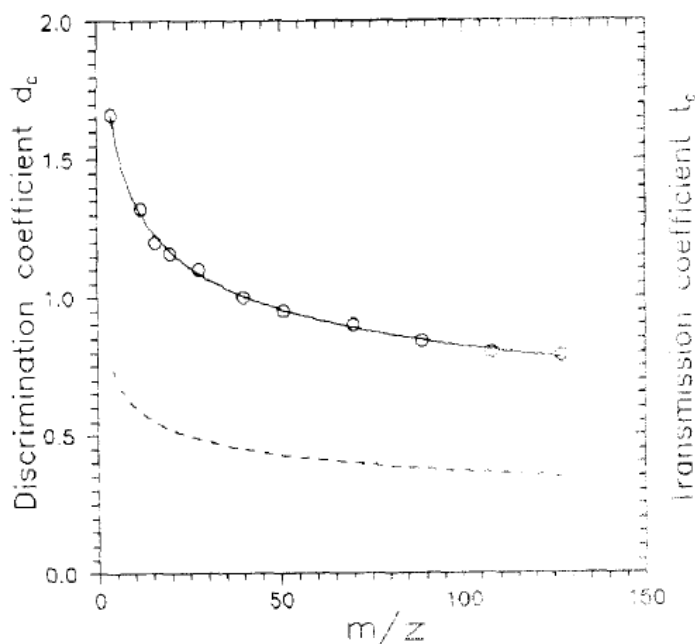
1.3.1 Určení transmisního koeficientu

Transmisní koeficient (TF) je funkcí podílu $\frac{m}{q}$. Pro správné vypočtení spektra je tedy nutné ho určit zvlášť pro každou hmotnost v měřeném spektru viz (1.27).

Pro určení přesné závislosti TF bylo provedeno měření se zvláště vyvinutým hmotnostním analyzátozem [WB96]. Transmisní koeficient byl experimentálně určen jako:

$$TF\left(\frac{m}{q}\right) = \left(\frac{m}{q}\right)^{0.216}, \quad (1.29)$$

kde m je hmotnost a q je náboj iontu. Tato závislost je vykreslena v Obr. 1.12.



Obrázek 1.12: Závislost t_c - převrácené hodnoty transmisního koeficientu na poměru $\frac{m}{z}$, kde z je náboj iontu. [WB96]

Kapitola 2

Praktická realizace

2.1 Experimentální zařízení

K samotnému měření jsem dostal čtyři kvadrupólové hmotnostní analyzátoři Satellite LM61 (dále pouze RGA) a k nim odpovídající řídicí systémy. Před samotným sestavením aparatury bylo nutné ověřit, zda jsou RGA v pořádku. Dle manuálu k RGA jsem si našel zapojení jednotlivých žhavených katod pro generování elektronů, které měly všechny RGA dvě, a pomocí multimetru jsem přeměřil jejich odpor. Dále jsem si našel vývod, který byl přiveden na zem, kde je přivedeno napájení a zjišťoval jsem, zda nějaký vývod není někde vyzkratován. Jeden RGA měl přepálené obě katody, druhý měl přepálený jednu katodu, ale byl zkratován a zbývající dva RGA byly v pořádku.

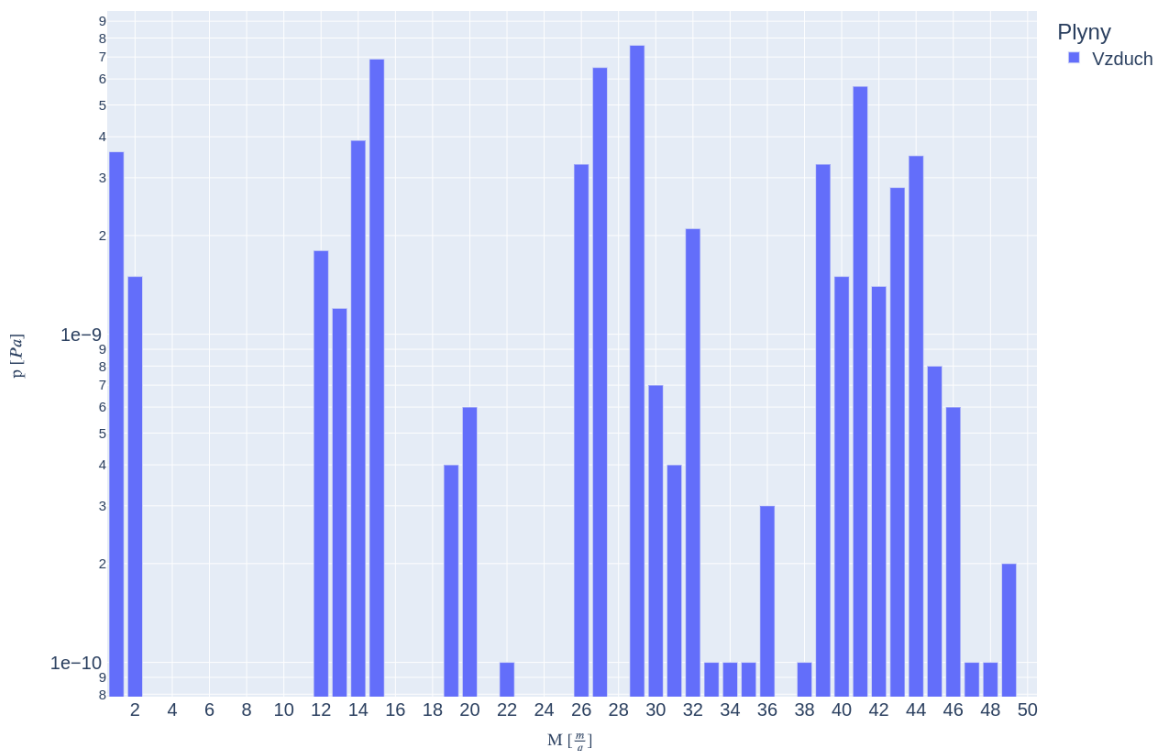
Dále jsem musel zjistit, jakým způsobem komunikovat s řídicím systémem. Všechny systémy disponovaly přípojkou RS232, takže k samotné komunikaci s počítačem posloužil obyčejný konvertor.

Protože u všech RGA hrozilo přepálení katod pro tlaky větší než $p_{max} = 1.3 \cdot 10^{-2}$ Pa a spektrum mohly měřit pouze při tlacích menších než $p_{max_{meas}} = 2.6 \cdot 10^{-4}$ Pa, potřeboval jsem vývěvu, pomocí které bych dosáhl vakua většího.

Poté jsem zjistil, které RGA je kompatibilní s jakým řídicím systémem a sestavil experimentální aparaturu. Ta spočívala z válcového kříže, hybridní měřky, která v sobě měla zabudovaný Pirannioho manometr pro měření větších tlaků a Peningův ionizační manometr pro měření tlaků ve velkém vakuu, zavdušňovacího uzávěru, samotného RGA a hybridní turbomolekulární vývěvy, která měla zabudovaný řídicí systém a předčerpávací membránovou vývěvu. Na všechny spoje jsem použil gumového těsnění.

Po sestavení aparatury a následném odčerpání na cca 10^{-5} Pa, jsem spustil řídicí systém a zahájil komunikaci. Nejdříve bylo nutné ověřit, zda přístroj funguje tak, jak má. Proto jsem nejprve naměřil spektrum s výchozím nastavením viz Obr. 2.1. Ve spektru by se měly vyskytovat plyny obsažené ve vzduchu, s parciálními tlaky zhruba s jejich relativním zastoupením vzhledem ke vzduchu. Vzduch je složen z plynů viz Tab. 2.1. Je zde třeba si všimnout i

toho, jak se dané molekuly plynů fragmentují při ionizaci. To je znázorněno v Tab. 2.2. Pro dusík vidíme, že hlavní pík s hmotností 28 úplně chybí, ale jeho fragmenty na 14 a 29 zde jsou. Dále kyslík s hlavním píkem v 32 je zde jasně vidět a fragmentový pík opět chybí. Argon a oxid uhličitý jsou na tom obdobně. To, že některé význačné píky úplně chyběly si vysvětluji tak, že měření s výchozím nastavením neprobíhalo dostatečnou dobu a tak přístroj měřil s malou přesností. Spektrum jsem také naměřil s výchozím nastavením,



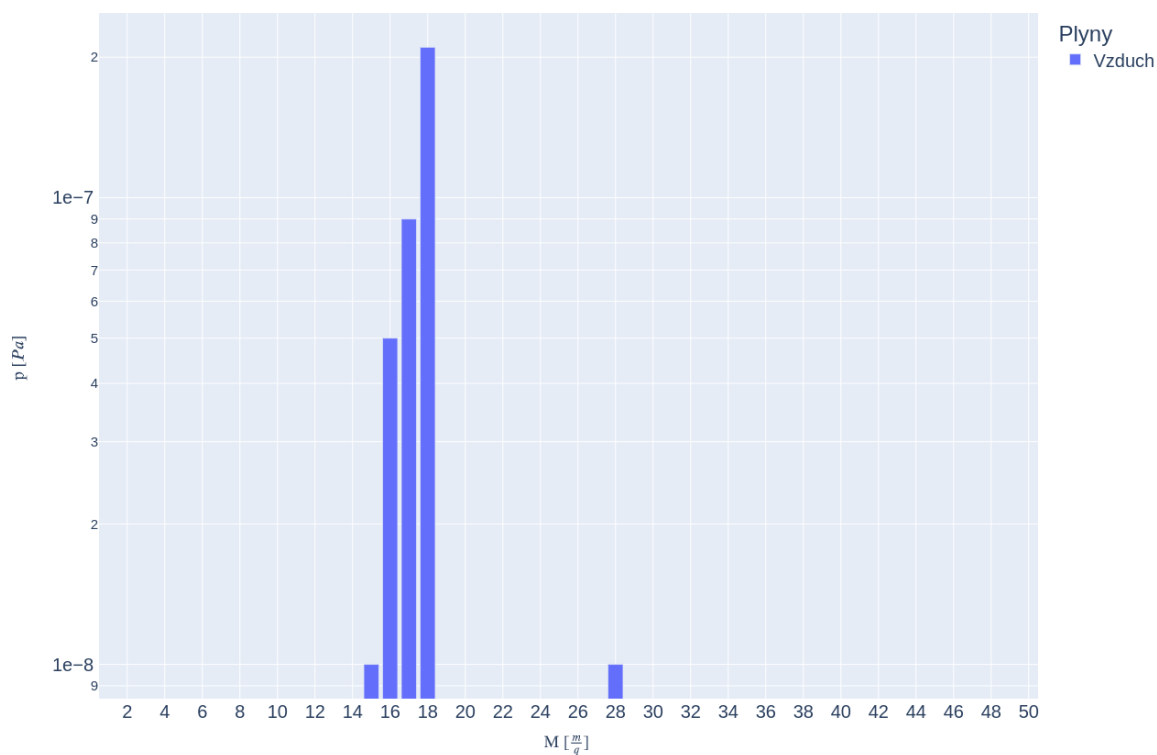
Obrázek 2.1: První naměřené spektrum s výchozím nastavením.

ovšem s automatickým rozsahem viz Obr. 2.2. Je na první pohled zřejmé, že analyzátor zvolil rozsah menší a tedy nezaznamenal píky menší než 10^{-8} Pa.

Komunikační protokol a všechny pravidla při komunikaci, včetně vnitřních parametrů jsem studoval z manuálu řídicí jednotky.

2.2 Vývoj ovládacího programu

Nejprve bylo si třeba říct, pro koho je program určený a pro co ho bude používat. Rozhodl jsem se, že program bude zastávat hlavně funkci komunikace, počítání spektra a samotné vykreslení by pak udělal jiný preferovaný program. Přitom ale jsem chtěl, aby program byl použitelný samostatně, proto bylo nutné implementovat i samotné vykreslení. Po poradě s pracovníky v ústavu jsem se rozhodl, že zvolím programovací jazyk Python jednak proto, že jsem



Obrázek 2.2: První naměřené spektrum s výchozím nastavením, s automatickým nastavením rozsahu.

Plyn	Relativní objemové zastoupení [%]
N ₂	78.09
O ₂	20.95
Ar	0.93
CO ₂	0.30
Ne	$1.8 \cdot 10^{-3}$
He	$5.24 \cdot 10^{-5}$
Kr	$1 \cdot 10^{-4}$
H ₂	$5 \cdot 10^{-5}$
Xe	$8 \cdot 10^{-6}$
O ₃	$1 \cdot 10^{-6}$

Tabulka 2.1: Tabulka vyjadřující relativní objemové zastoupení jednotlivých plynů tvořící vzduch. [Haš]

/	Hlavní pík	1. pík	2. pík	3. pík
Značka	M	M (%)	M (%)	M (%)
H	2	1 (3)	/	/
He	4	/	/	/
CH ₄	16	15 (86)	14 (16)	13 (9)
NH ₃	17	16 (80)	15 (7)	14 (2)
H ₂ O	18	17 (21)	16 (1)	/
Ne	20	22 (10)	/	/
C ₂ H ₄	28	27 (64)	26 (63)	25 (12)
CO	28	12 (5)	16 (2)	29 (1)
N	28	14 (5)	29 (1)	
C ₂ H ₆	28	27 (34)	30 (24)	26 (23)
CH ₃ OH	31	32 (67)	29 (65)	28 (6)
C ₂ H ₅ OH	31	45 (34)	27 (24)	29 (23)
O	32	16 (11)	/	/
HCl	36	38 (32)	35 (17)	/
Ar	40	20 (13)	/	/
C ₄ H ₁₀	43	29 (38)	27 (28)	41 (28)
C ₃ H ₆ O	43	58 (27)	27 (8)	42 (7)
CO ₂	44	16 (9)	28 (8)	12 (7)
C ₃ H ₈ O	45	43 (17)	27 (16)	29 (10)
SO ₂	64	48 (49)	32 (10)	16 (5)
C ₆ H ₆	78	52 (19)	51 (19)	50 (16)
C ₂ HCl ₃	95	130 (90)	32 (85)	60 (65)
C ₈ H ₈ O	446	77 (79)	51 (28)	39 (10)

Tabulka 2.2: Tabulka s nejběžnějšími fragmenty pro plyny, se kterými se nejběžněji setkáme ve vakuu. Hmotnost M odpovídá poměru $\frac{m}{q}$, hodnota v závorce je procentuální část píku hlavního, který má zastoupení 100 %. Tabulka je opsaná z manuálu pro řídicí jednotku.

se ho chtěl naučit, je zdarma, všem dobře známý, lehký a univerzální.

Program tedy musí umět: komunikace s řídicím systémem, výpočet spektra, kalibrace, vykreslení spektra, vykreslení parciálních tlaků pro jednotlivé plyny. Kalibraci se mi bohužel stihnout naprogramovat nepodařilo.

2.2.1 Komunikace, měření

Řídicí systém má sadu druhů základních parametrů, které jsem vykreslil v Tab. 2.3. Ve skutečnosti má systém parametrů více, jmenoval jsem pouze ty, které jsem při měření využil.

Samotný analyzátor má celkem sedm režimů, přičemž v mojí práci jsem využil pouze tři z nich: režim pro měření spektra (Bar Chart), režim pro měření pouze jedné hmotnosti (Single Peak) a režim pro vytápění pomocí

Parametr	Platné hodnoty	Význam
a	0,1	Zapnuto/vypnuto
c	1,..., 100	Hmotnostní číslo
	5,..., 11	Zesílení při využití Faradayova kolektoru
	7,..., 13	Zesílení při využití elektronového násobiče
e	0,..., 5	Nastavení rychlosti/přesnosti
h	1,..., 99	Počáteční hmotnost měření při měření spektra
i	h ,..., 100	Konečná hmotnost při měření spektra
k	1,..., 9999	Čas v sekundách pro degas mód
l	1,..., 255	Čas, za který se navýší výkon v degas módu
m	0,..., 255	Relativní počáteční výkon degas módu
q	0,1,2	Status elektronového násobiče

Tabulka 2.3: Tabulka základních druhů parametrů pro řídicí jednotku.

žhavených katod (Degas). Každý z režimů má speciální sadu parametrů, kde se při komunikaci s přístrojem vždy musí uvádět všechny.

■ Režim měření spektra

Parametry pro tento režim jsem vložil do Tab. 2.4. Parametrem q řekneme, zda chceme použít integrovaný elektronový násobič k zesílení signálu, a znamená, zda chceme měřit součet všech parciálních tlaků a tím tlak totální, tomuto parametru se příručka k řídicí jednotce moc nevěnuje, ale pokud ho aktivujeme, elektronový násobič se při překročení mezního totálního tlaku sám vypne, aby nedošlo k jeho poškození. Dále parametrem e můžeme nastavit s jakou rychlostí, přesností chceme spektrum naměřit. Pokud zvolíme největší rychlost $e = 0$ pak je spektrum naměřeno s největší chybou (malá statistika). Při volbě $e = 5$ je měření spektra sice velmi dlouhé, avšak přesné. Parametry h a l určují hmotnostní rozsah, který chceme měřit. Argument c systému řekne, jaký rozsah (zesílení) chceme použít. Platné hodnoty závisí na tom, zda využíváme násobiče. Uvedená hodnota x , kde $c = x$, vyjadřuje maximální naměřený parciální tlak v mocninách desítky (10^{-x} Pa). Pokud je parciální tlak překročen, dojde k "nasycení" a hodnota se "zasekne" na hodnotě maximální. Ztratíme tak informaci absolutní hodnoty tlaku pro danou hmotnost. Parametrem a se pak této ztrátě zabrání tím, že si systém zvolí rozsah sám.

■ Režim měření jedné hmotnosti

Sada parametrů je vykreslena v Tab. 2.5. Teto režim je obdobný režimu měření spektra, ovšem zde není možnost ochrany elektronového násobiče při překročení mezního totálního tlaku. Tento režim naměří součet parciálních tlaků pro jednu hmotnost.

Parametr	Výchozí nastavení	Význam
q	0	Násobič
a	1	Totální tlak
e	3	Rychlost/přesnost
h	1	První hmotnost
l	50	poslední hmotnost
c	5	Zesílení/rozsah
a	0	Automatické nastavení rozsahu

Tabulka 2.4: Tabulka základních parametrů pro režim měření spektra (Bar Chart mód).

Parametr	Výchozí nastavení	Význam
q	0	Násobič
e	3	Rychlost/přesnost
b	28	Hmotnostní číslo
c	5	Zesílení

Tabulka 2.5: Tabulka základních parametrů pro režim měření jedné hmotnosti (Single Peak mód).

■ Režim vytápění

Argumenty pro tento režim jsou v Tab. 2.6. Tento režim využívá žhavených katod a funguje jako interní vytápění recipientu. Pomocí parametru k můžeme nastavit celkovou dobu vytápění, l rychlost navyšování výkonu a m startovní relativní výkon. Pro $m = 0$ je startovní výkon 15 %.

Parametr	Výchozí nastavení	Význam
k	300	Čas trvání vytápění
l	1	Čas za který se výkon navýší o jeden krok v sekundách
m	0	Startovní relativní výkon

Tabulka 2.6: Tabulka základních parametrů pro režim vytápění (Degas mód).

Při samotné komunikaci jsem dvakrát narazil na situaci, kdy se řídicí jednotka zasekla a na nic nereagovala. Nepomohlo ani jednotku vypojit a zpět zapojit. Protože jsem na problém nemohl přijít, řídicí jednotku jsem rozebral a pak pomocí zapůjčené termokamery jsem hledal problém. Snímek z termokamery je na Obr. 2.3. Termokamerou jsem žádné abnormality nepozoroval. Zkusil jsem také sledovat trasy na desce od sériové linky, které vedly do jednoho integrovaného obvodu, ovšem jsem na příčinu závady opět nepřišel. Několik dní jsem jednotku nechal takto ležet, přičemž jsem používal jednotku druhou. Poté jsem jednotku složil a opět normálně fungovala. Usoudil jsem, že problém byl pravděpodobně v tom, že mezi počítačem a jednotkou vznikl

potenciálový rozdíl mezi zeměmi a to vedlo k zaseknutí jednotky. Když jsem následně měl počítač při komunikaci odpojen od sítě, problém již nikdy nenastal. Při přechodu na systém linux jsem také řešil problémy s kompatibilitou konvertoru z USB na RS232, kde bylo třeba doinstalovat některé ovladače.



Obrázek 2.3: Snímek rozebrané řídicí jednotky termokamerou.

Při měření tlaku jsem měl také problémy, kde mi při přechodu do velkého vakua (10^{-5} Pa) měrka přestala ukazovat tlak. Penningův manometr z nějakého důvodu přestal fungovat. Tak jsem měrku rozebral a vyměnil jeho elektrodu. Protože problém přetrvával, tak jsem zkusil vzít druhou funkční měrku a vyměnit pouze elektroniky obou měrek. Nakonec se ukázalo, že měrka měla nějaký defekt v elektronice.

Pro komunikaci s RGA jsem využíval programovací balík *serial*. Při spuštění programu může buď uživatel vložit svůj port sériové linky, nebo pokud je připojené pouze jedno zařízení, funkce, kterou jsem napsal, port najde.

```
def Port_set(device_port):
    devs = serial.tools.list_ports.comports(include_links=False)
    for port, desc, hwid in sorted(devs):
        if str(port) == device_port:
            ser.port = device_port
    if ser.port != device_port:
        ser.port = port
    ser=serial.Serial()
    ser.baudrate=9600
    ser.bytesize=8
    ser.stopbits=1
    ser.parity='N'
    ser.timeout=0.5
```

```
ser.open()
```

Všechny uvedené hodnoty až na port jsou hodnoty výchozí, které jsem vyčetl v manuálu přístroje.

K předávání příkazů jsem využil balíčků *sys* a *getopt*.

```
pars=sys.argv[1:len(sys.argv)]
args_short="?p:m:t:q:e:h:i:f"
args_long=["help","port=","mode=","type=","multiplier=",
"start=","stop=","filament="]
```

```
help_str=""
```

```
Input arguments:
```

```
-p —port
```

```
Device port.
```

```
If not set, one from available ports will be used.
```

```
-m —mode
```

```
Mode of RGA.
```

```
1 = spectrum, 2 = degas, 3 = calibration
```

```
-t —type
```

```
Only when measuring spectrum, behaviour of range.
```

```
1 = range defined by par. c, 2 = autorange,
```

```
3 = full range
```

```
-q —multiplier
```

```
Only when measuring spectrum,
```

```
enable or disable electron multiplier.
```

```
1 = enable, 0 = disable
```

```
-e —precision
```

```
Only when measuring spectrum,
```

```
measuring speed/precision.
```

```
0,1,2,3,4,5, where
```

```
0 is the most fast and 5 is the most precise
```

```
-h —start
```

```
Only when measuring spectrum, start mass of spectrum.
```

```
0,..,99
```

```
-i —stop
```

```
Only when measuring spectrum, stop mass of spectrum.
```

```
h,..,100
```

```
-f —filament
```

```
Only when measuring spectrum, setup filaments.
```


0 = turn off all filaments , 1 = turn on first filament ,
 2 = turn on second filament ,
 3 = have one filament turned on, and second off

```
-o —out
Only when measuring spectrum , setup output .
0 = output to standard program output ,
1 = output to image in default browser
output has raw spectrum and partial pressures
"""
try:
    opts , args = getopt . getopt ( argv , args_short , args_long )
except getopt . GetoptError :
    print help_str
    sys . exit ( 2 )
for opt , arg in opts :
    if opt in ( "-?" , "--help " ) :
        print help_str
        sys . exit ( )
    elif opt in ( "-p" , "--port " ) :
        port = arg
    elif opt in ( "-m" , "--mode " ) :
        mode = arg
    elif opt in ( "-t" , "--type " ) :
        typ = arg
    elif opt in ( "-q" , "--multiplier " ) :
        q = arg
    elif opt in ( "-e" , "--precision " ) :
        e = arg
    elif opt in ( "-h" , "--start " ) :
        h = arg
    elif opt in ( "-i" , "--stop " ) :
        i = arg
    elif opt in ( "-f" , "--filament " ) :
        f = arg
    elif opt in ( "-o" , "--out " ) :
        o = arg
```

Pokud uživatel zadá příkaz špatně, nebo program požádá o pomoc, vypíše se řetězec se všemi implementovanými příkazy *help_str*.

U samotné komunikace se mi podařilo implementovat pouze režim pro měření spektra. Nejdříve jsem si vytvořil několik pomocných funkcí, které program zpřehlednily:

```
def filament_set(f):
    """Turn selected filament 0/1/2
    0: turn off all filaments
```

```

1: turn on first filament
2: turn on second filament
3: check of any filament is on,
if not turn on first filament
"""
ser.write(br"(f)")
str==ser.read_until(terminator='\r')
str=str.decode("utf-8")#bytes to str
if f==0:
    ser.write(br"(F1,0)")
    ser.write(br"(F2,0)")
if f==1:
    if str!="1,1":ser.write(br"(F1,1)")
if f==2:
    if str!="2,1":ser.write(br"(F2,1)")
if f==3:
    if str=="1,1":ser.write(br"(F2,0)")
    elif str=="2,1":ser.write(br"(F1,0)")
    else:ser.write(br"(F1,1)")

```

Tato funkce se přístroje pomocí příkazu *F* ptá, které katody jsou zapnuté a podle toho zapne jednu, druhou, jednu z nich či obě vypne.

```

def send_scan_request(order):
    """Start scan """
    order=bytes(order,"utf-8")
    ser.write(order)

```

Funkce *send_scan_request* pouze posílá příkaz *oder* do sériové linky. Funkci jsem pojmenoval takto konkrétně, neboť jsem ji v programu používal zatím pouze k poslání požadavku o sken. Protože přístroj používá ke komunikaci pouze sadu ASCII, bylo třeba příkazy před odesláním přeformátovat.

```

def scan_available():
    """Check if scan is complete
and another scan can be done"""
    ser.write(br"(o)")
    return int.ser.read_until(terminator='\r')

```

Pokud přístroj není zaneprázdněn měřením, příkaz *o* vrátí 0. Pro přehlednost je to opět implementováno zvlášť.

```

def read_scan_output():
    """Get scan data """

```

```

ser.write(br"(o)")
while ser.read_until(terminator='\r')== "0": pass
ser.write(br"(e)")
data=ser.read_until(terminator='\r')
data=data.decode("utf-8")
data=data.split(",")
data=data[0:(len(data)-1)]
for i, x in enumerate(data):
    if x[0:2]=="<.<":data[i]=-1.0
    elif x[0:2]=="*.*":data[i]=-2.0
    else:data[i]=float(x)
return data

```

Tato funkce má za úkol z přístroje získat naměřená data. Nejdříve se přístroje zeptá, zda není zaneprázdněn. Pokud Přístroj zrovna nemá čas, funkce na něj čeká do doby, než přístroj doměří. Příkazem *e* pak pošle požadavek o data. Přijatá data se následně přeformátují a rozdělí. Ve smyčce se poté poté hledají tlaky, které mají hodnotu "*<.<*" a "**.**". Tyto znaky přístroj k tlaku připiše, pokud je tlak buď mimo rozsah, či dojde k nějaké chybě. Tlaky jsou následně přeformátovány do číselného formátu *float*.

```

def par_check(par_names, par_values):
    """
    Check syntax of all parameters

    par_names - list of arguments
    par_values - list of values

    return 0 if parameters are ok, else return 1

    """
    max_mass=100
    FM=-1
    AZ=-1
    for i,name in par_names :
        value = int.par_values[i]
        if name=="a":
            if value!=1 or value!=0:return 0
        if name=="b":
            if value<1 or value>max_mass:return 0
        if name=="c":
            if value<5 or value>13:return 0
        if name=="d":
            if value<0 or value>99:return 0
        if name=="e":
            if value<0 or value>5:return 0

```

```

if name=="f ":
    if value!=8 or value!=16 or value!=32 or
        value!=64:return 0
    else: AZ=value
if name=="g ":
    if value<0 or value>31:return 0
    else: FM=value
if name=="h ":
    if value<1 or value>(max_mass-1):return 0
if name=="i ":
    if FM==-1:return 0
    if value<(FM+1) or value>max_mass:return 0
if name=="j ":
    if AZ==-1:return 0
    if value<1 or value>(max_mass-AZ):return 0
if name=="k ":
    if value<1 or value>9999:return 0
if name=="l ":
    if value<1 or value>255:return 0
if name=="m ":
    if value<0 or value>255:return 0
if name=="n ":
    if value<0 or value>14:return 0
if name=="o ":
    if value<1 or value>9900:return 0
if name=="p ":
    if value<1 or value>(max_mass):return 0
if name=="q ":
    if value!=0 or value!=1 or value!=2:return 0
if name=="F ":
    if value!=0 or value!=1 or value!=2 or
        value!=3:return 0
return 1

```

Tato funkce kontroluje, zda jsou uvedené parametry správně zapsány. Jsou zde uvedeny všechny parametry přístroje. Pro měření jsem všech těchto příkazů využil.

Následující funkci jsem používal pouze pro testovací účely ke změně parametrů. Při měření jsem požadované parametry vždy uvedl v řetězci *order*.

```

def parameter_set(par , value ):
    ser.write(br "(p"+par+br ")")
    str==ser.read_until(terminator='\r ')
    str=str.decode("utf-8")#bytes to str
    if value==int.str:return 0
    ser.write(br "(P"+par+br ", "+value +)")

```

Po výběru příkazů hlavní funkce pokračuje následovně:

```

port_set(port)
filament_set(f)
if mode == 1:
    if par_check(["q", "e", "h", "i", "h", "f"],
                 [q, e, h, i, h, f]):
        print "One of arguments have wrong value"
        sys.exit()
    if t == 1: # constant sensitivity
        if par_check(["c"], [c]):
            print "Sensitivity have wrong value"
            sys.exit()
            order = "(M2,"+q+",1,"+e+", "+h+", "+i+",
                    "+c+",0)"
            send_scan_request(order)
            data = read_scan_output()
            if data.find(">.>") != -1:
                print ("Out of range!")
                data.replace(">.>","1.0e-"+c)
                data = np.array(data.split(","))
        elif t == 2: # autorange
            order = "(M2,"+q+",1,"+e+", "+h+", "+i+",
                    5,1)"
            send_scan_request(order)
            data = read_scan_output()
            data = np.array(data.split(","))
        else: # full range
            order = "(M2,"+"",1,1,"+e+", "+h+", "+i+",
                    13,0)"
            send_scan_request(order)
            data = read_scan_output()
            data.replace(">.>","-1")
            data = np.array(data.split(","))
            for mass,pres in enumerate(data):
                if pres == -1:
                    for c in range(12,5):
                        oder = "(M5,1,"+e+",
                                "+mass+", "+c+)"
                        send_scan_request(order)
                        if read_scan_output() !=
                            ">.>":break
                    pres = [read_scan_output()]

get_parcial_pres(data)

```

Nejdříve se nastaví a otevře komunikační port. Poté se pošle příkaz k zapnutí katod. Pro měření spektra jsem jsem napsal tři podrežimy. První podrežim měří spektrum s konstantním rozsahem zadaným od uživatele. V tomto pří-

padě, pokud je rozsah zvolený špatně, hrozí ztráta informace o dané intenzitě, pokud je rozsah přesažen. Druhý podrežim využíval interní funkce *autorage*, která rozsah automaticky vybrala dle měřených intenzit. Zde dochází ke ztrátě informace pro píky s malou intenzitou. Třetí podrežim postupně spektrum měří ve všech rozsazích. Nejdříve je naměřen rozsah největší a pokud v nějakém píku dojde k "přebuzení", tak daný pík s danou hmotností je přeměřen režimem pro měření jednoho píku s rozsahem menším. Pokud je pík znovu "přebuzen", rozsah se znovu zmenší. Takto se zmenšuje tak dlouho, dokud se pík nevejde do rozsahu a získáme tak správnou hodnotu jeho intenzity. Tento proces je opakován pro všechny hmotnosti, které jsou "přebuzeny". Získáme tak kompletní spektrum bez ztráty informace. Nakonec je spočteno spektrum a výsledné hodnoty jsou posílány buď na standardní výstup programu, nebo do výchozího internetového prohlížeče. Funkci pro výpočet spektra jsem uvedl dále.

2.2.2 Výpočet spektra

Pro výpočet parciálních tlaků spektra jsem vycházel z (1.27). Protože závislost transmisního koeficientu na hmotnosti znám viz (1.29), stačí již jen určit relativní ionizační pravděpodobnosti pro měřené plyny (RIP). Tyto hodnoty jsem našel v manuálu řídicí jednotky viz Tab. 2.7 a Tab. 2.8. Hodnoty se vztahují k základnímu nastavení pro energii elektronů 70 eV. Všechny tyto hodnoty jsem manuálně dosadil do matice.

```
def get_parcial_pres(data):
    FF = np.ones((100,55))
    RIP = [3.6,1.3,1.2,5.9,5.5,3.6,4.8,1.4,1.06,6,7,4,
           4.8,3.1,6.4,0.35,2.7,3.7,7.8,2.6,3.6,1,2.5,0.14,
           6.6,0.44,1.6,1.4,1.0,3.1,2.2,1.7,1.9,1.6,1.8,
           0.23,1,1.2,1.7,1,6,1.0,6.2,2.6,3.7,3.6,6.7,2.1,
           2.3,6.8,1.0,9,1,3,7.8,]
    TF = [pow(t,0.216) for t in range(1,101)]
    # B
    # Aceton
    s = 100+27+8+7
    FF[43][0] = 100/s
    FF[58][0] = 27/s
    FF[42][0] = 7/s

    # Amoniak
    s = 100+80+7+2
    FF[17][1] = 100/s
    FF[16][1] = 80/s
    FF[15][1] = 7/s
    FF[14][1] = 2/s
```

Č. plynu	Název	Vzorec	RIP
0	Aceton	C_3H_6O	3.6
1	Amoniak	NH_3	1.3
2	Argon	Ar	1.2
3	Benzen	C_6H_6	5.9
4	Kylelina benzoová	C_4H_5COOH	5.5
5	Bróm	Br	3.6
6	Butan	C_4H_{10}	4.8
7	Oxid uhličitý	CO_2	1.4
8	Oxid uhelnatý	CO	1.06
9	Chlorid uhličitý	CCl_4	6
10	Chlorbenzen	C_6H_5Cl	7
11	Chlorethan	C_2H_5Cl	4
12	Chloroform	$CHCl_3$	4.8
13	Chlormethan	CH_3Cl	3.1
14	Cyklohexylen	C_6H_{12}	6.4
15	Deuterium	D_2	0.35
16	Dichlorodiflormethan	CCl_2F_2	2.7
17	Dichloromethan	CH_2Cl_2	3.7
18	Dinitrobenzen	$C_6H_4(NO_2)_2$	7.8
19	Ethan	C_2H_6	2.6
20	Ethanol	C_2H_5OH	3.6
21	Ethylen	C_2H_4	1
22	Ethylenoxid	$(CH_3)_2O$	2.5
23	Helium	He	0.14
24	Hexan	C_6H_{14}	6.6
25	Vodík	H_2	0.44
26	Chlorovodík	HCl	1.6
27	Flourovodík	HF	1.4
28	Isopropylalkohol	C_3H_8O	1.0

Tabulka 2.7: Tabulka s relativními ionizačními pravděpodobnostmi pro nejběžnější plyny ve vakuu. Tučně jsou zvýrazněny ty plyny, pro které dále znám jejich fragmenty. Plyny jsou označeny čísly. Tabulku jsem opsal z manuálu řídicí jednotky.

Č. plynu	Název	Vzorec	RIP
29	Jodovodík	HI	3.1
30	Sirovodík	H ₂ S	2.2
31	Krypton	Kr	1.7
32	Lithium	Li	1.9
33	Methan	CH ₄	1.6
34	Methanol	CH ₃ OH	1.8
35	Neon	Ne	0.23
36	Dusík	N	1
37	Oxid dusnatý	NO	1.2
38	Oxid dusičitý	N ₂ O	1.7
39	Kyslík	O ₂	1
40	Pentan	C ₅ H ₁₂	6
41	Polyfenylether	C ₈ H ₈ O	1.0
42	Fenol	C ₄ H ₄ OH	6.2
43	Fosfin	PH ₃	2.6
44	Propan	C ₃ H ₈	3.7
45	Chloristan stříbrný	AgClO ₄	3.6
46	Jodid cínu	SnI ₄	6.7
47	Oxid siřičitý	SO ₂	2.1
48	Hexoflurid síry	SF ₆	2.3
49	Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	6.8
50	Trichlorethylen	C ₂ HCl ₃	1.0
51	Trinitrobenzen	C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃	9
52	Voda	H ₂ O	1
53	Xenon	Xe	3
54	Xylen	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	7.8

Tabulka 2.8: Tabulka s relativními ionizačními pravděpodobnostmi pro nejběžnější plyny ve vakuu. Tučně jsou zvýrazněny ty plyny, pro které dále znám jejich fragmenty. Plyny jsou označeny čísly. Tabulku jsem opsal z manuálu řídicí jednotky.


```
# Argon
s = 100+13
FF[40][2] = 100/s
FF[20][2] = 13/s

# Benzen
s = 100+19+19+16
FF[78][3] = 100/s
FF[52][3] = 19/s
FF[51][3] = 19/s
FF[50][3] = 16/s

# Butan
s = 100+38+28+28
FF[43][6] = 100/s
FF[29][6] = 38/s
FF[27][6] = 28/s
FF[41][6] = 28/s

# Oxid uhlicity
s = 100+9+8+7
FF[44][7] = 100/s
FF[16][7] = 9/s
FF[28][7] = 8/s
FF[12][7] = 7/s

# Oxid uhelnaty
s = 100+5+2+1
FF[28][8] = 100/s
FF[12][8] = 5/s
FF[16][8] = 2/s
FF[29][8] = 1/s

# Ethan
s = 100+34+24+26
FF[28][19] = 100/s
FF[27][19] = 34/s
FF[30][19] = 24/s
FF[26][19] = 26/s

# Ethanol
s = 100+34+24+23
FF[31][20] = 100/s
FF[45][20] = 34/s
FF[27][20] = 24/s
```

$$\text{FF}[29][20] = 23/s$$

Ethylen

$$s = 100+64+63+12$$

$$\text{FF}[28][21] = 100/s$$

$$\text{FF}[27][21] = 64/s$$

$$\text{FF}[26][21] = 63/s$$

$$\text{FF}[25][21] = 12/s$$

Helium

$$s = 100$$

$$\text{FF}[4][23] = 1$$

Vodík

$$s = 100+3$$

$$\text{FF}[2][25] = 100/s$$

$$\text{FF}[1][25] = 3/s$$

Chlorovodík

$$s = 100+32+17$$

$$\text{FF}[36][26] = 100/s$$

$$\text{FF}[38][26] = 32/s$$

$$\text{FF}[35][26] = 17/s$$

Isopropylalkohol

$$s = 100+17+16+10$$

$$\text{FF}[45][28] = 100/s$$

$$\text{FF}[43][28] = 17/s$$

$$\text{FF}[27][28] = 16/s$$

$$\text{FF}[29][28] = 10/s$$

Methan

$$s = 100+86+16+9$$

$$\text{FF}[16][31] = 100/s$$

$$\text{FF}[15][31] = 86/s$$

$$\text{FF}[14][31] = 16/s$$

$$\text{FF}[13][31] = 9/s$$

Methanol

$$s = 100+67+65+6$$

$$\text{FF}[31][32] = 100/s$$

$$\text{FF}[32][32] = 67/s$$

$$\text{FF}[29][32] = 65/s$$

$$\text{FF}[28][32] = 6/s$$

Neon

```
s = 100+10
FF[20][33] = 100/s
FF[22][33] = 10/s

# Dusik
s = 100+5+1
FF[28][34] = 100/s
FF[14][34] = 5/s
FF[29][34] = 1/s

# Kyslik
s = 100+11
FF[32][37] = 100/s
FF[16][37] = 17/s

# Polyfenylether
s = 100+79+28+10
#FF[446][39] = 100/s
FF[77][39] = 79/s
FF[51][39] = 28/s
FF[39][39] = 10/s

# Oxid siricity
s = 100+49+10+5
FF[64][45] = 100/s
FF[48][45] = 49/s
FF[32][45] = 10/s
FF[16][45] = 5/s

#Trichlorethylen
s = 100+90+85+65
FF[95][48] = 100/s
#FF[130][48] = 90/s
FF[32][48] = 85/s
FF[60][48] = 65/s

# Voda
s = 100+21+1
FF[18][50] = 100/s
FF[17][50] = 21/s
FF[16][50] = 1/s
```

```

FFF = np.ones((np.shape(data)[0],55))
for idy,row in enumerate(FF):
    for idx,x in enumerate(row):
        if idy > np.shape(data)[0]-1: break
        FF[idy][idx] = x*RIP[idx]*RIP[idx]*
        TF[idy]
        FFF[idy][idx] = FF[idy][idx]
pres = data
return lstsq(FFF,pres)

```

Praktická celá tato metoda spočívá pouze v sestavení matice FF viz (1.27). Transmisní koeficient je vypočten dle (1.12). Relativní ionizační pravděpodobnosti a matice B , určující jak se dané molekuly fragmentují, jsou opsány z Tab. 2.7, Tab. 2.8, Tab. 2.2. Nakonec je celková matice FF zmenšena na matici FFF která odpovídá zrovna měřenému spektru. Vše je pak dosazeno do funkce pro řešení tohoto algebraického problému (viz (1.27)) metodou nejmenších čtverců.

2.2.3 Kalibrace

Pokud budeme předpokládat, že v recipientu máme obsažen pouze dusík, dostaneme z (1.25) pro celkový naměřený proud i_{N,m_k} hmotnosti m_k (zlomku $\frac{m}{q}$):

$$i_{g,m_k} = p_N B_k RIP_N^2 E_N TF(m_k) = p_N B_k (E_N TF(m_k)). \quad (2.1)$$

Pokud tedy potom naměříme celkový tlak v aparatuře a tedy i celkový partiální tlak dusíku p_N , získáme hodnotu $(E_N TF(m_k))$. Protože dusík má pouze tři fragmenty (viz [Umr98]), musíme zde použít experimentálně určené funkce (1.29), nebo závislost proložit vhodnou křivkou a hodnoty extrapolovat.

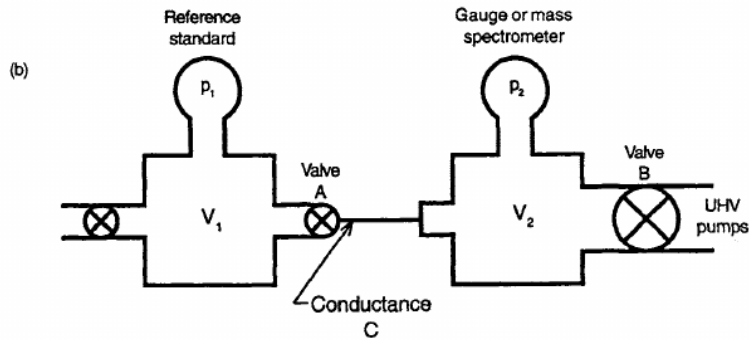
Nejpoužívanější metodou kalibrace je tzv. metoda "Rate of Rise"(viz [D M97]). Hlavní schéma zapojení experimentální aparatury je na Obr. 2.4. Máme dva objemy V_1 a V_2 , které jsou vyčerpány na velmi vysoké vakuu. Objem V_1 je poté napuštěn kalibračním plynem o tlaku $t_1 = 10^2 \div 10^5$ Pa, který je změřen zkalibrovanou měrkou. Poté se otevře ventil A spojující dva objemy skrze kalibrovanou trubici s vodivostí C , přičemž objem V_2 již předtím musí být uzavřen od vývěvy ventilem B . Tlak uvnitř druhého objemu p_2 začne růst a je dán vztahem:

$$V_2 \frac{dp_2}{dt} = C(p_1 - p_2). \quad (2.2)$$

Protože pro oba tlaky platí $p_1 \gg p_2$, lze rovnici (2.2) přepsat do tvaru:

$$p_2(t) = \frac{p_1 C}{V_2} t. \quad (2.3)$$

Vodivost C je zvolen tak, aby pro hmotnostní analyzátor byl v době měření spektra co nejvíce neměnný. Pro lepší výsledky by bylo také možné po dosažení požadovaného tlaku uzavřít ventil A a poté spektrum změřit. Pokud bychom spektrum měřili kontinuálně, celý proces kalibrace by pak musel být ovládán přes počítač.



Obrázek 2.4: Schéma experimentální aparatury pro kalibraci hmotnostního analyzátoru. [D M97]

2.2.4 Vykreslení spektra

Pro zobrazení spektra a parciálních tlaků ve výchozím internetovém prohlížeči jsem využil balíků *scipy.io*, *plotly.express*, *plotly.io*, *pandas*. Vykreslení v internetovém prohlížeči jsem využil proto, že je přehledné a interaktivní.

```
def browser_out(data, p):
    pio.renderers.default = "browser"
    rozsah = np.shape(data)[0]
    hmotnosti = [x for x in range(1, rozsah + 1)]
    plyny = np.array(["Vzduch" for i in range(rozsah)]).T
    tlaky = data[:, 0]

    df=pd.DataFrame(list(zip(hmotnosti, plyny, tlaky)),
                    columns=["Hmotnosti", "Plyny", "Tlaky"])

    fig = px.bar(df, x="Hmotnosti", y="Tlaky",
                 color="Plyny", title="Hmotnostni spektrum")
    fig.update_layout(
        yaxis = dict(
            showexponent = 'all',
            exponentformat = 'e',
            type="log",
            title=r '$\mathrm{p} \sim [\text{Pa}]$',
        ),
        xaxis = dict(
            nticks = rozsah - 10,
```

```

title=r '$\mathrm{M}\sim[\frac{m}{q}]$',
),
font=dict(
size=20,
),
)
fig.update_xaxes(showgrid=True)
fig.update_yaxes(showgrid=True)
fig.show()

plyny=["Aceton", "Amoniak", "Argon", "Benzen",
"Kylelina benzoova", "Brom", "Butan",
"Oxid uhlicity", "Oxid uhelnaty", "Chlorid uhlicity",
"Chlorbenzen", "Chlorethan",
"Chloroform", "Chlormethan", "Cyklohexylen", "Deuterium",
"Dichlorodiflormethan",
"Dichloromethan", "Dinitrobenzen", "Ethan", "Ethanol",
"Ethylen", "Ethylenoxid",
"Helium", "Hexan", "Vodik", "Chlorovodik", "Flourovodik",
"Isopropylalkohol",
"Jodovodik", "Sirovodik", "Krypton", "Lithium", "Methan",
"Methanol", "Neon", "Dusik",
"Oxid dusnaty", "Oxid dusicity", "Kyslik", "Pentan",
"Polyfenylether", "Fenol",
"Fosfin", "Propan", "Chloristan stribrny", "Jodid cinu",
"Oxid siricity",
"Hexoflurid siry", "Toluen", "Trichlorethylen",
"Trinitrobenzen", "Voda", "Xenon",
"Xylen"]
tlaky=p[0]
df=pd.DataFrame(list(zip(hmotnosti, plyny, tlaky)),
columns=["Hmotnosti", "Plyny", "Tlaky"])
fig = px.bar(df, x="Hmotnosti", y="Tlaky",
color="Plyny", title="Parcialni tlaky vseh plynu")
fig.update_layout(
yaxis = dict(
showexponent = 'all',
exponentformat = 'e',
type="log",
title=r '$\mathrm{p}\sim[\text{Pa}]$',
),
xaxis = dict(
nticks = rozsah-10,
title=r '$\mathrm{Plyny}\sim[-]$',
),
font=dict(

```

```

    size=20,
    ),
    )
    fig . update_xaxes ( showgrid=True )
    fig . update_yaxes ( showgrid=True )
    fig . show ()

```

Vykresluje se nejdříve spektrum a poté sloupcový graf s parciálními tlaky všech plynů.

2.3 Ověření funkce

Pro spektrum Obr. 2.2 jsem vypočetl a zobrazil parciální tlaky v Tab. 2.9, Tab. 2.10 a Obr. 2.5. Při pohledu na Obr. 2.5 vidíme, že je podle výpočtu v recipientu obsaženo největší množství oxidu dusičitého. Pro dusík je zde ovšem tlak velmi malý (cca 10^{-13}) Pa. Myslím, že zde výpočet selhal proto, že naměřené spektrum nebylo měřeno režimem, kde nedojde ke ztrátě informace. Ze spektra je vidět, že máme naměřeny pouze čtyři píky. Při měření režimem, kde rozsah zadá uživatel dojde k podobnému problému. Spektrum by tedy muselo být naměřeno bez ztráty informace. Takové spektrum se mi ale bohužel nepodařilo stihnout naměřit. Nicméně dle naměřeného spektra lze vypočítat, že v recipientu bylo velké množství vodních par (18), metanu (16) a dusíku (28). Pík na hmotnosti 17 odpovídá kyslíku, vodním parám, oxidu uhelnému a amoniaku. Spektrum tedy odpovídá realitě a bylo naměřeno správně.

Pro ověření funkce (1.29) jsem chtěl také při kalibraci proložit tři fragmenty dusíku křivkou a hodnotu TF extrapolovat a ověřit, zda odpovídá mé aparatuře. Kalibraci jsem ale bohužel udělat nestihl.

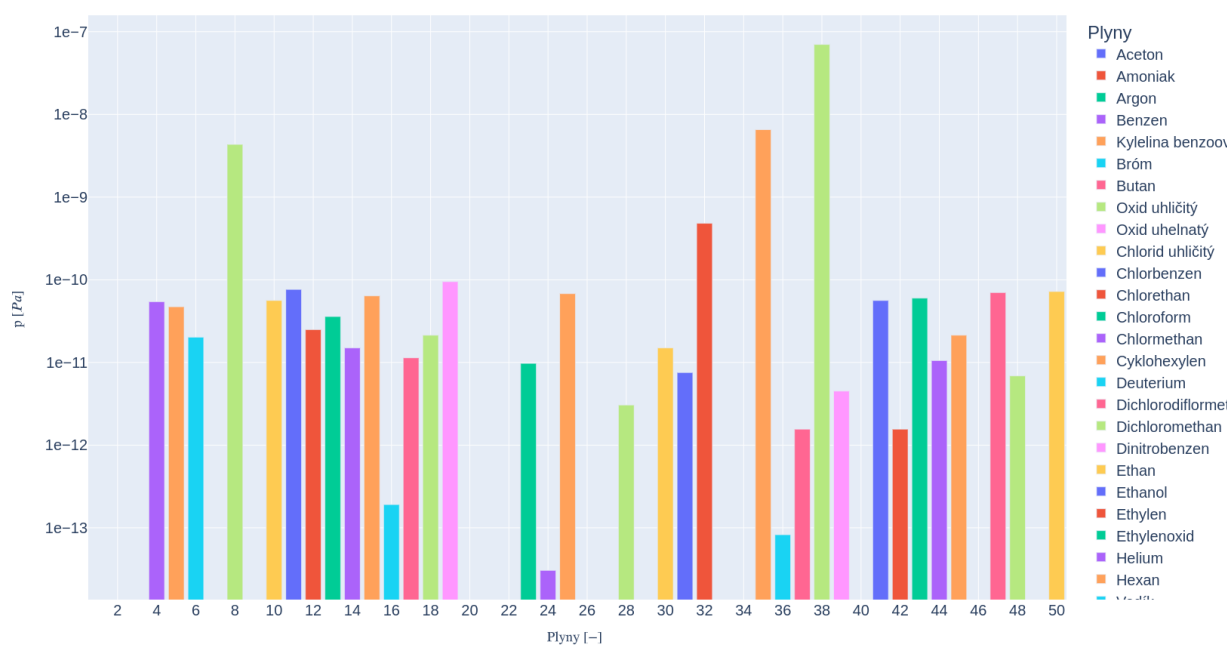
Nehledě na špatné výsledné zastoupení plynů viz Obr. 2.5 si myslím, že výpočet je správný, neboť všechny dosazené hodnoty (mimo TF) jsem dosazoval přímo z příručky pro přístroj, s kterým jsem měřil.

Č. plynu	Název	Parciální tlak [Pa]
0	Aceton	-3E-11
1	Amoniak	-1E-08
2	Argon	-7E-10
3	Benzen	7E-11
4	Kylelina benzoová	6E-11
5	Bróm	3E-11
6	Butan	-7E-11
7	Oxid uhličitý	3E-09
8	Oxid uhelnatý	-8E-09
9	Chlorid uhličitý	7E-11
10	Chlorbenzen	1E-10
11	Chlorethan	3E-11
12	Chloroform	5E-11
13	Chlormethan	2E-11
14	Cyklohexylen	9E-11
15	Deuterium	3E-13
16	Dichlorodiflormethan	2E-11
17	Dichloromethan	3E-11
18	Dinitrobenzen	1E-10
19	Ethan	-2E-10
20	Ethanol	-7E-11
21	Ethylen	-1E-09
22	Ethylenoxid	1E-11
23	Helium	4E-14
24	Hexan	9E-11
25	Vodík	-5E-09
26	Chlorovodík	-4E-10

Tabulka 2.9: Tabulka s vypočtenými parciálními tlaky, pro spektrum Obr. 2.2.

Č. plynu	Název	Parciální tlak [Pa]
27	Flourovodík	4E-12
28	Isopropylalkohol	-1E-09
29	Jodovodík	2E-11
30	Sirovodík	1E-11
31	Krypton	4E-10
32	Lithium	-1E-09
33	Methan	-4E-10
34	Methanol	5E-09
35	Neon	1E-13
36	Dusík	2E-12
37	Oxid dusnatý	5E-08
38	Oxid dusičitý	6E-12
39	Kyslík	-9E-10
40	Pentan	7E-11
41	Polyfenylether	2E-12
42	Fenol	8E-11
43	Fosfin	1E-11
44	Propan	3E-11
45	Chloristan stříbrný	-9E-11
46	Jodid cínu	9E-11
47	Oxid siřičitý	9E-12
48	Hexoflurid síry	-6E-10
49	Toluen	1E-10
50	Trichlorethylen	-1E-07
51	Trinitrobenzen	2E-10
52	Voda	2E-12
53	Xenon	2E-11
54	Xylen	1E-10

Tabulka 2.10: Tabulka s vypočtenými parciálními tlaky, pro spektrum Obr. 2.2.



Obrázek 2.5: Zobrazení parciálních tlaků jednotlivých plynů. Protože program počítá s velkým množstvím plynů, plyny, všechny plyny se do legendy nevešly. Všechny plyny jsou zobrazeny také v Tab. 2.9.



Literatura

- [AG] INFICON Holding AG. *TRANSPECTOR® MPH RESIDUAL GAS ANALYZER*.
- [D M97] J. H. Thomas a B. Singh D. M. Hoffman. *Handbook of Vacuum Science and Technology*. Elsevier Science & technology Books, 1997, s. 835.
- [Haš] P. Hašek. *Složení atmosferického vzduchu*.
- [Jou20] K. Jousten. “Total and Partial Pressure Measurement”. In: (2020).
- [Krá15] J. Král. *Cvičení z vakuové techniky*. ČVUT, 2015, s. 59.
- [Mar97] Raymond E. March. “An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry”. In: *Journal of Mass Spectrometry* 32.4 (1997), s. 351–369.
- [Pos04] M. Pospíšil. *Instrumentální metody výzkumu a analýzy I*. ČVUT, 2004, s. 141.
- [Umr98] W. Umrath. *Fundamentals of Vacuum Technology*. Oerlikon, 1998, s. 198.
- [WB96] Leszek Wójcik a Krzysztof Bederski. “Determination of the ion transmission coefficient for a mass spectrometer with a quadrupole ion analyzer”. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 153.2 (1996), s. 139–144.