

---

## **Expérience 35 :**

# **Vide et Spectrométrie de Masse**

---

© *TP 2000*

# Table des matières

|          |                                                                   |          |
|----------|-------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>Le Vide</b>                                                    | <b>4</b> |
| 1.1      | Introduction aux techniques du vide . . . . .                     | 4        |
| 1.1.1    | La production du vide - les pompes . . . . .                      | 6        |
|          | Pompes mécaniques à huile . . . . .                               | 7        |
|          | Pompes à diffusion . . . . .                                      | 7        |
|          | Pompes turbomoléculaires (“turbos”) . . . . .                     | 8        |
|          | Pompes à ionisation . . . . .                                     | 9        |
|          | Pompes à sublimation . . . . .                                    | 9        |
|          | Cryopompes . . . . .                                              | 10       |
| 1.1.2    | La mesure du vide - les jauges . . . . .                          | 11       |
|          | Les jauges basées sur la conductivité thermique . . . . .         | 11       |
|          | Jauge de Penning ou jauge à cathode froide . . . . .              | 12       |
|          | Jauge à ionisation chaude à cathode chaude . . . . .              | 12       |
| 1.2      | Partie Théorique . . . . .                                        | 15       |
| 1.2.1    | Définitions diverses du débit gazeux . . . . .                    | 15       |
| 1.2.2    | Analogie électrique . . . . .                                     | 16       |
|          | Analogie entre la pression et le potentiel . . . . .              | 16       |
|          | Analogie entre le flux gazeux et l’intensité . . . . .            | 16       |
|          | Notion d’impédance et de conductance . . . . .                    | 17       |
| 1.2.3    | Vitesse de pompage . . . . .                                      | 18       |
| 1.2.4    | Vitesse de pompage d’un couplage pompe-<br>canalisation . . . . . | 19       |
| 1.2.5    | Mesure des performances d’une pompe . . . . .                     | 20       |
|          | Méthode de la descente en pression . . . . .                      | 20       |
|          | Méthode de la conductance étalonnée . . . . .                     | 20       |
|          | Méthode de la fuite étalonnée . . . . .                           | 21       |
| 1.3      | Partie Expérimentale . . . . .                                    | 22       |
| 1.3.1    | Dispositif de mesure . . . . .                                    | 22       |
| 1.3.2    | Manipulations . . . . .                                           | 23       |
|          | Avant-propos . . . . .                                            | 23       |

|          |                                                                |           |
|----------|----------------------------------------------------------------|-----------|
|          | Mise en route du système après arrêt total . . . . .           | 23        |
| 1.3.3    | Mesure de la vitesse de pompage d'une pompe rotative . . . . . | 24        |
| 1.3.4    | Vitesse de pompage d'une pompe turbo . . . . .                 | 24        |
|          | Méthode de la conductance étalonnée . . . . .                  | 25        |
|          | Méthode des fuites étalonnées . . . . .                        | 27        |
| 1.3.5    | Procédure pour l'arrêt total du système . . . . .              | 27        |
| <b>2</b> | <b>Spectrométrie de Masse</b>                                  | <b>28</b> |
| 2.1      | Partie Théorique . . . . .                                     | 28        |
| 2.1.1    | Introduction . . . . .                                         | 28        |
| 2.1.2    | Le champ quadrupolaire . . . . .                               | 29        |
| 2.1.3    | Le potentiel appliqué . . . . .                                | 31        |
| 2.1.4    | Les équations du mouvement . . . . .                           | 32        |
| 2.2      | Partie expérimentale . . . . .                                 | 32        |
| 2.2.1    | Dispositif de mesure . . . . .                                 | 32        |
| 2.2.2    | Manipulations . . . . .                                        | 32        |

# Chapitre 1

## Le Vide

### 1.1 Introduction aux techniques du vide

Depuis l'époque où Torricelli découvrit le vide produit à l'extrémité d'un tube rempli de mercure en 1643, les techniques du vide se sont répandues dans pratiquement tous les domaines de la physique. Les applications du vide sont trop nombreuses pour être toutes mentionnées:

- isolation thermique en cryogénie
- réduction du taux des collisions entre molécules, électrons ou ions dans les tubes électroniques
- spectromètres de masses
- tubes accélérateurs de particules
- ...

Il est évident que le vide absolu n'existe pas et que les différents domaines du vide (*vide primaire, vide moyen, vide poussé, ultravide et ultra-haut vide*) correspondent à des degrés de raréfaction des molécules de gaz de plus en plus poussé. Bien que la classification des différents vides semble quelque peu arbitraire, elle correspond toutefois à des situations physiques différentes caractérisées par des grandeurs telles que **la densité moléculaire, le libre parcours moyen des molécules, et la constante de temps pour former une couche mono-moléculaire.**

La mesure du vide s'exprime par la pression résiduelle du gaz en  $N/m^2 \equiv \text{Pascal} \equiv p$  dans les unités *SI*. Dans la pratique toutefois, on utilise encore souvent le Torr qui vaut  $1 \text{ Torr} \equiv 1 \text{ mm Hg} = 133.3 \text{ N/m}^2$ . On a alors la

classification suivante:

|                                   |                          |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Vide grossier (Forevacuum)        | 760 – 1 Torr             |
| Vide moyen (Vacuum)               | $1 - 10^{-3}$ Torr       |
| Vide poussé (High Vacuum)         | $10^{-3} - 10^{-8}$ Torr |
| Ultra-Vide (Ultrahigh Vacuum UHV) | $< 10^{-8}$ Torr         |

Une unité qui est autant toute repandue est le **mbar**:

$$\boxed{1 \text{ mbar} = 0.750062 \text{ Torr}}$$

La compréhension des différentes techniques du vide sur l'utilisation d'un certain nombre de relations issues de la mécanique statistique nous rappelons ci-dessous; les valeurs numériques sont données pour l'azote N<sub>2</sub>:

- Densité moléculaire: nombre de molécules par cm<sup>3</sup>

$$n = \frac{p}{kT} = 9.656 \times 10^{18} \frac{p}{T} = 2.687 \times 10^{19} \text{ molécules/cm}^3$$

où  $p$  est la pression en Torr et  $T$  la température en Kelvin

- Libre parcours moyen des molécules:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{5 \times 10^{-3}}{p} = \begin{cases} 5 \times 10^{-3} \text{ cm à } 1 \text{ Torr} \\ 5 \times 10^3 \text{ cm à } 10^{-6} \text{ Torr} \end{cases}$$

- Vitesse moyenne des molécules:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 4.8 \times 10^4 \text{ cm/s} \simeq 500 \text{ m/s}$$

- Nombre de chocs par unité de surface:

$$n_c = \frac{n\bar{v}}{4} = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi M R T}} = 3.86 \times 10^{20} \cdot p = 2.93 \times 10^{23} \frac{\text{collisions}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

- Temps nécessaire pour former une couche mono-moléculaire

$$\tau_m = \frac{\sqrt{2\pi}}{nd^2} \cdot \sqrt{\frac{M}{RT}} = \frac{1.72 \times 10^{-6}}{p} = 1.7 \text{ s pour } p = 10^{-6} \text{ Torr}$$

### 1.1.1 La production du vide - les pompes

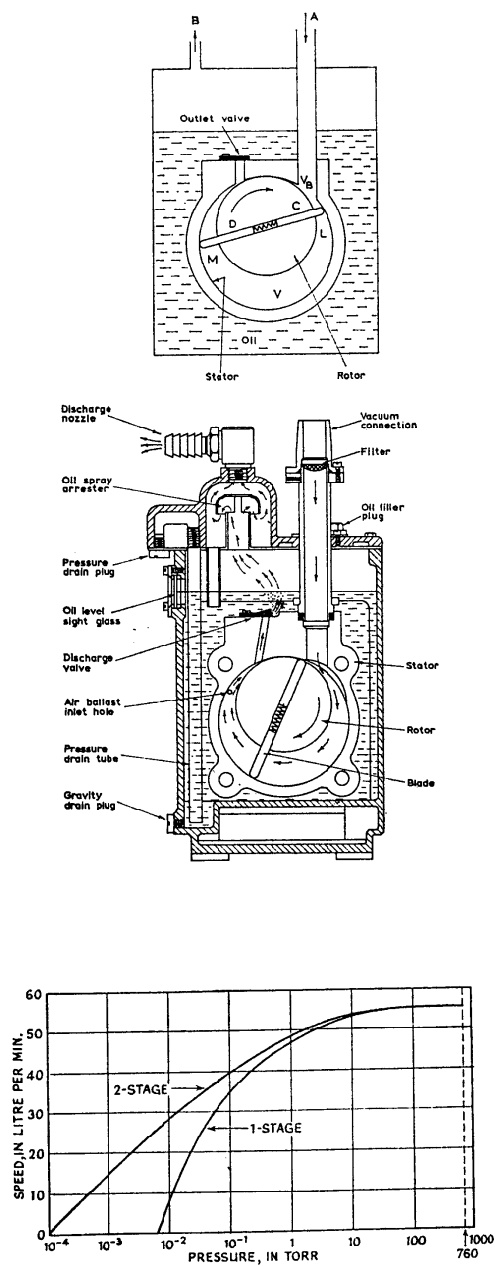


FIG. 1.1 – *Principe et puissance d'une pompe mécanique*

Les pompes se divisent en deux catégories, selon le vide final désiré:

1. Pompes utilisables à partir de  $p_{atm} = 760$  Torr
  - Trompes à eau
  - Pompes mécaniques à huile
  - Pompes à membranes
2. Pompes utilisables à partir d'un vide primaire
  - Pompes à diffusion de l'huile
  - Pompes turbomoléculaires
  - Pompes à ionisation
  - Pompes à sublimation
  - Cryopompes

*Notabene que cela est un choix, il y en a d'autres pompes qu'on peut en trouver les descriptions dans [1, 2].*

### **Pompes mécaniques à huile**

Le principe de pompage est basé sur l'entraînement mécanique du gaz, par compression successive du volume  $V$  par le système de pales tournant sur un rotor excentré. La vitesse de pompage et le vide limite caractéristique d'une telle pompe sont indiqués sur la Fig. 1.1.

Lorsque l'enceinte à évacuer contient de la vapeur d'eau ( $p_{Saturation} = 17.5$  Torr à  $20^\circ$ ), il est recommandé d'ouvrir l'entrée de ballast pour évacuer d'eau en évitant la condensation de celle-ci dans la pompe.

### **Pompes à diffusion**

Dans ce cas le principe de pompage est l'entraînement mécanique des molécules à l'aide d'un jet (supersonique) d'huile ou de mercure. La formation d'un front d'onde de choc agit comme joint étanche à travers la pompe. La position de ce front dépendant de la pression aval, il est nécessaire d'enclencher une pompe à diffusion à partir d'un vide primaire  $< 10^{-2}$  Torr, ce qui est ainsi valable pour une turbo, une pompe à ionisation,  $\sim$  à sublimation ainsi que pour la cryopompe.

Les qualités requises pour le fluide d'une pompe à diffusion (stabilité, résistance à l'oxydation et à la décomposition) conduisent au choix du mercure Hg (avec l'utilisation d'un baffle froid) ou d'huiles de silicone à faible pression de saturation. Selon le nombre d'étages les pompes à diffusion permettent d'obtenir des vides de l'ordre de  $10^{-8}$  -  $10^{-10}$  Torr (voir Fig. 1.2).

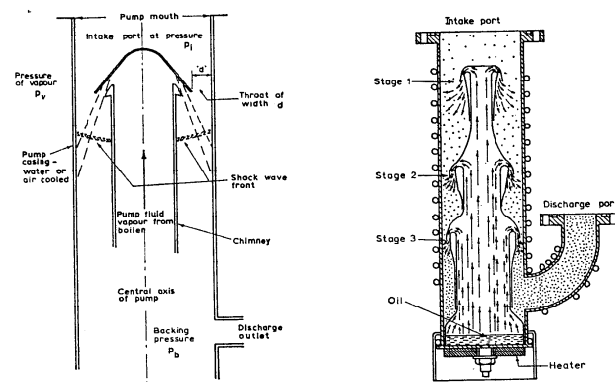


FIG. 1.2 – Schéma d'une pompe à diffusion

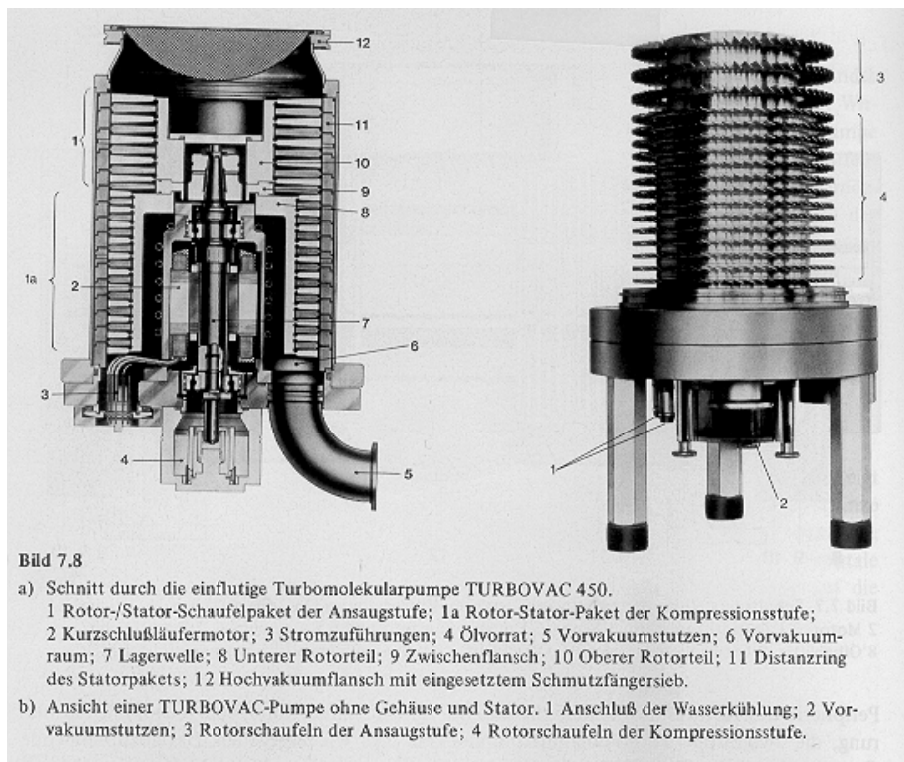


FIG. 1.3 – Schéma d'une pompe turbo

## Pompes turbomoléculaires ("turbos")

Ces pompes évacuent le gaz d'une enceinte en transmettant aux molécules de gaz une vitesse préférentielle à l'aide de nombreuses pales mécaniques. La vitesse moyenne des molécules d'air à température normale étant d'environ

500 m/s, on voit qu'il faut des vitesses de rotation élevées ( $> 15000$  t/min) pour obtenir un pompage efficace. Les pressions limites accessibles peuvent être de l'ordre de  $10^{-10}$  Torr. Ce type de pompes ont le grand avantage de ne pas utiliser d'huile pouvant contaminer le système à évacuer. Le principe de pompage est illustré en Fig.1.3.

### Pompes à ionisation

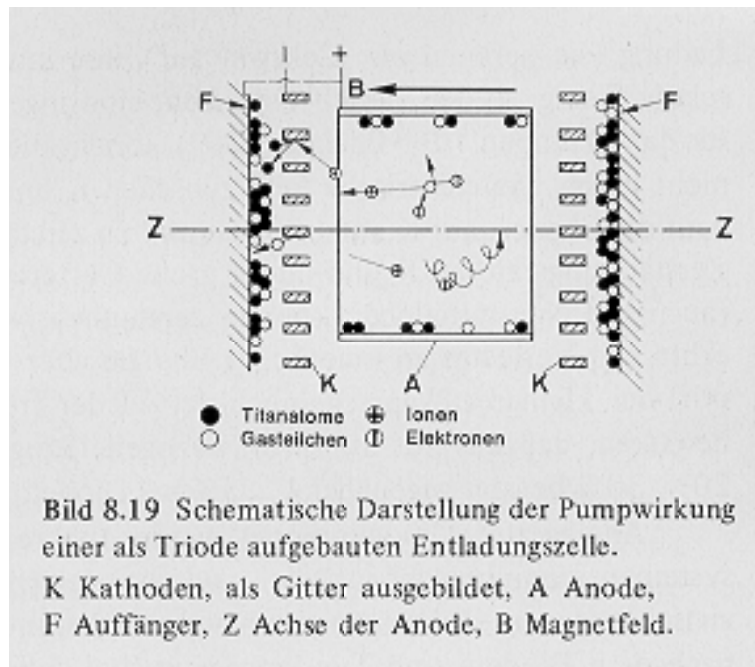


FIG. 1.4 – Schéma d'une pompe à ionisation

Dans ces pompes, une décharge lumineuse est maintenue par une haute tension et un champ magnétique. Les électrodes étant fait de Ti, on crée d'un coté successivement une nouvelle couche de Ti par atomisation. D'autre coté le gaz résiduel sera ionisé et accéléré vers l'électrode, où il sera également recouvert par une couche de Ti. C'est pourquoi, les gaz nobles sont pompés, bien qu'avec une vitesse diminuée. En combinaison avec une pompe à sublimation, tous les gaz, les gaz réactifs avec une vitesse très élevée, seront pompés (cf. Fig. 1.4).

### Pompes à sublimation

Dans ces pompes, une couche fraîche de Ti est évaporée sur une cible. Par chimisorption, c'est-à-dire réaction chimique avec le Ti, beaucoup de

gaz (sauf les gaz nobles) sont attrapés à la surface, quand la couche n'est pas encore saturée. Pour la régénération de la puissance, il faut une nouvelle évaporation assez régulièrement. Ce type de pompe est utilisée souvent en combinaison avec des pompes turbos ou des pompes à ionisation pour augmenter la puissance de pompage, et, par conséquence, pour améliorer le vide final.

### **Cryopompes**

Une pompe à grande puissance pour tous les gaz est la cryopompe. Par refroidissement d'une cible avec du hélium liquide (LHe), tous les atomes et molécules y tombant sont rattrapés et pompés par condensation. Pour arriver à une puissance de refroidissement diminuée sur cette première cible, une deuxième cible est souvent ajoutée, qui est par contre refroidie par l'azote liquide (LN<sub>2</sub>). Cette dernière cible sert aussi à l'écrantage de la cible interne.

### 1.1.2 La mesure du vide - les jauges

Le vide est une grandeur difficile à mesurer avec précision, et cela pour plusieurs raisons: la jauge de mesure ne peut souvent pas être placée à l'endroit exact où on désire connaître la pression résiduelle; la jauge peut absorber ou désorber durant la mesure; la calibration des jauges dépend souvent de la nature du gaz. C'est pourquoi il est souvent utile de mesurer le vide à l'aide d'instruments différents dont les plus courants sont décrits brièvement ci-dessous.

#### Les jauges basées sur la conductivité thermique

Les représentants les plus populaires sont les **jauges Pirani**, les **thermistors** et les **jauges à thermocouples**. Dans le cas d'une jauge Pirani, on

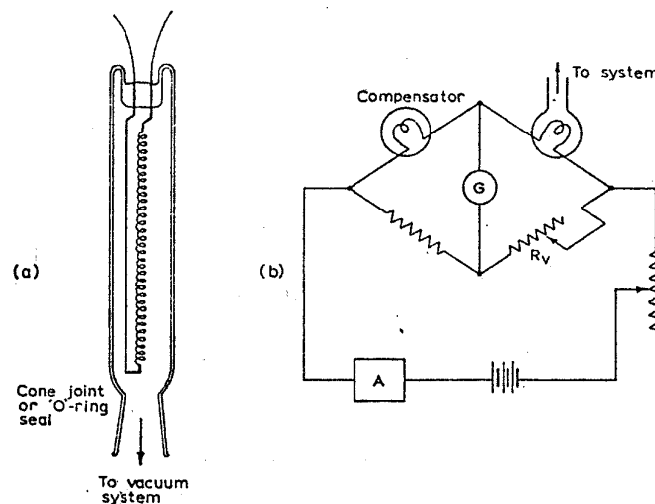


FIG. 1.5 – *Principe d'une jauge Pirani*

mesure (à l'aide d'un pont de Wheatstone) la variation  $\delta R$  d'une résistance parcourue par un courant  $I$  dont l'échauffement augmente lorsque la pression diminue.

Les avantages de la jauge Pirani sont nombreux: encombrement réduit, robustesse, mesure instantanée de la pression. Toutefois ces jauges ne descendent pas aisément au-dessous de  $10^{-3}$  Torr (perte par radiation et le long des fils de liaison), et la calibration dépend de la nature du gaz.

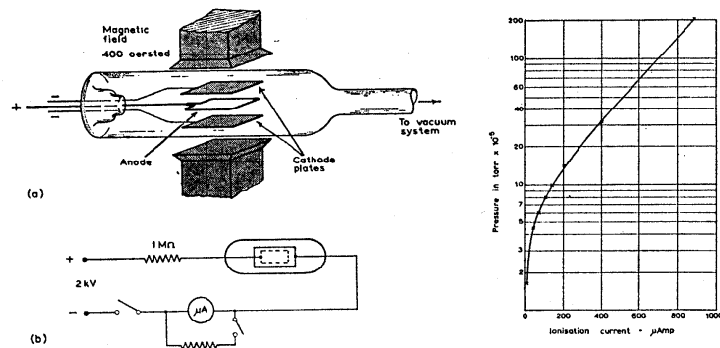


FIG. 1.6 – Schéma d'une jauge à cathode froide (Penning-type)

### Jauge de Penning ou jauge à cathode froide

Le principe de cette jauge consiste à accélérer des électrons en les faisant spiraler dans le gaz à mesurer. Le nombre de ionisation par cm de trajectoire, et donc le courant de ionisation, est une fonction de la pression. Domaine d'utilisation:  $5 \times 10^{-3}$  Torr à  $10^{-6}$  Torr.

Des développements récentes ont mené à la construction d'une jauge à cathode froide, qui est capable de mesurer jusqu'aux pressions de la domaine  $10^{-12}$  Torr. Ces jauges sont des jauges de Redhead. Plus souvent on les appelle "inverted magnetron gauge", parce qu'il y a une similarité avec la vanne magnetron, où une électrode centrale et axiale et entourée par une électrode cylindrique, mais, ici, la centrale est l'anode et celle à l'extérieur figure comme cathode. On trouve le schéma d'une telle jauge dans la figure 1.7. Cette jauge est bien utile dans le domaine de  $10^{-3}$  Torr jusqu'à  $10^{-12}$  Torr. Les modèles les plus recentes sont même capables de mesurer à l'atmosphère.

### Jauge à ionisation chaude à cathode chaude

Il s'agit d'une triode où le courant d'électrons émis par la cathode chauffée produit une ionisation du gaz facilement mesurable (voir Fig.1.8). Domaine d'utilisation  $10^{-3}$  à  $10^{-10}$  Torr.

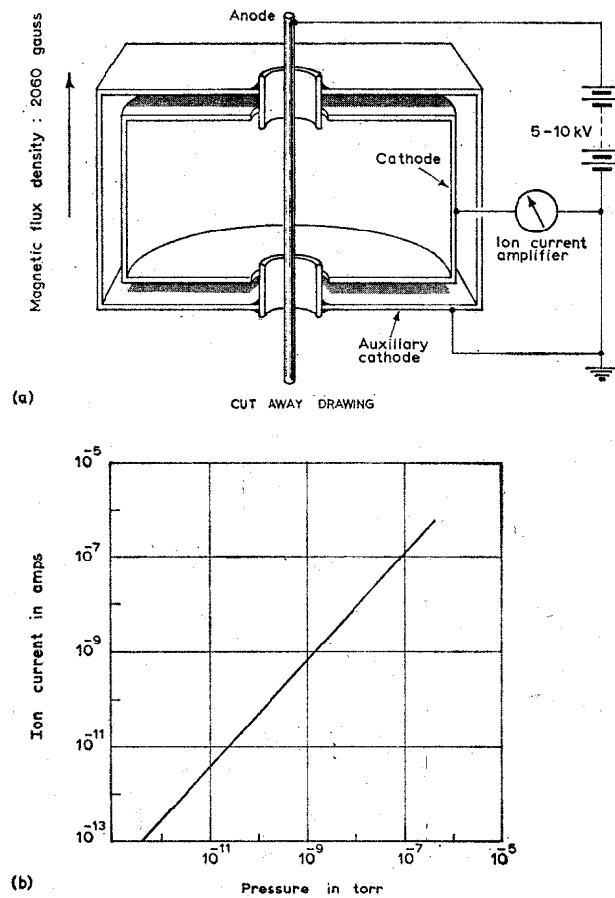


Fig. 53. The inverted magnetron cold-cathode ionization gauge.

FIG. 1.7 – Schéma d'une jauge à cathode froide (Redhead-type ou magnetron invers)

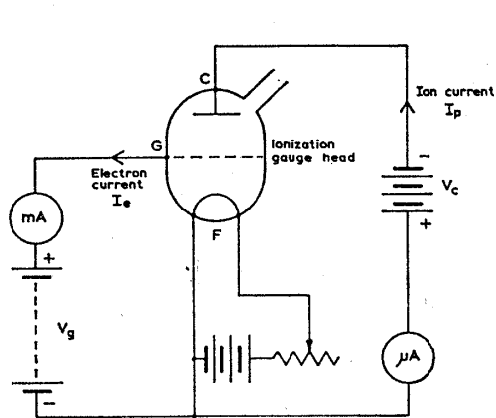
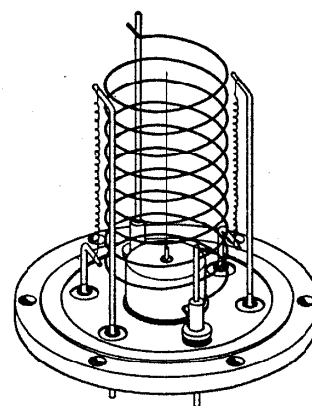
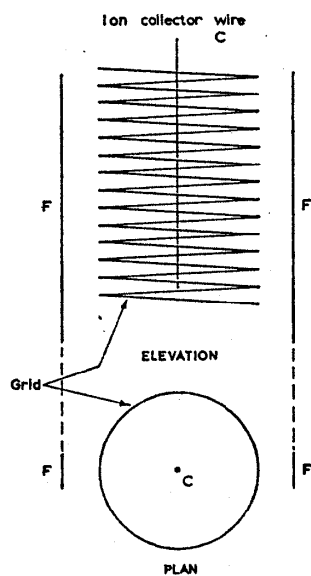
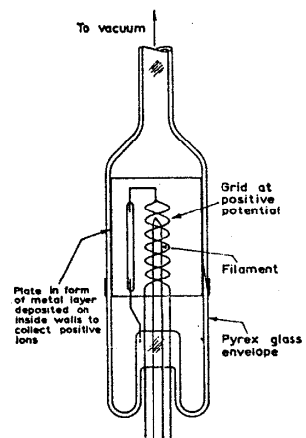


Fig. 9



Bayard-Alpert hot-cathode ionization gauge.

FIG. 1.8 – Principe d'une jauge Bayard-Alpert

## 1.2 Partie Théorique

### 1.2.1 Définitions diverses du débit gazeux

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $D_m$ | Débit massique $\delta m / \delta t \equiv$ masse de gaz qui traverse une section par unité de temps $[kg/s]$                                                                                                                                                        |
| $N_t$ | $\equiv$ nombre de mol traversant une section par unité de temps $[mol/s]$                                                                                                                                                                                           |
| $D_V$ | Débit volumique $\delta V / \delta t \equiv$ volume de gaz traversant une section par unité de temps $[m^3/s]$<br>ce volume étant mesuré à la pression qui règne au niveau de la section                                                                             |
| $Q$   | Débit $pV$ , souvent aussi appelé débit massique $m$ , $Q = pD_V$<br>Unités $[Pam^3/s]$ . Souvent le débit $pV$ est ramené à une pression de référence. On trouve alors des unités comme le <i>sccm</i> ( $cm^3/minute$ ) à une pression de 1 atm : $1sccm = 1.67mW$ |

Exemple : Soit un système en équilibre (voir figure ci-dessous), c'est-à-dire à pression (localement) constante et à température uniforme, sans fuites, taux d'absorption et désorption constants, etc. Un transport de gaz du robinet vers la pompe correspond à un gradient de pression. Il ne peut y avoir ni accumulation, ni appauvrissement de gaz en un point (conservation de la masse). Dans ces conditions et si les éléments de canalisation sont tous en série, les débits  $D_m$ ,  $N_A$  et  $Q$  sont indépendants de la position de la section considérée. Par contre  $D_V$  dépend de l'endroit, puisque  $D_V = Q/p$  et  $Q = cte$ . Notons que

$$D_m = D_V \cdot \rho \quad (1.1)$$

où  $\rho$  est la masse spécifique du gaz à la pression unité et à la température de l'expérience. Avec l'équation d'état

$$p \cdot D_V = k \cdot N_A \cdot T \quad (1.2)$$

on obtient

$$Q = j \cdot N_A \cdot T \quad (1.3)$$

Remarque : Pour une masse de gaz débitée donnée, les débits  $D_m$  et  $N_A$  sont indépendants de la température alors que les valeurs de  $D_V$  et  $Q$  sont proportionnelles  $T$ .

Unité principale:  $[Q] = Torr \cdot l/sec$  soit un débit de 1 litre de gaz par seconde ramené à la pression de 1 Torr

### 1.2.2 Analogie électrique

#### Analogie entre la pression et le potentiel

On considère un circuit électrique. Lorsqu'un courant d'équilibre est atteint, on a toujours les deux propriétés suivantes :

- le courant (des électrons en mvt) n'est ni créé ni détruit
- le potentiel varie le long du circuit d'une manière continue et n'a qu'une valeur en chaque point.

La résistance d'une portion de circuit est définie comme la chute de potentiel lorsque cette portion est traversée par la quantité de courant par unité de temps :

$$R = \frac{V}{\frac{Q}{t}} = \frac{V}{I} \quad (1.4)$$

On considère maintenant un ensemble sous vide. L'air extérieur pénètre dans l'enceinte, traverse la canalisation, puis est rejeté dans l'atmosphère par la pompe. La pression varie dans tout le circuit mais d'une manière continue. Elle a une valeur unique en chaque point et par suite joue le même rôle que le potentiel électrique.

#### Analogie entre le flux gazeux et l'intensité

L'intensité dans un circuit électrique (en équilibre) est la même en tout point. Le flux gazeux  $Q$  est l'analogue du courant  $I$  puisque  $Q$  est identique pour toutes les sections d'un circuit de vide (en équilibre). De même que l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons qui franchissent une section quelconque par unité de temps, le flux gazeux est proportionnel au nombre de molécules qui franchissent une section quelconque par unité de temps ( $Q = k \cdot N_A \cdot T$ ).

L'analogie est donc bien définie :

| Circuit de Vide | Correspondence | Circuit Électrique  |
|-----------------|----------------|---------------------|
| la pression $p$ | $\Rightarrow$  | le potentiel $\Phi$ |
| le flux gazeux  | $\Rightarrow$  | l'intensité         |

Les autres grandeurs apparaissent en technique du vide (comme en électricité) comme des grandeurs dérivées.

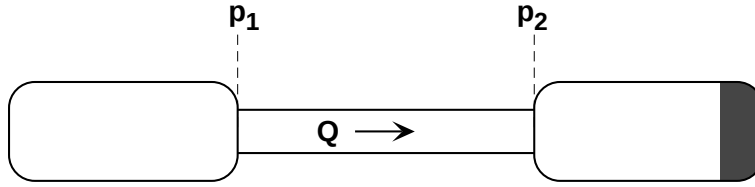


FIG. 1.9 –

### Notion d'impédance et de conductance

On définit une grandeur qui se prête particulièrement bien à caractériser le «freinage» des gaz dans une canalisation. Par analogie avec un circuit électrique, on pose que l'impédance d'une canalisation est le rapport de la chute de pression au flux gazeux traversant cette canalisation (cf. Fig. 1.9) :

$$Z = \frac{p_1 - p_2}{Q} : \quad \text{Impédance de la canalisation} \quad (1.5)$$

$$C = \frac{1}{Z} = \frac{Q}{p_1 - p_2} : \quad \text{Conductance de la canalisation} \quad (1.6)$$

De par sa définition, la conductance s'exprime en débit volumétrique, on l'exprime généralement en litres/sec.

Un raisonnement identique à celui fait en électricité permet d'établir les règles suivantes:

1. Mise en série de deux canalisations:

$$Z_{\text{Série}} = Z_1 + Z_2 \quad (1.7)$$

ou exprimé avec les conductances:

$$C_{\text{Série}} = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}} = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} \quad (1.8)$$

2. Mise en parallèle de deux canalisations:

$$Z_{\text{Para}} = \frac{1}{\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}} = \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (1.9)$$

ou exprimé avec les conductances:

$$C_{\text{Para}} = C_1 + C_2 \quad (1.10)$$

On peut poursuivre l'analogie, par exemple :

- L'élévation de la pression due à la compression du gaz traversant une pompe est l'analogie d'une force électromotrice.
- La pression atmosphérique est l'analogie d'un potentiel de référence fixe, tel que celui de la terre.
- etc...

### 1.2.3 Vitesse de pompage

Une pompe est un appareil capable d'aspirer un gaz à la pression  $p$ , et de le refouler à une pression supérieure à  $p$  (cf. Fig. 1.10):

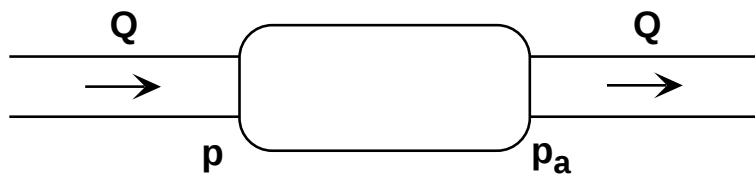


FIG. 1.10 –

La vitesse de pompage  $S$  d'une pompe dont l'orifice d'aspiration est à la pression  $p$ , est le volume de gaz aspiré par unité de temps et mesuré à cette même pression  $p$ . En fait  $S = D_V$  et comme  $Q = p \cdot D_V$ , il vient que

$$S = \frac{Q}{p} \quad (1.11)$$

*Remarque:*

Le flux gazeux peut se mesurer en n'importe quelle section, puisqu'il est conservatif (en régime permanent), mais la pression  $p$  doit être mesurée à l'entrée de la pompe. Il n'y a pas de différence entre  $D_V$  et  $S$ ,  $D_V$  étant de préférence utilisé pour représenter un débit gazeux,  $S$  étant réservé à une action de pompage. Les vitesses de pompage s'expriment en litres par seconde ou en  $m^3/h$ :  $[S] = l/sec$ . La définition de la vitesse de pompage ci-dessus s'applique à tous les types de pompe (pompe à palette, pompe à diffusion, etc...). La conductance et la vitesse de pompage s'expriment dans les mêmes

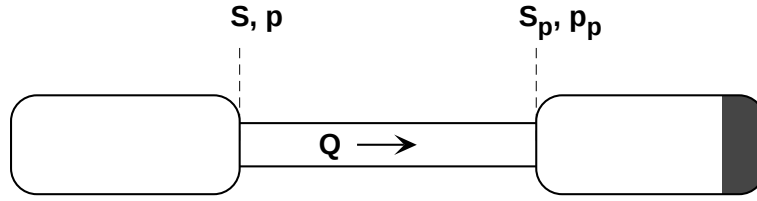


FIG. 1.11 –

unités, mais attention, on ne doit pas confondre ces deux grandeurs qui n'ont pas la même signification. La conductance exprime un << freinage >> de gaz, ce qui implique un gradient de pression.

(Notons qu'il n'y a pas de concept électrique permettant une analogie simple avec la vitesse de pompage).

#### 1.2.4 Vitesse de pompage d'un couplage pompe-canalisation

Lorsque l'on désire vider une enceinte ou entretenir le vide dans celle-ci, on relie l'enceinte à une pompe par une canalisation d'impédance  $Z$ . Il est important de connaître la vitesse de pompage au niveau de l'enceinte, car elle est bien souvent très différente de celle de la pompe elle-même (cf. Fig. 1.11). Soit  $S_p$ , la vitesse de pompage de la pompe à la pression  $p_p$ . Soit  $S$ , la vitesse de pompage au niveau de l'enceinte qui est à la pression  $p$ . On a

$$Z = \frac{p - p_p}{Q}, \quad \text{or,} \quad (1.12)$$

$$Q = p \cdot S = p_p \cdot S_p \implies p = \frac{S_p}{S} \cdot p_p \quad (1.13)$$

Donc:

$$Z = \frac{\frac{S_p}{S} \cdot p_p - p}{p_p \cdot S_p} = \frac{1}{S} - \frac{1}{S_p} \implies \boxed{\frac{1}{S} = \frac{1}{S_p} + \frac{1}{C}} \quad (1.14)$$

Cette dernière formule est fondamentale. Elle donne la vitesse de pompage effective d'une pompe compte tenu de la canalisation qui la relie à l'enceinte.

On considère deux cas:

- Si  $Z = \frac{1}{C} \ll \frac{1}{S_p}$ , donc si  $C \gg S_p$ , on a  $S \approx S_p$ .

Autrement dit, la vitesse de pompage est *dans ce cas limitée uniquement par la pompe*.

- Par contre, si  $Z = \frac{1}{C} \gg \frac{1}{S_p}$ , donc si  $C \ll S_p$ , on a  $S \approx C$ .

La vitesse de pompage dans l'enceinte est alors *limitée par la conductance de la canalisation*, ce qui montre le soin qu'on doit apporter dans le choix de celle-ci.

### 1.2.5 Mesure des performances d'une pompe

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la vitesse de pompage (ou la puissance de pompage) d'une pompe à vide. Nous en présentons trois ci-dessous, qui seront utilisées dans les expériences.

#### Méthode de la descente en pression

La méthode consiste à mesurer le temps nécessaire à la pompe ( $t_2 - t_1$ ) pour faire descendre la pression du gaz contenu dans un volume  $V$  de  $p_1$  à  $p_2$ . Si on note  $S \equiv \frac{dV}{dt}$  la vitesse de pompage (en l/s), on peut alors écrire pour ce processus isotherme

$$\frac{d}{dt}(pV) = 0 \quad (1.15)$$

$$\Leftrightarrow p \frac{dV}{dt} + V \frac{dp}{dt} = 0 \quad (1.16)$$

d'où vient

$$\boxed{S(p) \equiv \frac{dV}{dt} = \frac{V}{p} \frac{dp}{dt}} \quad (1.17)$$

Si la vitesse de pompage est constante (cas où  $p \gg p_{limite}$ ) on obtient alors par intégration:

$$\boxed{S_0 = \frac{V}{t_2 - t_1} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2.3 V}{t_2 - t_1} \log \frac{p_1}{p_2}} \quad (1.18)$$

#### Méthode de la conductance étalonnée

Cette méthode consiste à faire passer une certaine quantité de gaz à travers un tube de conductance calibrée  $C_{23}$  aux extrémités duquel on mesure la pression à l'aide de trois jauges identiques ( $p_1, p_2, p_3$ , ici des cathodes froides (CC))

Par définition de la conductance (voir ci-dessous), le débit à travers le tube est donnée par

$$Q = C_{23} (p_3 - p_2) \quad \text{en Torr} \cdot \text{l/s} \quad (1.19)$$

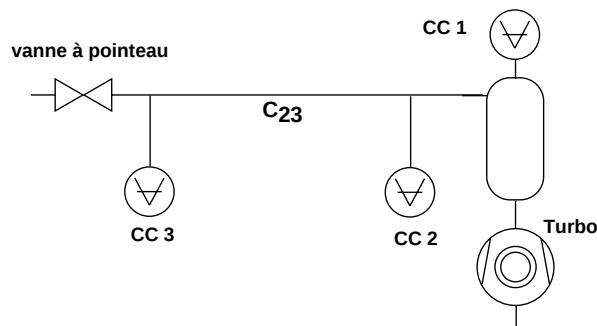


FIG. 1.12 – *Conductance étalonnée*

et la vitesse de pompage de la pompe

$$\boxed{S(p_1) = \frac{Q}{p_1} = \frac{C_{23}(p_3 - p_2)}{p_1}} \quad \text{en l/s} \quad (1.20)$$

Les avantages de cette méthode sont les suivants:

- le système de pompage est en équilibre durant la mesure
- la connaissance exacte du débit de gaz n'est pas essentielle
- les jauges n'ont pas besoin d'être calibrées de manière absolue

### Méthode de la fuite étalonnée

Dans le cas idéal d'un système n'ayant d'autres fuites qu'une fuite calibrée  $Q$ , la vitesse de pompage d'une pompe est donnée simplement par la relation

$$\boxed{S(p_0) = \frac{Q}{p_0}} \quad (1.21)$$

## 1.3 Partie Expérimentale

### 1.3.1 Dispositif de mesure

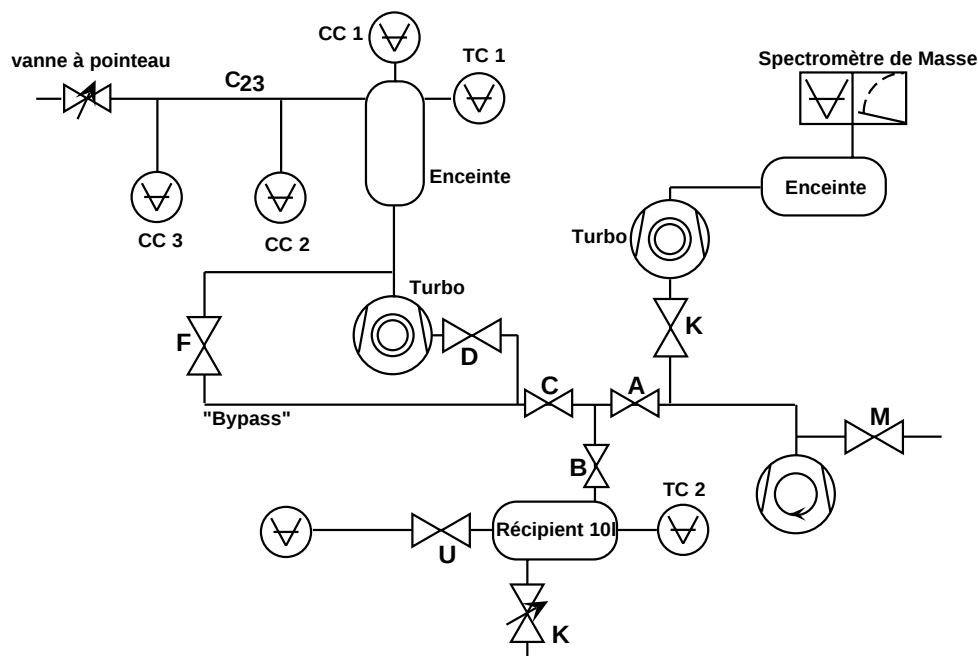


FIG. 1.13 – *Dispositif expérimental*

Le dispositif de mesure (cf. Fig.1.13) contient:

- Une pompe rotative de 100 litres/min, bi-étagée (Edwards ED-100), avec trappe à alumine activée contra la rétrodiffusion de l'huile.
- Deux pompes turbomoléculaires, une dans la chambre de l'enceinte, l'autre pour pomper la chambre du spectromètre de masse (Edwards)
- Une enceinte de mesure avec trappe pour  $\text{LN}_2$
- Un bras de mesure avec raccords pour deux jauges à cathode froide et un jeu de 8 fuites étalonnées
- Un récipient de 10 litres
- Un manomètre U à mercure (0-200 Torr)
- Trois manomètres PIRANI TC1, TC2 et TC3
- Une jauge de pression capacitive
- Trois jauges à cathode froide CC
- Coffret de contrôle pour les jauges à cathode froide et Pirani
- Un spectromètre de masse Alcatel + Boîte de contrôle RGA 100 A

- Un système de contrôle pour l'étuvage de la section spectrométrie de masse, y inclus des bandes de chauffage, un thermocouple et un Variac

En plus, un équipement divers de vide est à disposition : (en cas de besoin, s'adresser au responsable)

- azote liquide
- raccords, o-rings, tuyau en plastique
- alcool, acétone, graisse
- huiles pour pompes préliminaire

### 1.3.2 Manipulations

#### Avant-propos

Le dispositif qui est mis à votre disposition comporte des parties délicates et coûteuses. De fausses manipulations peuvent conduire à des dégâts importants. Aussi, avant de commencer les manipulations, il est indispensable de lire soigneusement l'introduction, ainsi que les parties pertinentes dans le livre de [1]. Ensuite, on identifiera les diverses parties du système. Avant chaque manipulation on vérifiera que l'on comprend bien son but et les conséquences qui en résulteront. En cas de doute ou de fausse manoeuvre, s'adresser immédiatement au responsable.

#### Mise en route du système après arrêt total

Le premier jour on procédera à la mise en marche pour commencer les mesures.

1. Fermer toutes les vannes
2. Ouvrir les vannes A, B et U
3. Enclencher la pompe préliminaire. Monitorer la pression sur TC2
4. Laisser pomper, la pression dans le récipient de 10 litres doit être de l'ordre de  $10^{-2}$  Torr.

### 1.3.3 Mesure de la vitesse de pompage d'une pompe rotative

On mesurera la vitesse de pompage  $S_p(p)$  de la pompe ED-100, en fonction de la pression, par la méthode de la descente de la pression (volume constant). Pour une étude détaillée, voir les pages 158 et 159 de [1]. Pour ce faire, on utilisera la partie du système comprise entre la pompe préliminaire et la vanne C.

#### Ordre des manipulations (suite pt. 4 ci-dessus)

1. Lorsque le vide est atteint (env.  $10^{-2}$  Torr pour cette mesure), fermer la vanne B
2. Admettre le gaz (de préférence de l'azote, le cas échéant de l'air) dans le récipient de 10 litres par la vanne k.  
**Attention : Limiter la vitesse d'admission pour éviter une remontée trop rapide du mercure dans le manomètre. En cas d'utilisation d'azote, ne pas dépasser 1 atm.**
3. Mesurer le temps de descente de la pression à partir d'une pression de référence (avec le chrono)
  - Dans le domaine 1-200 Torr, utiliser le manomètre U à mercure avec un chronomètre
  - Dans le domaine  $10^{-2}$  - 2 Torr, enregistrer la sortie du TC2.

#### Analyse:

1. Dessiner la courbe  $p(t)$  en utilisant l'équation  $S_p = -\frac{V}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$  ( $\frac{dp}{dt}$  s'obtient par différentiation graphique de  $p(t)$ )
2. Pour  $p \gg p_{limite}$ , on peut intégrer l'équation ci-dessus en admettant que  $S_p \cong const.$  Dans ce cas,  $S_p$  peut être calculée à partir de la pente de la courbe  $\log p(t)$ .  
Dimensions internes du récipient de 10 litres: diamètre 200 mm, hauteur 317 mm.

Résultats: Courbe  $S_p(p)$ . Comparer avec la courbe donnée dans l'appendice.

### 1.3.4 Vitesse de pompage d'une pompe turbo

On mesurera la vitesse de pompage  $S_d(p)$  de la pompe turbo en fonction de la pression, dans la gamme  $10^{-6}$  -  $10^{-1}$  Torr. On utilisera les deux méthodes expliquées ci-dessus (voir [1] pour une étude plus détaillée):

#### Ordre des manipulations

Après avoir suivi les opérations pour la mesure de la pompe préliminaire, le système de mesure doit se trouver dans la situation suivante:

1. Toutes les vannes sont fermées à l'exception de A, B et U. La pression dans le récipient de 10 litres est en dessous de  $10^{-2}$  Torr.
2. Raccorder la bouteille d'azote, selon le schéma présenté à la figure 1.13, au bras de mesure. La vanne P reste fermée.
3. Fermer la vanne B, ouvrir les vannes C et F.
4. La pression dans l'enceinte de mesure doit être inférieure à  $10^{-1}$  Torr
5. Enclencher la pompe turbo et ouvrir les vannes E et D, fermer la vanne F.

#### Mesures préliminaires

1. Mesurer les pressions limites dans la chambre et le long du bras de mesure (jauges à ionisation 1, 2 et 3). Ces pressions doivent être de l'ordre de :

$$p_1 \sim 5 \times 10^{-6} \text{Torr}, \quad p_2 \sim 10^{-5} \text{Torr}, \quad p_3 \sim 2 \times 10^{-5} \text{Torr}$$

2. Mesurer également les taux de remontée de la pression aux positions 1 et 3 (vanne E fermée) avec un chronomètre. Calculer les taux de fuite  $Q$  correspondant d'après :  $Q = V \cdot \frac{dp}{dt}$ ,  $Q_1$  doit être de l'ordre de  $3 \times 10^{-5}$  Torr·l/s.

Ces mesures préliminaires sont importantes. En effet, une pression limite et un taux de fuite trop élevés indiquent une vraie fuite (à l'opposé d'une fuite virtuelle qui est due au dégazage), qu'il faudra localiser et éliminer avant de commencer les mesures proprement dites. D'autre part, on verra par la suite qu'il faudra tenir compte des valeurs mesurées en 1) et 2) dans le dépouillement.

#### **Méthode de la conductance étalonnée**

La bouteille d'azote est raccordée au bras de mesure via la vanne à pointeau selon la figure 1.13.

#### Manipulations

1. Evacuer le tuyau des restes d'air. Pour ce faire, employer le bypass : fermer les vannes D et E, pomper avec la pompe préliminaire à travers la vanne F, ensuite refermer F, rouvrir D et E. Le pompage par le bypass évite une entrée d'air dans la pompe turbo. D'autre part, la pompe turbo nécessitant toujours un pompage préliminaire ("backing pump") pour son bon fonctionnement, on réduira au minimum la durée de la manoeuvre (maximum quelques minutes).

2. Etablir une basse pression d'azote dans la chambre,  $\sim 10^{-5}$  Torr, en jouant avec la vanne à pointeau. Noter les indications des 3 cathodes froides.
3. Répéter 2) pour une série de 3 pressions jusqu'à  $10^{-1}$  Torr environ.

Calculer la vitesse pompage  $S_t(p_1)$  de la pompe turbo d'après:

$$S_t(p_1) = C_{32} \cdot \frac{p_3 - p_2}{p_1} \quad (1.22)$$

où  $C_{32}$  est la conductance du tube entre les cathodes froides CC2 et CC3 montées sur le bras de mesure. Pour calculer  $C_{32}$ , on utilisera l'expression suivante, qui est valable pour un tube de diamètre  $d$  [cm] et de longueur  $l \gg d$ , dans tous les régimes de conduction :

$$C_{32} = C_L \cdot \bar{p} + C_M \cdot \frac{1 + 256 \cdot d \cdot \bar{p}}{1 + 316 \cdot d \cdot \bar{p}}$$

avec

$$C_L = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad : \text{conductance du tube dans le régime laminaire}$$

$$C_M = \frac{65 \cdot d^3}{\sqrt{M} \cdot l} \quad : \text{conductance du tube dans le régime moléculaire}$$

où

- r,d: rayon et diamètre intérieur du bras du mesure
- l: longueur du bras de mesure entre les points 2 et 3
- M: masse molaire du gaz considéré
- $\eta$ : viscosité de ce gaz
- $\bar{p}$ : pression moyenne dans le bras  $\bar{p} \equiv \frac{p_2 + p_3}{2}$   
(voir [2], ainsi que les pages 147 à 154 de [1])

Dimensions du bras de mesure:

$$d_{int} = 20 \text{ mm}$$

$$l = 640 \text{ mm entre les jauges 2 et 3}$$

Dans les calculs, on tiendra compte du gradient de pression non nul dans le tube fermé (voir mesures préliminaires). Ce gradient est dû au dégazage, la vitesse de pompage à la pression limite sert justement à compenser ce dernier.

#### Résultat:

- Dessiner la courbe  $S_t(p_1)$ . Comparer avec la courbe donnée par le fabricant (voir appendice).
- Dessiner la courbe  $C_{32}(\bar{p})$  calculée dans la gamme de pression  $10^{-6}$  à 1 Torr.

## Méthode des fuites étalonnées

### Manipulations

1. Vannes D, E, F, P (vanne à pointeau) et L fermées. Entre P et L, raccorder la bouteille d'azote via le schéma de branchement de la figure 1.13 avec la fuite la plus petite (la vanne M est montée sur la pompe préliminaire).
2. Fermer la vanne A, ouvrir la vanne M et évacuer les restes d'air se trouvant entre les vannes L et P. Ensuite refermer M et rouvrir A.
3. Admettre l'azote (via L et P) avec une surpression minimale indiquée par MD. Noter la valeur de la surpression.
4. Rouvrir les vannes D et E.
5. Noter les indications de la cathode froide CC1 ( $p_1$ ).
6. Répéter 1) à 5) pour les autres fuites en prenant soin de maintenir les mêmes conditions à l'entrée.

### Dépouillement

Calculer la vitesse de pompage de la pompe turbo  $S_t(p_1)$  d'après:

$$S_t(p_1) = \frac{Q}{p_1} \quad \text{où}$$

$Q$  est donnée par les valeurs ci-dessous et qui sont valables pour l'air au voisinage de 730 Torr:

| Fuites No.                  | 1                        | 2                        | 3                        | 4                        | 5                        | 6                        | 7                        | 8                        |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Taux de fuite<br>(Torr·l/s) | 1.7·<br>10 <sup>-1</sup> | 1.1·<br>10 <sup>-1</sup> | 2.0·<br>10 <sup>-2</sup> | 8.6·<br>10 <sup>-3</sup> | 7.7·<br>10 <sup>-3</sup> | 2.6·<br>10 <sup>-3</sup> | 2.3·<br>10 <sup>-3</sup> | 6.7·<br>10 <sup>-4</sup> |

### Résultat:

Dessiner les courbes  $S_t(p_1)$ , et les comparer avec la courbe obtenue selon la méthode de la conductance étalonnée.

### 1.3.5 Procédure pour l'arrêt total du système

- Fermer les vannes E et D
- Déclencher la pompe turbo
- Attendre 1h après le déclenchement de la pompe turbo, jusqu'elle s'est arrêtée complètement
- Fermer toutes les vannes et déclencher la pompe préliminaire.

# Chapitre 2

## Spectrométrie de Masse

### 2.1 Partie Théorique

#### 2.1.1 Introduction

Un Spectromètre de masse est un système permettant de déterminer les divers éléments constituant un gaz. Le spectromètre utilisé dans cette expérience est du type *Filtre de masse quadrupolaire*. Il est représenté schématiquement ci-dessous:

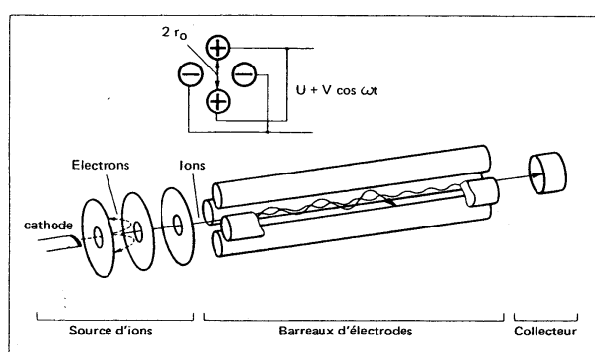


Fig. 4  
Disposition d'un analyseur quadrupolaire

FIG. 2.1 – L'analyseur quadrupolaire

Ce filtre est constitué d'une source de ions, d'un système à quatre barreaux et d'un détecteur. Le principe de fonctionnement est le suivant : la cathode constituée d'un filament émet des électrons qui vont ioniser le gaz à étudier, ces ions ainsi produits vont ensuite traverser le système à barreaux afin de parvenir sur le détecteur. Ce système à barreaux génère un champ quadru-

polaire oscillant dans le temps et modifie donc les trajectoires des ions. Comme on le verra ci-dessous, ce système jouera le rôle d'un filtre.

### 2.1.2 Le champ quadrupolaire

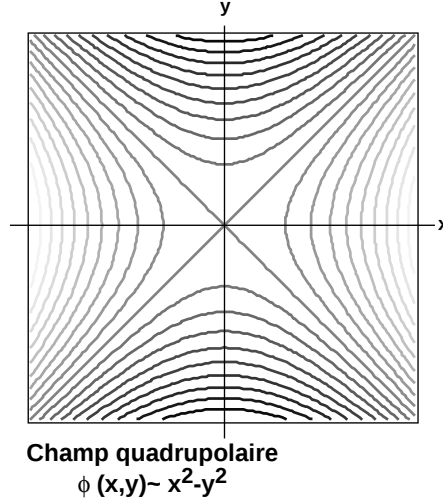


FIG. 2.2 – Un champ quadrupolaire, cf. Equation 2.5

Un champ quadrupolaire s'exprime par sa dépendance linéaire sur la position. Dans les coordonnées cartésiennes  $x, y$  et  $z$ , il s'écrit:

$$\vec{E} = E_0 \cdot (\lambda \cdot x + \sigma \cdot y + \gamma \cdot z) \quad (2.1)$$

où  $\lambda, \sigma$  et  $\gamma$  sont des coefficients de poids et  $E_0$  un facteur indépendant de la position et pouvant être dépendant du temps. Pour un ion se trouvant dans un champ quadrupolaire, l'étude de son déplacement est très aisée puisque sa vitesse peut être considérée indépendamment dans chaque direction. La force agissant sur le ion,  $e\vec{E}$ , augmente en fonction de son déplacement par rapport à une origine donnée. Le champ  $\vec{E}$  doit satisfaire l'équation de Laplace (par hypothèse, on considère que l'espace entre les électrodes est exempt de charge):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad \longrightarrow \quad \lambda + \sigma + \gamma = 0 \quad (2.2)$$

Les choix  $\lambda = -\sigma$ ,  $\gamma = 0$  et  $\lambda = \sigma$ ,  $\gamma = -2\sigma$  sont les contraintes les plus simples à imposer sur ces coefficients. Par intégration, on peut déterminer la forme du potentiel à appliquer sur les barreaux:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi \quad \rightarrow \quad E_x = -\frac{\partial\phi}{\partial x}, E_y = -\frac{\partial\phi}{\partial y}, E_z = -\frac{\partial\phi}{\partial z} \quad (2.3)$$

Il vient:

$$\phi = -\frac{1}{2}E_0 (\lambda \cdot x^2 + \sigma \cdot y^2 + \gamma \cdot z^2) \quad (2.4)$$

Si l'on considère le choix  $\lambda = -\sigma$  et  $\gamma = 0$ , fix par l'équation de Laplace,  $\phi$  devient:

$$\boxed{\phi = -\frac{1}{2}E_0 (x^2 - y^2)} \quad (2.5)$$

Les lignes équipotentiellles sont représentées sur la figure 2.2:

Un tel potentiel est généré par un ensemble de quatre cylindres hyperboliques selon le schéma donné à Fig.2.3:

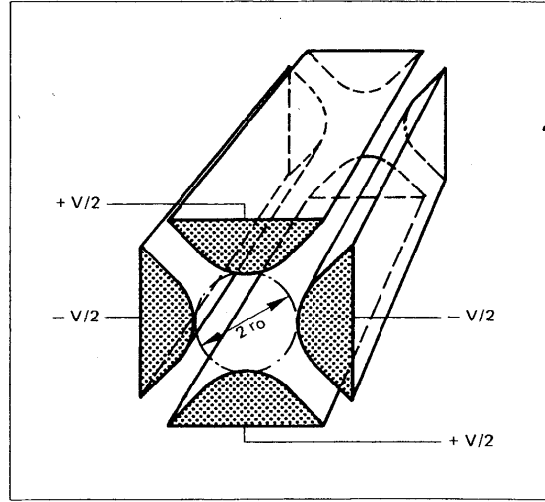


Fig. 5  
Principe du spectromètre de masse  
quadripolaire: potentiels produi-  
sant le champ

FIG. 2.3 – Les potentiels produisant un champ quadrupolaire

Si la distance minimale entre deux cylindres de charges opposées est  $2r_0$ , le potentiel entre deux cylindres opposés est  $\phi_0$ .

$$\phi = -\frac{1}{2}E_0 (x^2 - y^2) = \frac{\phi_0}{2 \cdot r_0^2} (x^2 - y^2), \quad \text{puisque } \lambda = -\frac{1}{r_0^2} \quad (2.6)$$

Pratiquement, les spectromètres sont construits avec des électrodes cylindriques, ce qui conduit à certaines limites (voir littérature à ce sujet).

### 2.1.3 Le potentiel appliqué

Les équations du mouvement des ions sont données par:

$$m \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = e \cdot \vec{E} \quad (2.7)$$

il vient:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{e}{m} \cdot \frac{\phi_0}{r_0^2} \cdot x = 0 \quad (2.8)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{e}{m} \cdot \frac{\phi_0}{r_0^2} \cdot y = 0 \quad (2.9)$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (2.10)$$

Les ions sont injectés à l'intérieur du filtre de masse via une certaine vitesse dans la direction  $z$ . Les équations 2.8 et 2.9 donnent les mouvements dans les plans  $xz$  et  $yz$ .

Si  $\phi_0$  est constant, le déplacement des ions dans le plan  $xz$  sera harmonique (donc un déplacement stable). Par contre, si  $\phi_0$  est constant dans le plan  $yz$ , la trajectoire des ions sera divergente et les ions seront perdus.

Si maintenant,  $\phi_0$  est une fonction périodique dans le temps, les trajectoires des ions dans les deux plans veulent être alternativement déviées vers le centre et on peut envisager une stabilité du mouvement dans les deux plans, à condition toutefois, que la périodicité soit assez courte et que l'ion soit suffisamment lourd pour qu'il ne puisse pas s'échapper du système lors de la demi-période défocalisante du cycle.

Finalement, on considère  $\phi_0$  comme combinaison d'une composante continue et d'une composante périodique. Les ions légers pourront suivre la composante périodique. Pour la direction  $x$ , ils tendent à suivre des trajectoires instables toutes les fois que la composante périodique est plus grande que la composante continue, et oscillent toujours avec une augmentation d'amplitude. La direction  $x$  et par conséquent équivalente à un filtre de masse "passe-haut", seules les masses élevées seront transmises vers l'autre côté du quadripôle sans frapper les électrodes dans la direction  $x$ . En même temps, dans la direction  $y$ , les ions lourds veulent suivre des trajectoires instables à cause de l'effet défocalisant de la composante continue et les ions légers veulent suivre des trajectoires stabilisées par la composante alternative. Ainsi, on peut décrire la direction  $y$  comme un filtre de masse "passe-bas". Les deux directions ensemble donne naissance à un filtre de masse avec une certaine bande passante.

La forme du potentiel  $\phi_0$  usuellement choisie est  $(U - V \cdot \cos \omega t)$ .

### 2.1.4 Les équations du mouvement

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{m \cdot r_0^2} \cdot (U - V \cdot \cos \omega t) \cdot x = 0 \quad (2.11)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{e}{m \cdot r_0^2} \cdot (U - V \cdot \cos \omega t) \cdot y = 0 \quad (2.12)$$

En définissant:

$$a_u \equiv a_x = -a_y = \frac{4eU}{m\omega^2 \cdot r_0^2} \quad (2.13)$$

$$q_i \equiv q_x = -q_y = \frac{2eV}{m\omega^2 \cdot r_0^2} \quad (2.14)$$

et avec  $\xi = \frac{1}{2} \cdot \omega t$ , les deux équations deviennent (pour  $u$  soit  $x$ , soit  $y$ ):

$$\boxed{\frac{d^2u}{d\xi^2} + [a_u - 2 \cdot q_u \cdot \cos(2\xi)] \cdot u = 0} \quad (2.15)$$

Cette dernière équation s'appelle **l'équation de Mathieu (sous forme canonique)**.

Une compréhension approfondie des instruments quadrupolaires nécessite certaines connaissances au sujet de l'équation de Mathieu. Pour plus de détails, voir Réf[3].

## 2.2 Partie expérimentale

### 2.2.1 Dispositif de mesure

Voir Fig. 1.13!

### 2.2.2 Manipulations

On déterminera la concentration des principaux composants de l'air ambiant à partir des spectres de masse.

#### Ordre de manipulation

1. L'enceinte de mesure est raccordée à une pompe turbo assistée d'une pompe préliminaire (voir Fig.1.13), l'air à analyser pouvant pénétrer

par une vanne à pointeau (il faut l'utiliser celle de la partie **VIDE**!)  
Enclencher simultanément les deux pompes pour obtenir un vide suffisant ( $< 10^{-3}$  Torr) permettant d'enclencher le spectromètre de masse

2. Prendre un premier spectre de masse pour évaluer le degré de contamination d'eau présente dans l'enceinte (vanne fermé). Dans le cas où cette contamination est importante, suite à une mise à l'air du système par exemple, on procédera à l'étuvage de l'enceinte à l'aide d'un corps de chauffe pendant quelques heures environ à une température voisine de  $120^{\circ}\text{C}$
3. Prendre un spectre de gaz résiduels de l'enceinte avant d'introduire de l'air. Choisir une échelle appropriée pour l'enregistrement graphique des spectres et conserver l'étalonnage en *amu* constant durant toutes les mesures. Noter la pression totale à côté de chaque spectre.
4. Etablir une pression  $< 10^{-4}$  Torr dans l'enceinte et enregistrer le spectre de l'air. Refermer ensuite la vanne à pointeau

#### Dépouillement et résultats:

- Identifier les gaz présents à l'aide des tables de fractions données dans les fiches techniques.
- Calculer les pressions partielles de ces gaz en utilisant la table des sensibilités relaxives du spectromètre fournie par le fabricant. Comparer vos résultats avec la composition standard connue de l'air.
- Mesurer le pouvoir de résolution du spectromètre pour plusieurs masses et comparer aux valeurs du fabricant.

# Bibliographie

- [1] J. Yarwood, *High Vacuum Technique*, Chapman and Hill, 1967. (**Bib IPH Pg 32**)
- [2] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Vieweg, 1987.
- [3] P. H. Dawson, *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier, 1976.