

## Il vuoto

Genericamente si parla di vuoto in situazioni in cui la pressione è inferiore a quella atmosferica. Nell'ambito delle spettroscopie di raggi X il vuoto è necessario se si vogliono misurare elettroni, in quanto il loro libero cammino medio nell'atmosfera è così piccolo da impedire di far loro raggiungere il detector. Il vuoto è anche necessario se voglio controllare lo stato della superficie del sistema che sto studiando. In condizioni atmosferiche, la superficie viene coperta da contaminazioni in un tempo piccolissimo (milionesimi di secondo....).



A seconda del range di pressione  $P$  in cui si opera si parla di:

Basso Vuoto  $10^{-3} \text{ mbar} \lesssim P < 1 \text{ bar}$

Alto Vuoto  $10^{-8} \text{ mbar} \lesssim P < 10^{-3} \text{ mbar}$

Ultra-Alto Vuoto  
(UHV)  $10^{-12} \text{ mbar} \lesssim P < 10^{-8} \text{ mbar}$

extreme UHV  $P < 10^{-12} \text{ mbar}$

Se ho del gas ideale in un volume  $V = 1 \text{ m}^3$  :

$$P = 1 \text{ atm}, T = 300 \text{ K}$$

$$PV = nRT$$

$$V = 1 \text{ m}^3 \rightarrow$$

$$n = \frac{P}{RT} \approx \frac{10^5}{8 \cdot 300} \approx 50$$

$$\text{Ho } N = N_A \cdot n = 3 \cdot 10^{25} \text{ molecole / m}^3$$

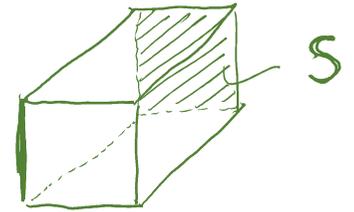
Se  $P \approx 10^{-12} \text{ mbar}$  il conto di prima dà

$$N = 3 \cdot 10^{10} \text{ mol / m}^3$$

..... non così vuoto, ma quel che ci basta ....

## LEGGE di HERTZ - KNUDSEN

Se considero un volume racchiuso da un parallelepipedo, contenente un gas ideale nello stato  $(P, V, T)$ , e calcolo il numero di molecole di gas che colpiscono la parete  $S$  nell'unità di tempo, trovo



$$N = Z_w \cdot S$$

con

$$Z_w = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

Legge di Hertz - Knudsen

Se  $P = 10^{-6}$  mbar e  $T = T_{\text{ambiente}}$ ,

$$Z_w \approx 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

ovvero  $10^{14}$  molecole colpiscono un'area di  $1 \text{ cm}^2$  in  $1 \text{ s}$ .

Una superficie ha  $\approx 5 \cdot 10^{15}$  atomi/ $\text{cm}^2$

$\Rightarrow$  in  $1$  secondo, ho più o meno coperto la superficie.....

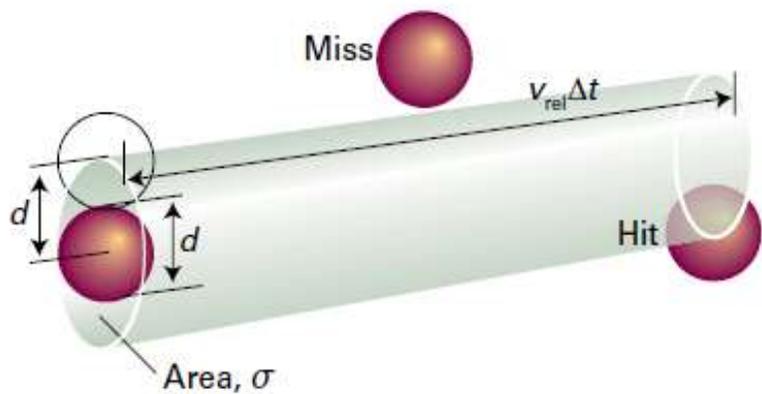
Si definisce il Langmuir (L) l'esposizione per  $1 \text{ s}$  a  $10^{-6}$  Torr

Il libero cammino medio che una molecola di un gas ideale si può dimostrare essere:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma p} \quad \text{con } \sigma = \pi d^2$$

Utilizzando la relazione  $pV = nRT$ :

$$\lambda = \frac{k}{\sqrt{2} \sigma} \frac{V}{nR} = \frac{k}{\sqrt{2} \sigma} \frac{N_A}{N} \frac{V}{R} = \frac{1}{\sigma \mathcal{N}} \quad \text{con } \mathcal{N} = \frac{N}{V} \text{ densità di molecole}$$



Il libero cammino medio dipende quindi dalle densità di molecole e da  $\sigma$ , che è l'area di "ingombro" delle singole molecole.

$n$ ,  $\lambda$ , and  $J$  at various  $p$  for  $N_2$  at 295 K

| $p$ mbar         | $n$ ( $m^{-3}$ )     | $\lambda$             | $J$ ( $cm^{-2} s^{-1}$ ) |
|------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------|
| $10^3 = 1$ atm   | $2.5 \times 10^{25}$ | 64 nm                 | $2.9 \times 10^{23}$     |
| 1                | $2.5 \times 10^{22}$ | 64 $\mu m = 0.064$ mm | $2.9 \times 10^{20}$     |
| $10^{-3}$        | $2.5 \times 10^{19}$ | 64 mm                 | $2.9 \times 10^{17}$     |
| $10^{-6}$ , HV   | $2.5 \times 10^{16}$ | 64 m                  | $2.9 \times 10^{14}$     |
| $10^{-10}$ , UHV | $2.5 \times 10^{12}$ | 640 km                | $2.9 \times 10^{10}$     |

$e^- Z_w$

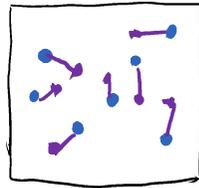
Il numero di Knudsen

Il numero di Knudsen  $K_n$  è definito come

$$K_n = \frac{\lambda}{D}$$

con  $\lambda$  libero cammino medio e  $D$  lunghezza che identifica le dimensioni del volume che racchiude il gas.

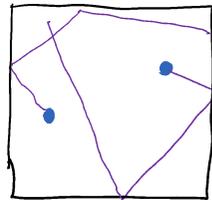
$K_n \ll 1$  regime continuo



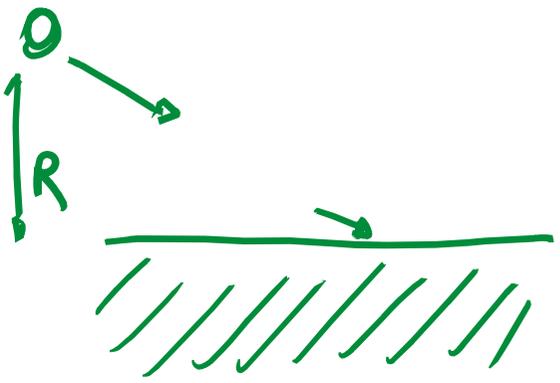
dominano gli urti tra molecole.

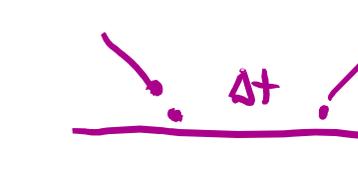
È il caso del gas in condizioni atmosferiche.

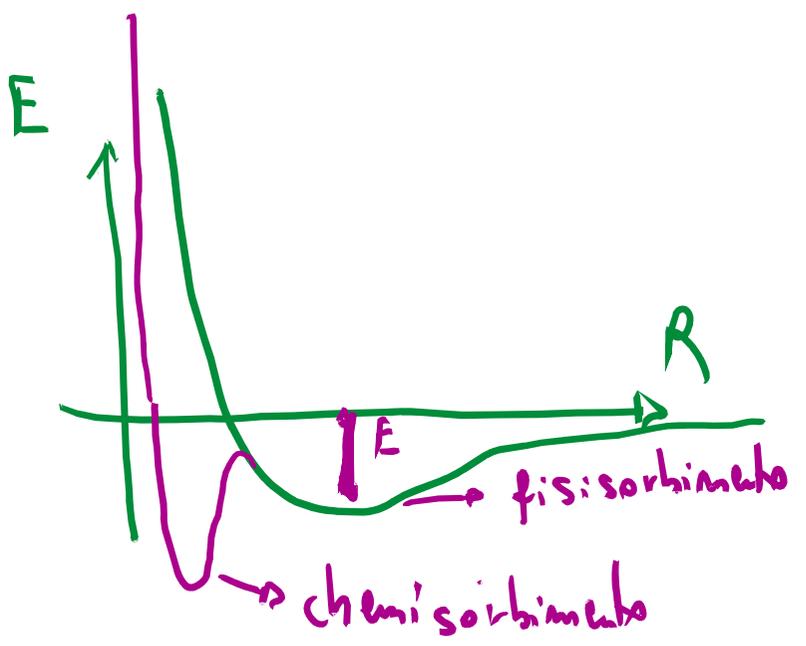
$K_n \gg 1$  regime molecolare



dominano gli urti con le pareti delle camere.



- ① → urto elastico 
- ② → urto anelastico 
- ③ → adsorbite / desorbite 

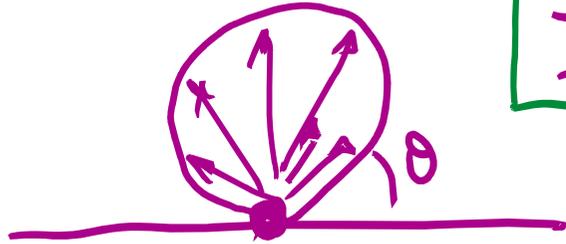


fisisorbimento  $E \approx 10-60 \text{ kJ/mol}$   
 quimisorbimento  $E \approx 80-100 \text{ kJ/mol}$

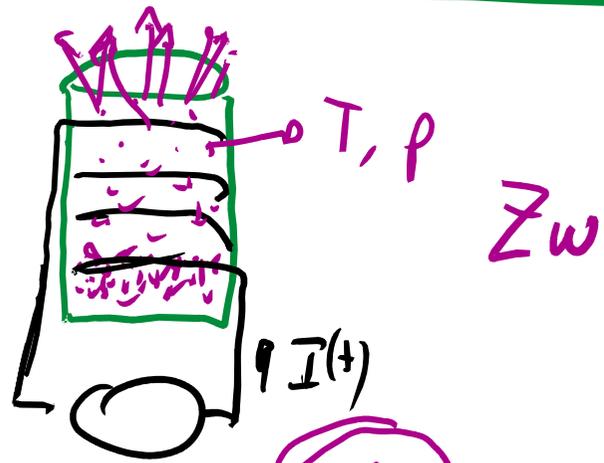
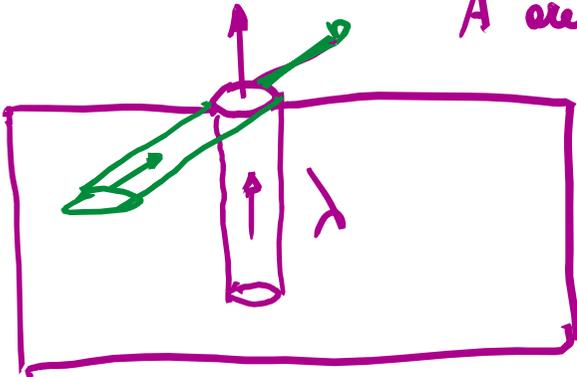
3

# LEGGE del COSENO di KNUDSEN

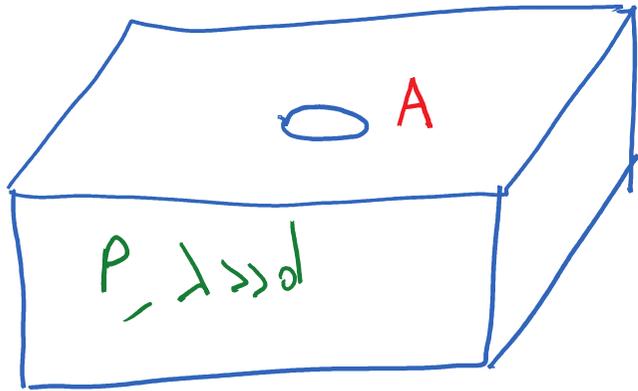
$$I(\theta) = I_0 \cos^2 \theta$$



A area del foro  
 $\lambda \gg A$



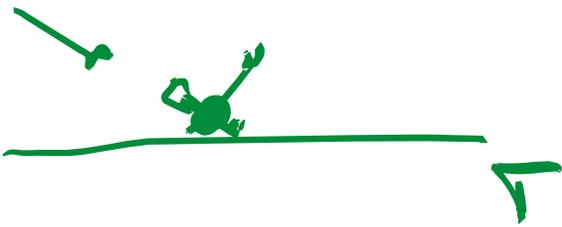
EVAPORATORE  
di  
KNUDSEN



La legge del coseno di Knudsen ci dice anche  
che le molecole che incidono su A hanno  
distribuzione  $I(\theta) \propto \cos \theta$ .

Se tutto A, siccome il sistema è all'equilibrio, il

flusso di molecole scattate da A deve avere la stessa forma -



Tempo di adsorbimento :

quanto a lungo le molecole  
vive sulla superficie?

Modello "semplice"

frequenza di vibrazione

$$hf \approx kT$$

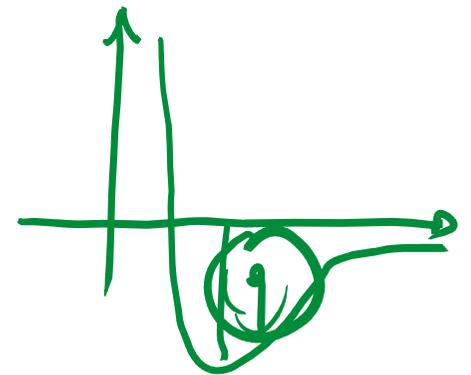
$$f = 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

eq. di Frenkel

$$\sigma = f e^{-\frac{E}{kT}}$$

Se ho  $N$  molecole  $\rightarrow N \cdot \sigma$  molecole si staccano ogni secondo



$p(t)$  probabilità che al tempo  $t$  la particella sia ancora adsorbita

$$p(t+dt) = p(t) \cdot [1 - \sigma dt]$$

$$\frac{p(t+dt) - p(t)}{dt} = -\sigma \cdot p(t) \quad \Rightarrow$$

$$\frac{d p(t)}{dt} = -\sigma p(t)$$

soluzione

$$p(t) = e^{-\sigma t}$$

tempo di vite medio :  $\tau_a = \frac{1}{\sigma} \approx 10^{-13} e^{\frac{q \phi_s}{kT}}$

FISI SOABIM ENTO

(15 kJ/mole)

$$T = 300 \text{ K} \Rightarrow \tau_e \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

$$T = 77 \text{ K} \Rightarrow \tau_e \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

9 eols

$\tau_e$

15 kJ/mole

$\approx 10^{-11} \text{ s}$

90 kJ/mole

$\approx 15 \text{ minuti}$

150 kJ/mole

$\approx 20000 \text{ anni}$

## CURIOSITÀ

Così la tecnica di Thermal Desorption Spectroscopy si studia il desorbimento della superficie dei campioni per ricavare i

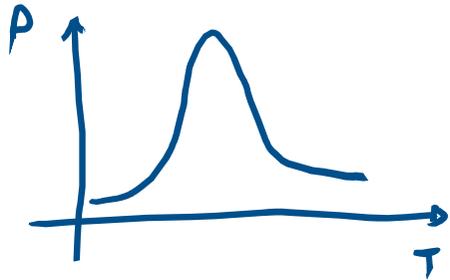
valori di  $f = \frac{1}{\tau} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$

e

9 ads

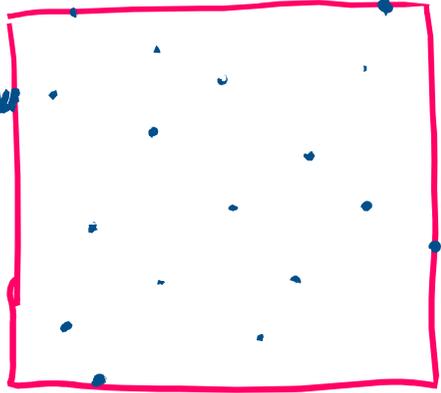
Se scaldo un campione su cui ho cresciuto il film, osservo un picco di pressione

in camera



Dalla forma e dalla posizione del picco posso ricavare info sul meccanismo di desorbimento

CAMERA  
SPERIMENTALE



Avrò un certo numero di molecole che ogni secondo si attaccano alle pareti:

$$\frac{dn_a}{dt} = Z_w \cdot S$$

→ questo è per unità di superficie

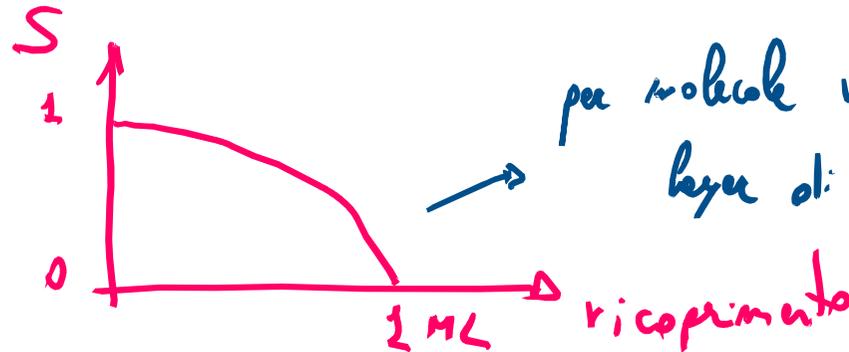
# di Knudsen

coefficiente di sticking

Il coefficiente di sticking dipende da:

- interazione molecola-superficie
- ricoprimento della superficie

varia tra 0 e 1  
 $0 \leq S \leq 1$



per molecole volatili, si forma solo 1 layer di contatto.  $S=0$  per il 2° layer

$$\frac{dn_a}{dt} = S(\theta) \cdot Z_w \rightarrow \text{particelle che adsorbono / +}$$

$$\frac{dn_{des}}{dt} = n_a \cdot \delta \rightarrow \text{sono le particelle che desorbono}$$

Avrò una situazione di equilibrio quando le due quantità si equivalgono:

All'equilibrio  $\rightarrow$   $n_{eq} : \underline{n_{eq} \delta = S(\theta) Z_w}$

$$n_{eq} = \frac{S(\theta) Z_w}{\delta}$$

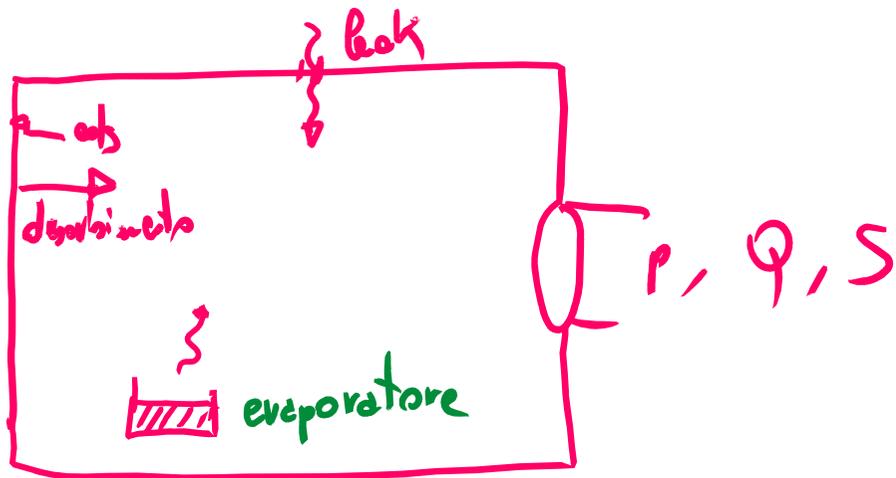
che mi dice, come intuibile, che se diminuisco la pressione  $P$ , e quindi  $Z_w$ , ho meno molecole che mi vengono desorbite dalle pareti.

Si definisce portata di una sorgente o di un "pozzo" di molecole

$$Q = p \frac{dV}{dt} \Big| = p \frac{d}{dt} \left( \frac{nRT}{p} \right) = RT \frac{dn}{dt}$$

La portata mi indica quante moli di molecole la sorgente/pozzo è in grado di immettere/estrarre nelle/alle camere

Nel caso il pozzo sia una pompa, si definisce la velocità di pompaggio  $S = \frac{dV}{dt}$ , tale che  $Q = p \cdot S$



Considero una camera con diverse sorgenti (un buco (leak), un evaporatore, le pareti stesse della camera) e una pompa di velocità  $S$ .

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{pV}{RT} \right)$$

$$\Rightarrow RT \frac{dn}{dt} = V \frac{dp}{dt} + \cancel{p \frac{dV}{dt}}$$

dalla definizione di  $Q$ :  $Q \cdot dt$

$$Q dt = \left( Q_{\text{leak}} + Q_{\frac{ds}{dt}} + Q_{\text{sorgente}} \right) dt - S p dt = V dp$$

all'equilibrio  $dp = 0$

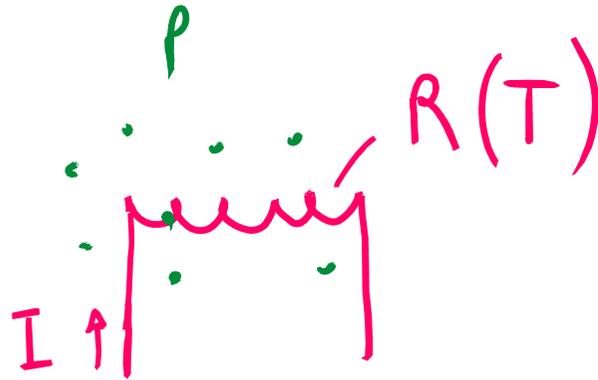
$\rightarrow$

$$P_f = \frac{Q_{\text{TOT}}}{S}$$

$\rightarrow$  Se so stimare  $Q_{\text{TOT}}$ , posso scegliere la pompa adatta ad avere  $p = p_f \dots$

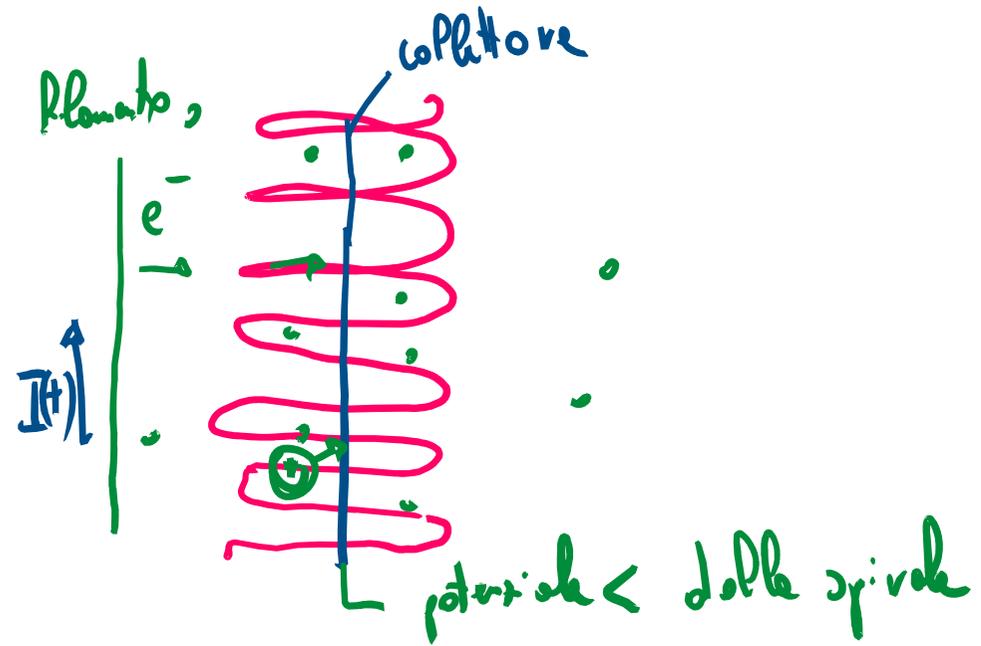
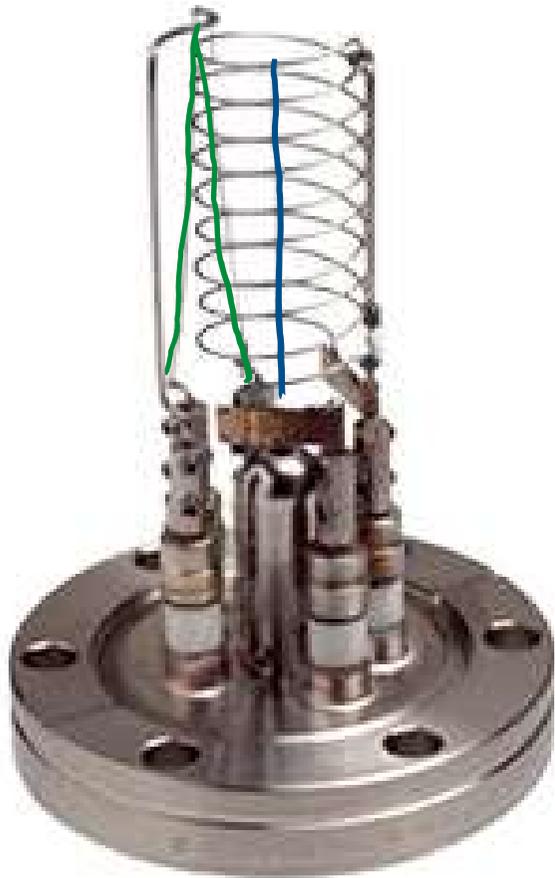
# Misure pressione

## Sensore Pirani



→ applicabile  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} < p < 1000 \text{ mbar}$

Bayard-Alpert gauge



$$10^{-11} \text{ mbar} < p < 10^{-9} \text{ mbar}$$

Pompe GETTER

• dito freddo

• pompe a sublimazione  
(es. di Titanio)

mm-Ti

• NEG (not evaporable getter)  
(Saes - getter)

Leghe metalliche (Ti, V, Fe, Al)

