

Il vuoto

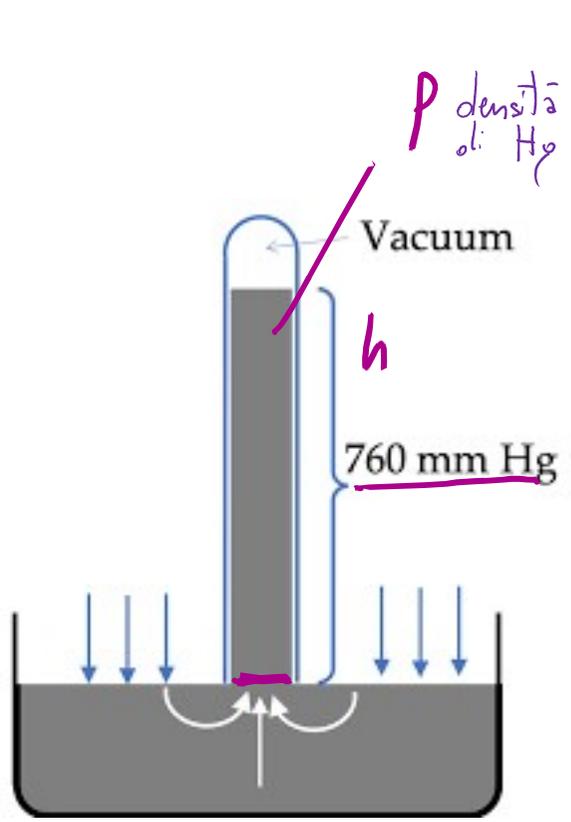
Genericamente si parla di vuoto in situazioni in cui la pressione è inferiore a quella atmosferica. Nell'ambito delle spettroscopie di raggi X il vuoto è necessario se si vogliono misurare elettroni, in quanto il loro libero cammino medio nell'atmosfera è così piccolo da impedire di far loro raggiungere 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....).

Nel Sistema Internazionale la pressione si misura in Pa (Pascal). $1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ m}^2}$

Torricelli, 1608-1647



Nell'esperimento di Torricelli, una colonna di 760 mm di mercurio equivale la pressione atmosferica



$$P_{atm} = \rho g h$$

$\rho = 9.81 \text{ m/s}^2$
 $\rho = 13590 \text{ Kg/m}^3$

$$= 101325 \text{ Pa}$$

Si introducono:

$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg}$
 $760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$
 $1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$
 $\quad \quad \quad = 0.75 \text{ Torr}$

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

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

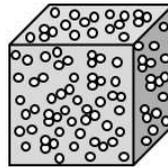
Alto Vuoto $10^{-8} \text{ mbar} \leq P < 10^{-3} \text{ mbar}$

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

extreme UHV

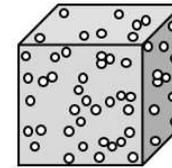
$P < 10^{-12} \text{ mbar}$

Rough Vacuum
1 atm - 10^{-3} Torr



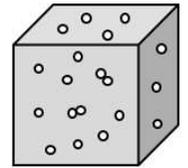
$1 \cdot 10^{-3}$ Torr
 $4 \cdot 10^{13}$ atom/cm³

High Vacuum
 10^{-3} Torr - 10^{-8} Torr



$1 \cdot 10^{-6}$ Torr
 $4 \cdot 10^{10}$ atom/cm³

Ultra High Vacuum
 10^{-8} Torr - 10^{-12} Torr



$1 \cdot 10^{-11}$ Torr
 $4 \cdot 10^5$ atom/cm³

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

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

$$PV = nRT$$

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

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

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

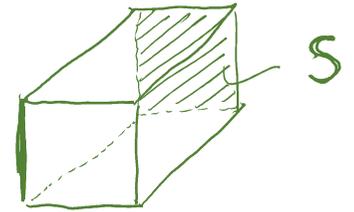
Se $P \approx 10^{-12} \text{ mbar}$ il conto di prima dà

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

..... 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 cm^2 in 1 s .

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

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

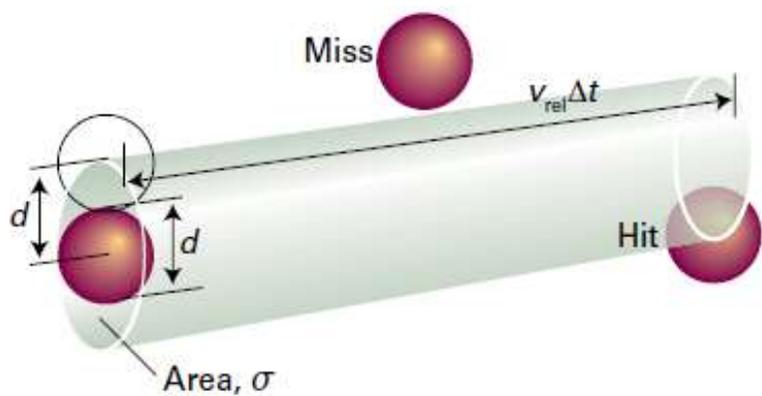
Si definisce il Langmuir (L) l'esposizione per 1 s a 10^{-6} Torr

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 σ , che è l'area di "ingombro" delle singole molecole.

n , λ , and J at various p for N_2 at 295 K

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

$e^- Z_w$

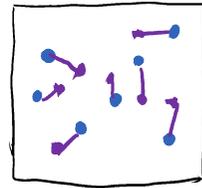
Il numero di Knudsen

Il numero di Knudsen K_n è definito come

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

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

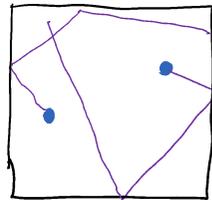
$K_n \ll 1$ regime continuo



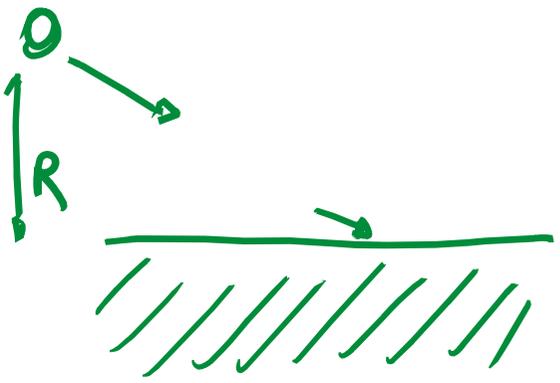
dominano gli urti tra molecole.

È il caso del gas in condizioni atmosferiche.

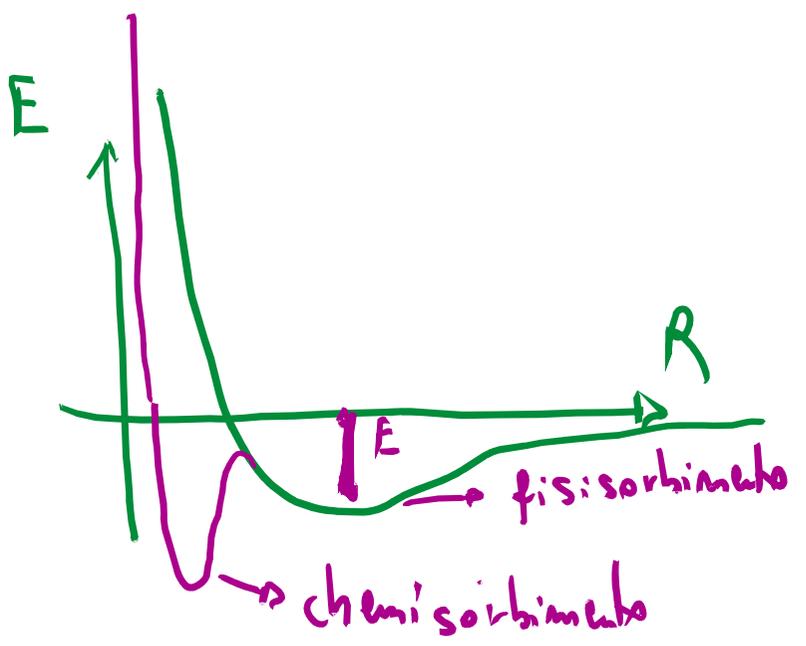
$K_n \gg 1$ regime molecolare



dominano gli urti con le pareti delle camere.



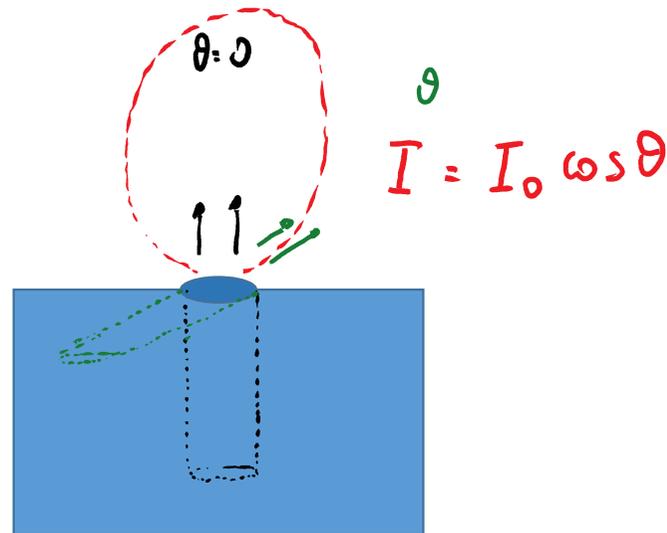
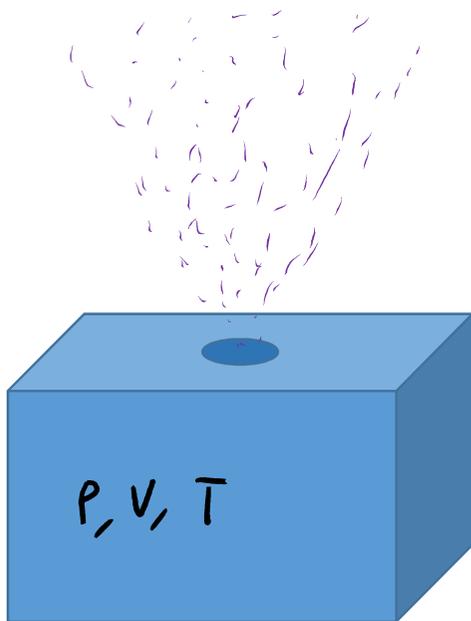
- ① → urto elastico 
- ② → urto anelastico 
- ③ → adsorbite / desorbite 



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

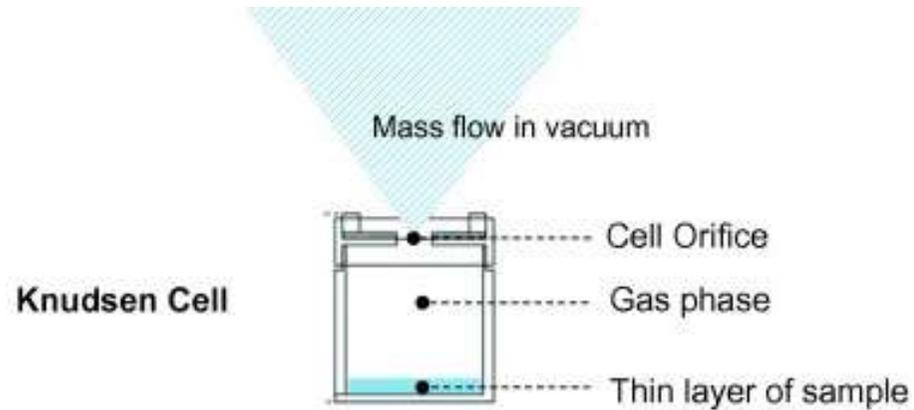
Legge del coseno di Knudsen

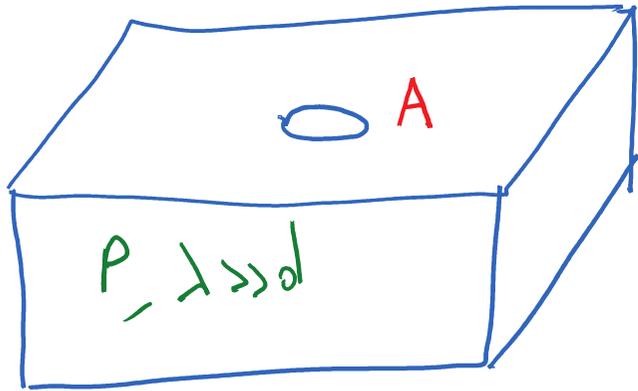
Consideriamo un volume (V) in cui è contenuto un gas (P, T) e un foro circolare di area A praticato su una delle pareti. Il flusso di molecole che usciranno dal foro sarà dato dalla legge di Knudsen. In più, semplici considerazioni geometriche ci descrivono la distribuzione angolare del flusso, che sarà massima per angolo di emissione $\theta = 0$ e scalerà con $\cos \theta$. Infatti, usciranno dal foro con un certo angolo solo le molecole con la velocità diretta in quella direzione e contenute in un volume che man mano che θ aumenta, diminuisce con $\cos \theta$



Evaporatore o cella di Knudsen

L'evaporatore di Knudsen è costituito da un crogiolo in cui viene messa la molecola in fase cristallina. Un filamento avvolto attorno ad esso permette di alzarne la temperatura facendoci passare corrente. Raggiunta la temperatura di sublimazione della molecola si avrà equilibrio tra le fasi solida e gassosa e dal foro uscirà un flusso di molecole come descritto alla slide precedente

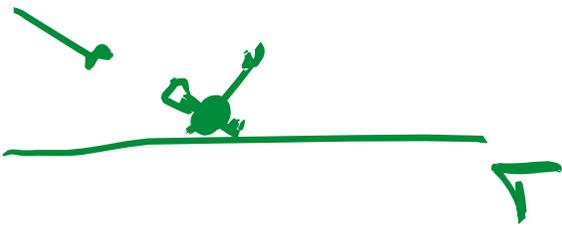




La legge del coseno di Knudsen ci dice anche
che le molecole che incidono su A hanno
distribuzione $I(\theta) \propto \cos \theta$.

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

$$hf \approx kT$$

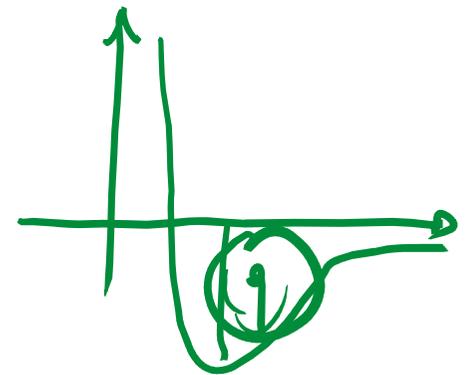
$$f = 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

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

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)

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

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

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

9 eols

τ_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

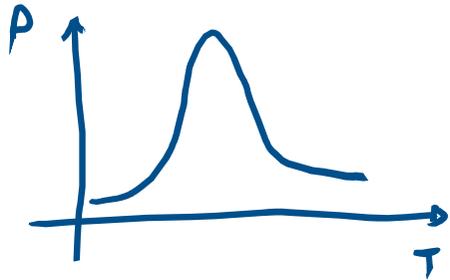
valori di $f = \frac{1}{\tau} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$

e

9 ads

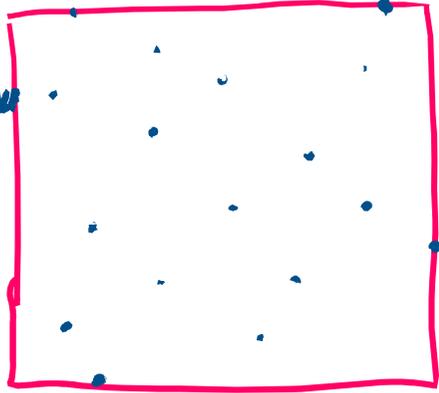
Se scaldo un campione su cui ho cresciuto il film, osservo un picco di pressione

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

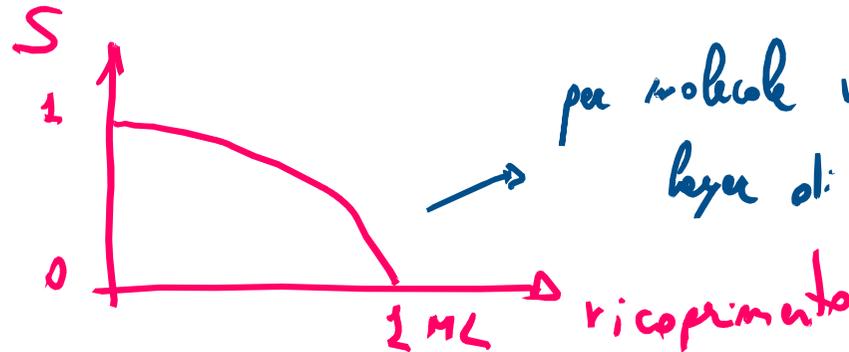
di Knudsen

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 $n_{eq} : \underline{n_{eq} \delta = s(\theta) Z_w}$

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

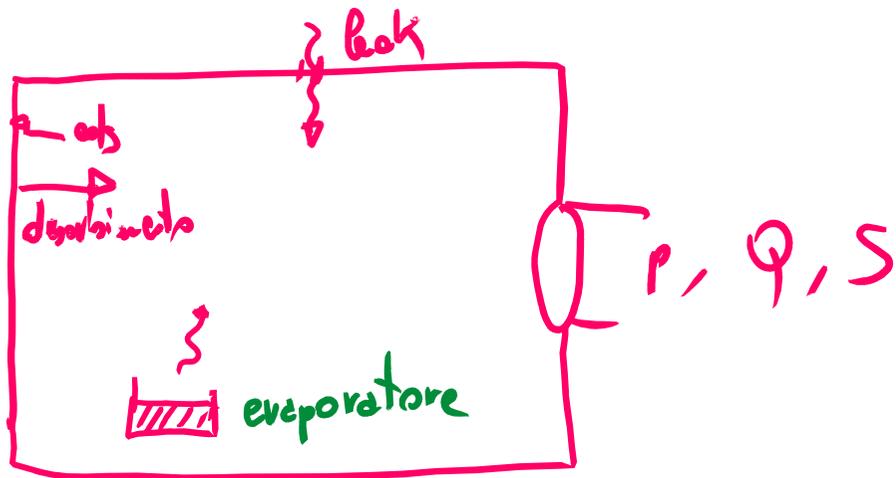
che mi dice, come intuibile, che se diminuisco la pressione P , e quindi Z_w , ho meno molecole che mi vengono desorbite dalle pareti.

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 .

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

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

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 $dp = 0$

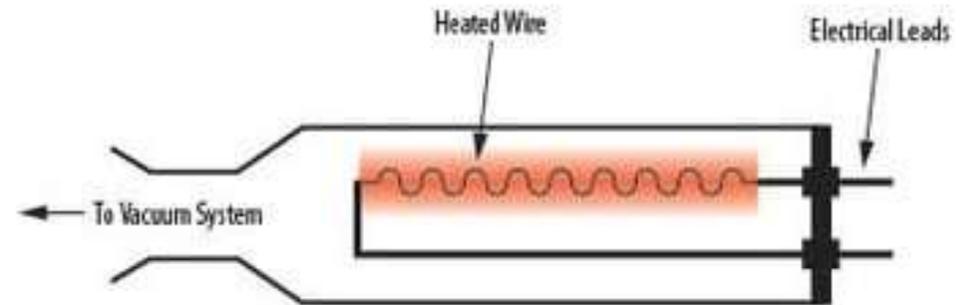
\rightarrow

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

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

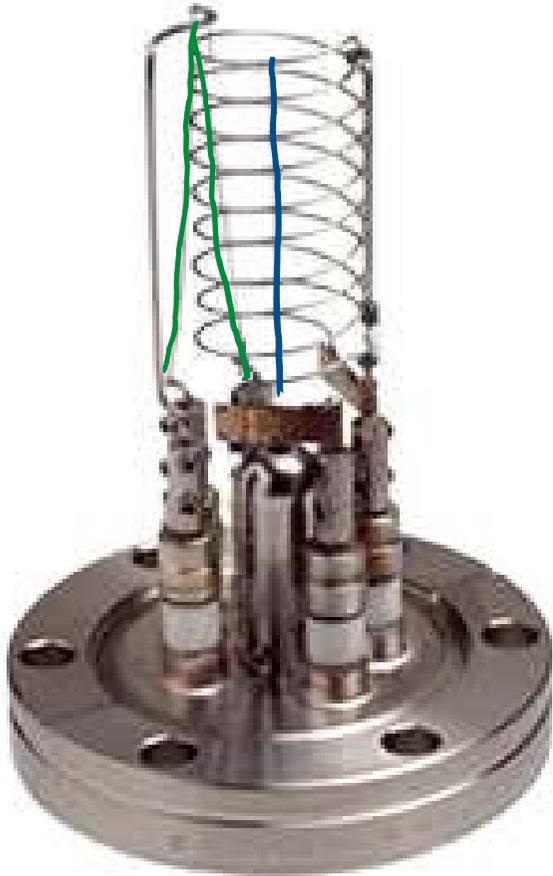
Misuratori di pressione

Misura di pressione: il sensore Pirani



Le molecole urtano il filamento acceso, ricevendo da esso energia termica. Di conseguenza la temperatura del filamento scende e la sua resistenza diminuisce. Un circuito di feedback supplisce aggiungendo/togliendo resistenza in serie. Tali aggiunte/sottrazioni saranno proporzionali al numero di urti e quindi alla pressione.

Misura di pressione: Bayard-Alpert gauge



Filamento incandescente perché percorso da corrente

Collettore tenuto a circa -30V

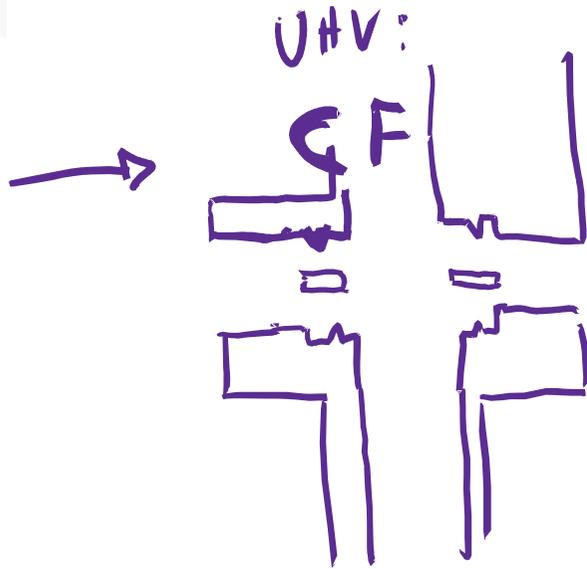
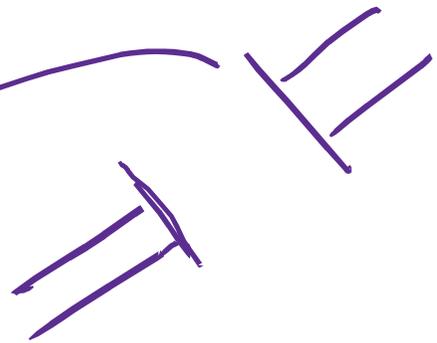
Gabbia a spirale tenuta a +200V

Elettroni sono emessi dal filamento (corrente di emissione di qualche mA) e accelerati dentro la gabbia; qui, se ionizzano molecole residue presenti in camera, gli ioni creati vengono attratti dal collettore, che vede perciò una corrente. La misura di questa corrente è proporzionale alla pressione di molecole....

Raccordi di tenuta del vuoto



• KF : $P > 10^{-8}$



• CF $P < 10^{-8}$

anello: rame, GASKET

Sistemi di pompaggio

Non esistono pompe capaci di generare UHV partendo da pressione atmosferica. Passando dal regime continuo a quello molecolare devo cambiare anche il principio di funzionamento delle pompe che utilizzo. Le pompe più utilizzate sono le rotative (in regime continuo) e le turbomolecolari in regime molecolare

Regime continuo: pompe rotative a spostamento



Regime molecolare: pompe turbomolecolari



Pompe GETTER

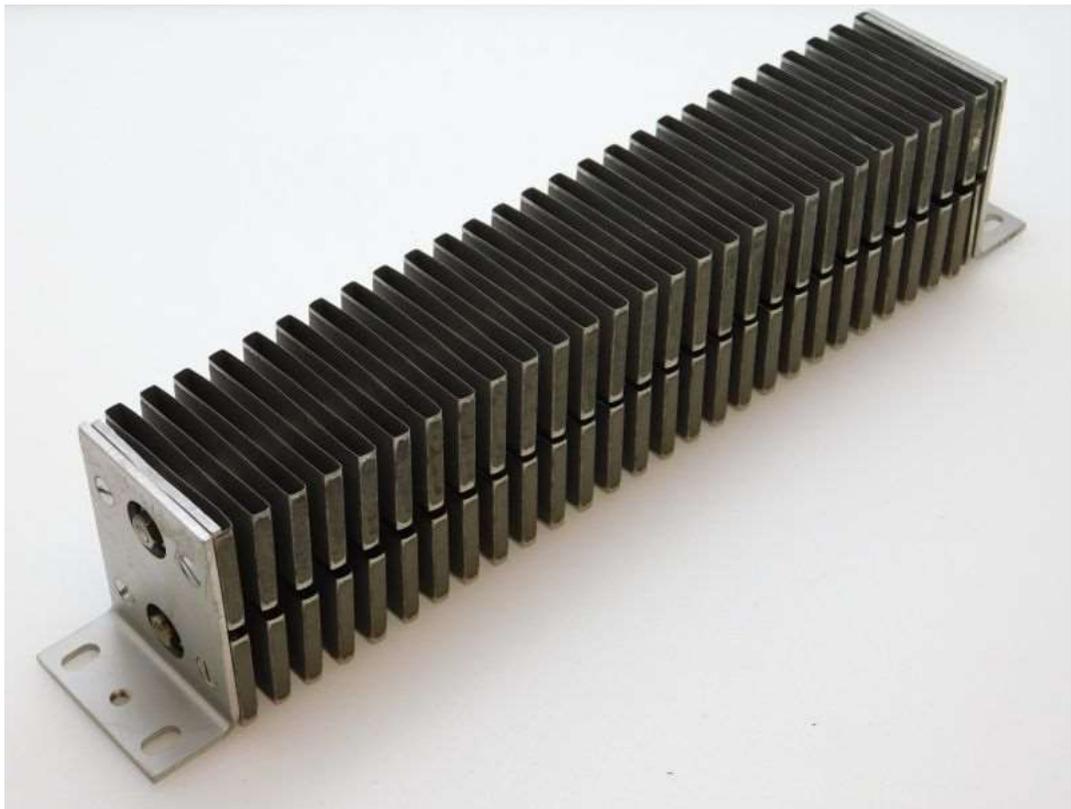
• dito freddo

• pompe a sublimazione
(es. di Titanio)

mm-Ti

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

Leghe metalliche (Ti, V, Fe, Al)



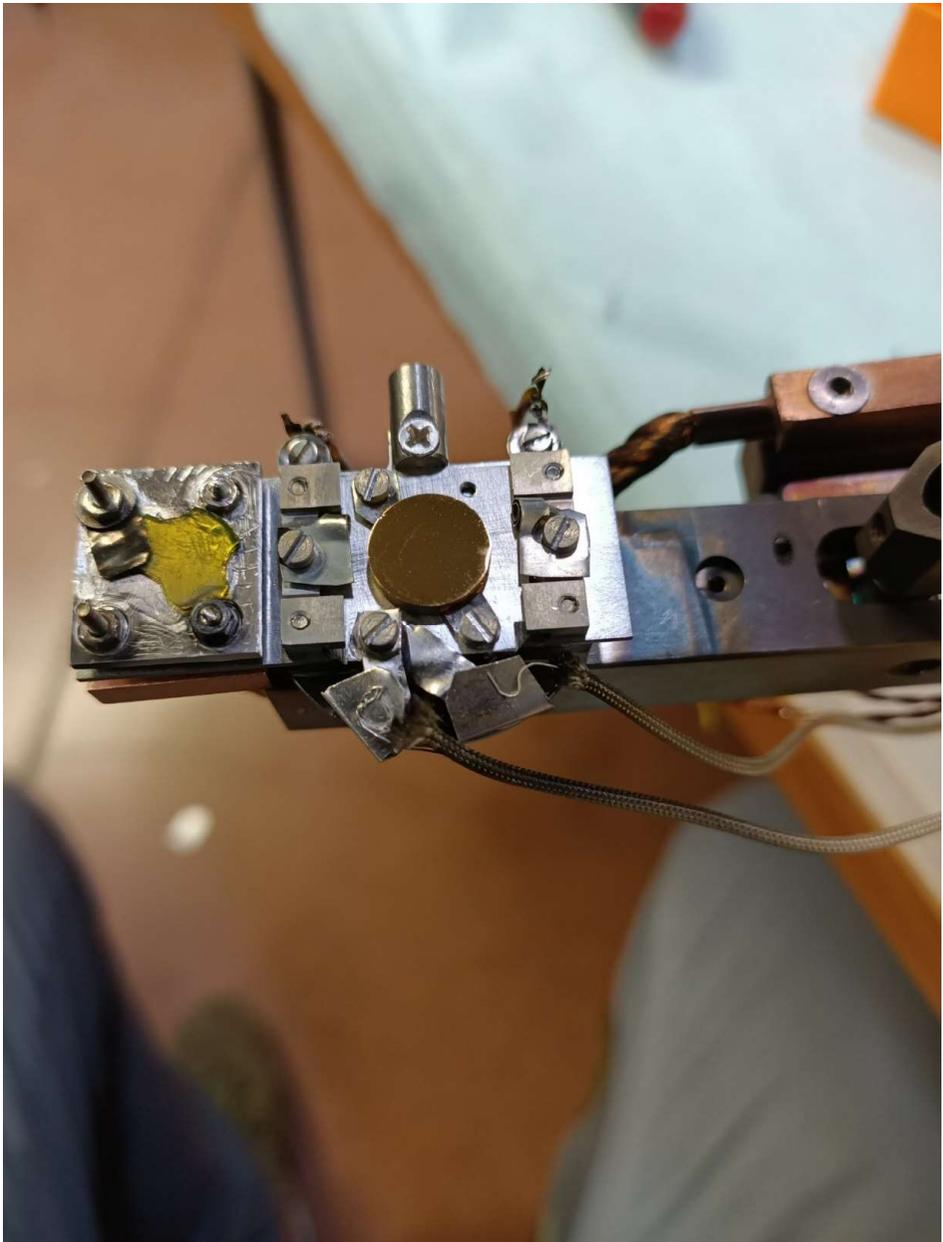
Pompa turbomolecolare

<https://www.youtube.com/watch?v=f1SErZyhMe4>

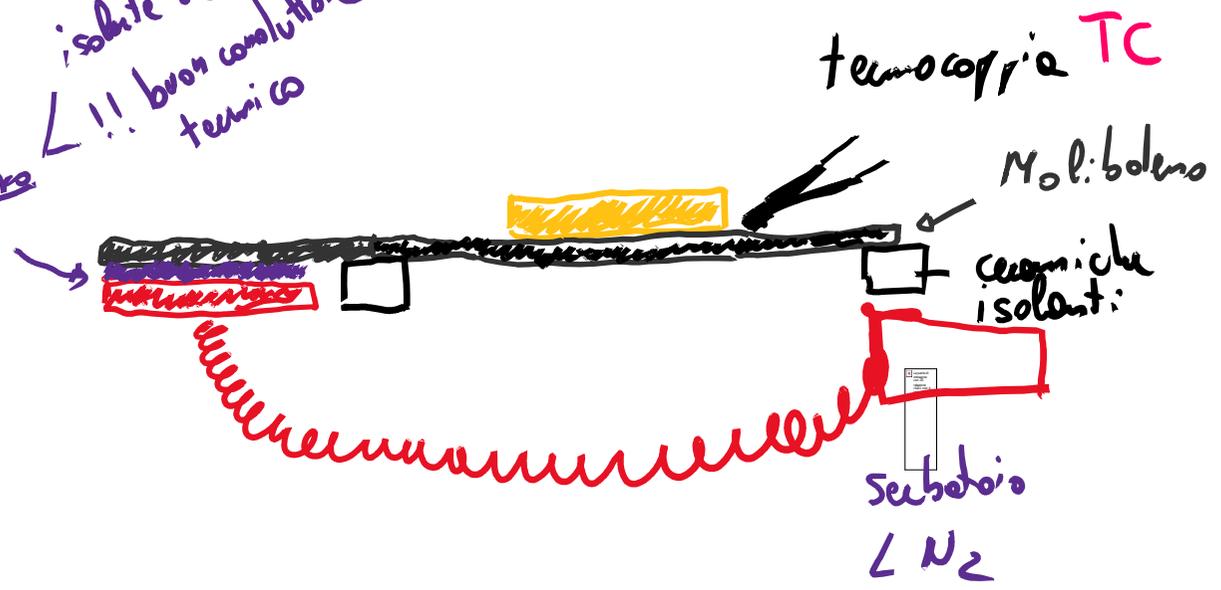
Cosa succede se si apre una valvola verso pressione atmosferica con la turbo in funzione.....



Montaggio del campione



Zaffiro
 isolate elettrico
 !! buon conduttore
 termico



1. Fotoemissione
 e^- estratti dal campione
 il campione si carica \oplus

⇒ devo sempre mettere a
 massa il campione !!

→ 1 delle terminazioni delle
 TC a massa

2. Sempre ottenere TC
 posso mettere un potenziometro
 BIAS tra campione e analizzatore