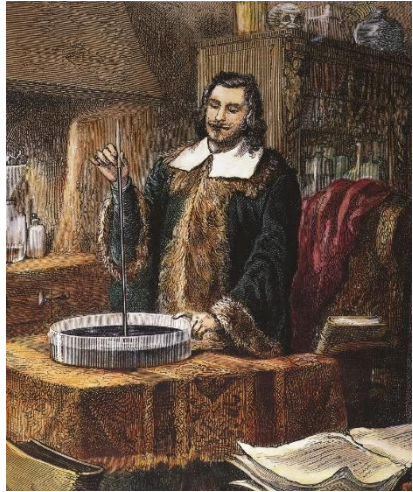


Il vuoto

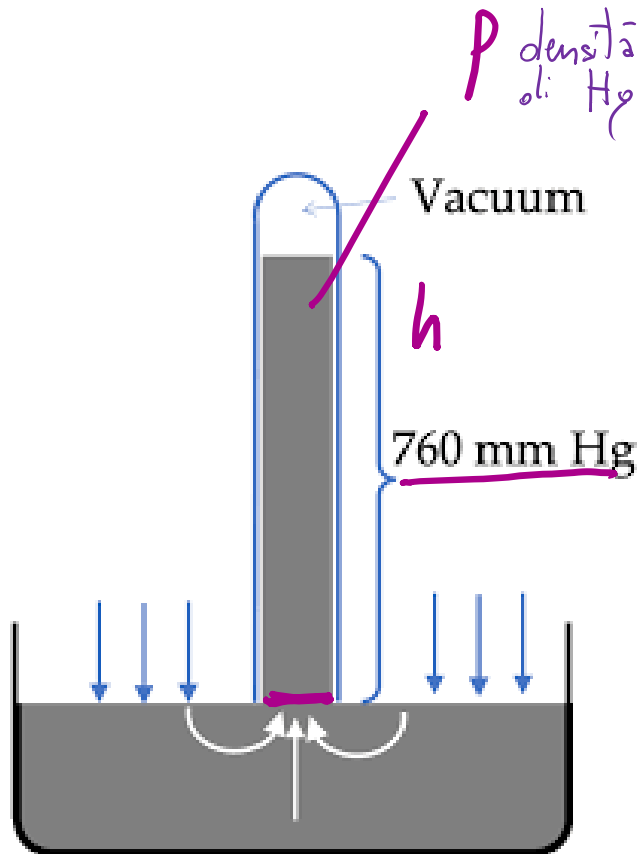
Genericamente si parla di vuoto in situazioni in cui la pressione è inferiore a quella atmosferica. Nell'ambito delle spettroscopie di raggi X il vuoto è necessario se si vogliono misurare elettroni, in quanto il loro libero cammino medio nell'atmosfera è così piccolo da impedire di far loro raggiungere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



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

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

$$g = 9.81 \text{ m/s}^2$$

$$= 101325 \text{ Pa}$$

Si introducono:

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg}$$

$$760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$$

$$= 0.75 \text{ Torr}$$

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

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

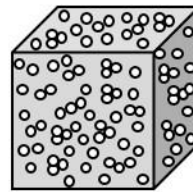
Alto Vuoto $10^{-8} \text{ mbar} \lesssim P < 10^{-3} \text{ mbar}$

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

extreme UHV

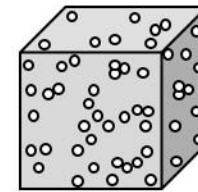
$P < 10^{-12} \text{ mbar}$

Rough Vacuum
 $1 \text{ atm} - 10^{-3} \text{ Torr}$



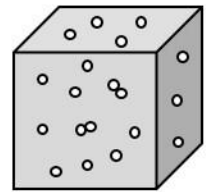
$1 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$
 $4 \cdot 10^{13} \text{ atom/cm}^3$

High Vacuum
 $10^{-3} \text{ Torr} - 10^{-8} \text{ Torr}$



$1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$
 $4 \cdot 10^{10} \text{ atom/cm}^3$

Ultra High Vacuum
 $10^{-8} \text{ Torr} - 10^{-12} \text{ Torr}$



$1 \cdot 10^{-11} \text{ Torr}$
 $4 \cdot 10^5 \text{ atom/cm}^3$

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 cont. di prima di

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

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

Legge di Hertz-Knudsen : mi dice quante molecole al secondo collidono sull'unità di area

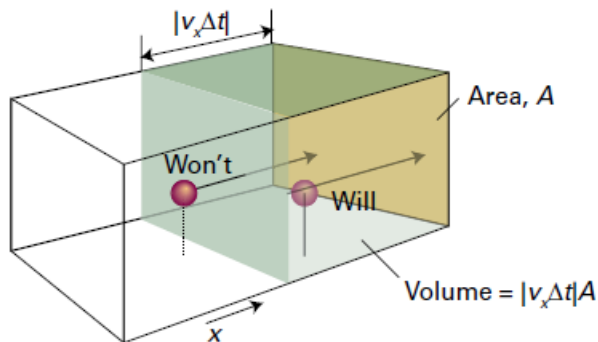


Figure 16A.3 A molecule will reach the wall on the right within an interval Δt if it is within a distance $v_x \Delta t$ of the wall and travelling to the right.

Se una molecola ha componente x della velocità pari a v_x , raggiungerà la parete A in un tempo Δt solo se si trova entro il volume $v_x \Delta t A$.

La distribuzione di Maxwell-Boltzmann mi dice la densità di molecole con v_x :

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

Se \mathcal{N} è la densità di molecole, a collidere sulla superficie saranno: $\mathcal{N} A \Delta t \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x$

Il numero di molecole che urtano l'unità di area in un secondo (flusso di collisioni) sarà: $Z_W = \mathcal{N} \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x$

$$Z_W = \mathcal{N} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{p}{kT} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{p}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$

$\mathcal{N} = p/kT$

Esempio: gas di N₂, T ambiente, p=10⁻⁶ torr

$$Z_w = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

In 1 cm² di superficie ho circa 10¹⁵ atomi

In un secondo mediamente tutti gli atomi sono colpiti da una molecola

Si definisce il Langmuir come unità di misura dell'esposizione:

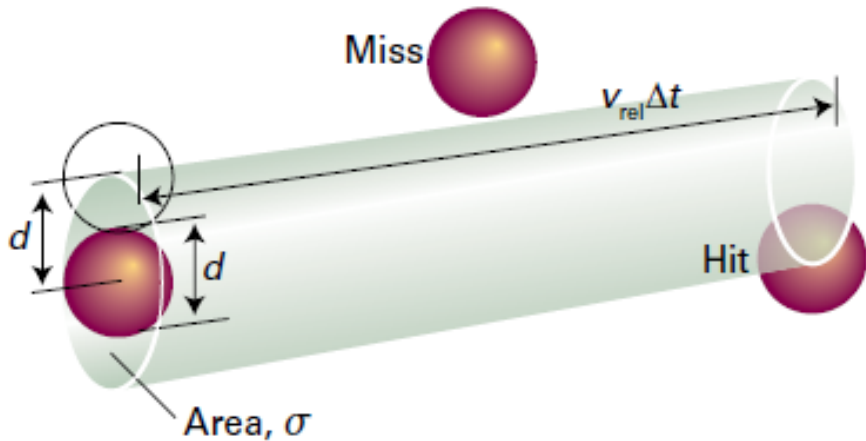
$$1\text{L} = 10^{-6} \text{ torr } 1\text{s}$$

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.

$n, \lambda,$ 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⁻ Σ_w

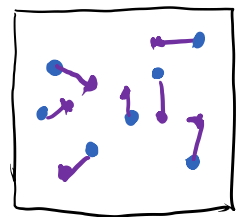
Il numero di Knudsen

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.

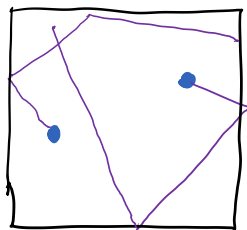
$K_n \ll 1$ regime continuo



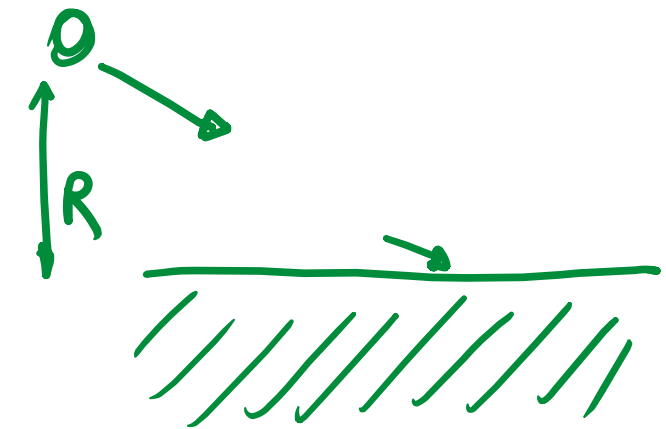
dominano gli urti tra molecole.


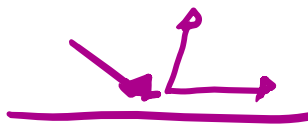

È il caso del gas in condizioni atmosferiche.

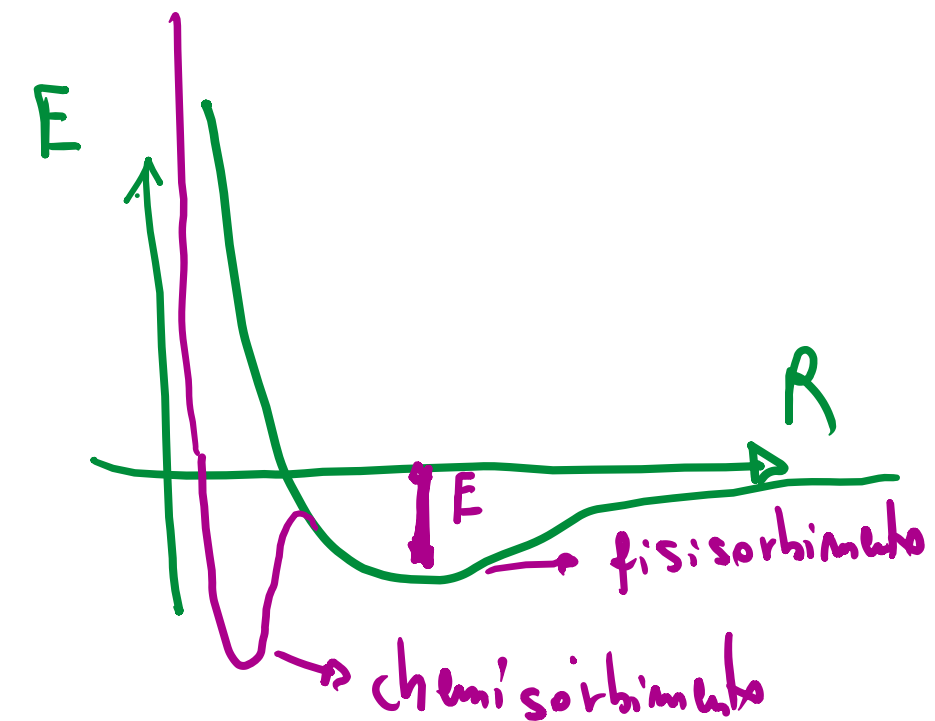
$K_n \gg 1$ regime molecolare



dominano gli urti con le pareti delle camere.



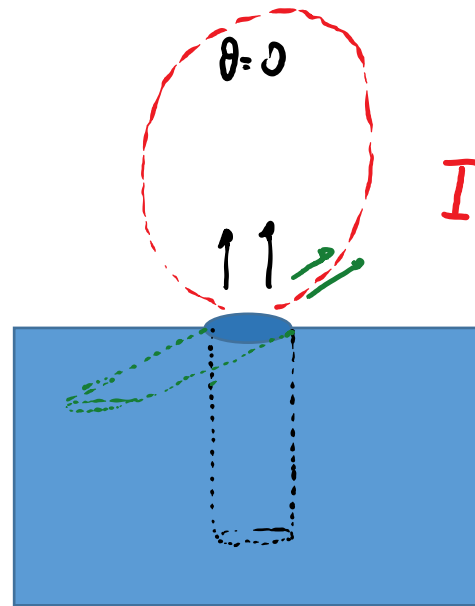
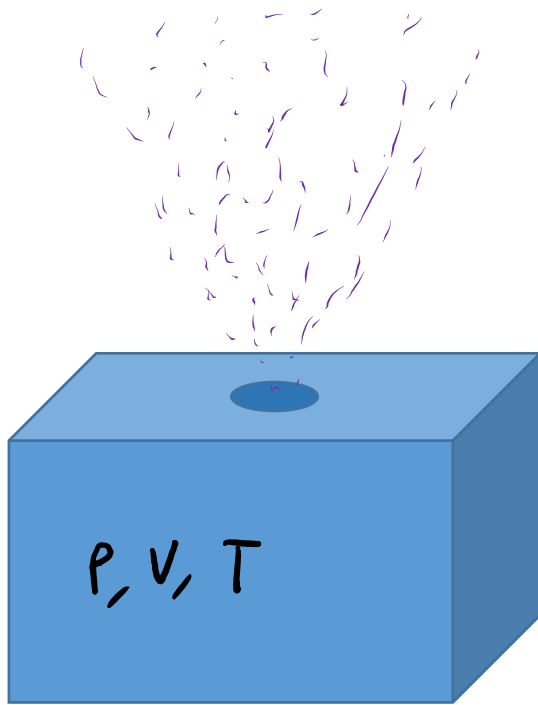
- ① → urto elastico 
- ② → urto anelastico 
- ③ → adsorbite/desorbite 



fisisorbimento $E \approx 10-60 \text{ kJ/mole}$
 chemisorbimento $E \approx 80-100 \text{ kJ/mole}$

Legge del coseno di Knudsen

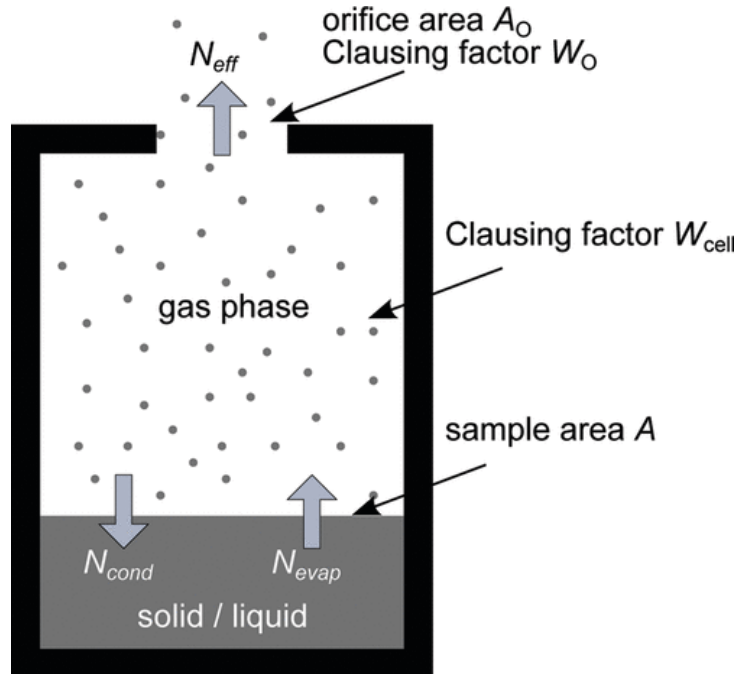
Consideriamo un volume (V) in cui è contenuto un gas (P, T) e un foro circolare di area A praticato su una delle pareti. Il flusso di molecole che usciranno dal foro sarà dato dalla legge di Knudsen. In più, semplici considerazioni geometriche ci descrivono la distribuzione angolare del flusso, che sarà 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 $\cos \theta$



$$I = I_0 \cos \theta$$

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



Il numero di molecole che escono dal crogiolo per unità di tempo sarà:

$$\frac{dn}{dx} = W \cdot Z_w$$

W è noto come il coefficient di Clausing, che tiene conto delle specificità geometriche del crogiolo.

Equazione di Frenkel per il desorbimento

Il metodo più semplice per descrivere il desorbimento fu introdotto da Frenkel. Supponiamo il caso di una molecola adsorbita su una superficie che si trovi a temperatura T . Nel suo minimo di adsorbimento della curva di potenziale, lei oscillerà perché avrà una certa energia cinetica per il fatto che la temperatura non è zero e sentirà però la forza di richiamo del potenziale di adsorbimento. Frenkel dice: stimiamo questa energia cinetica con cui la molecola cerca di scappare essere $\sim kT$.

Quantisticamente, la molecola potrà fare un salto energetico $hf = kT$.

Possiamo vedere la quantità: $f = \frac{kT}{h}$ come il numero di tentativi che la molecola fa al secondo per staccarsi dalla superficie. Risulta $f \sim 10^{13}$

Siccome la molecola deve superare la barriera energetica di desorbimento, ΔE_{des} , per desorbire, la probabilità che la molecola si stacchi sarà proporzionale al numero di tentativi per $e^{-\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$.

La probabilità che una molecola sia ancora sulla superficie al tempo $t+dt$ può essere perciò scritta come:

$$p(t + dt) = p(t)(1 - f e^{-\frac{\Delta E_{des}}{kT}} dt)$$

Da cui:

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

definendo $\sigma = f e^{-\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$.

Si ha:

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

Il tempo di adsorbimento caratteristico sarà: $\tau_0 = \frac{1}{\sigma} \sim 10^{-13} e^{\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$

Dependence of Stay Time on Binding Energy at Room Temperature

q in kJ mol^{-1}	τ_a
6	1.2×10^{-12} s
15	5×10^{-11} s
40	1.2×10^{-6} s
60	5.5×10^{-3} s
80	15 s
90	15 min
95	2 h
100	8×10^4 s \sim 1 d
120	2×10^8 s \sim 10 years
150	7×10^{13} s \sim 20,000 years

TABLE 4.2

Effect of Temperature on Stay Time for $q = 80 \text{ kJmol}^{-1}$

T K	τ_a
77	10^{41} s !
295	15 s
600	1 μ s

CURIOSITÀ

Con la tecnica di Thermal Desorption Spectroscopy si studia il desorbimento delle superfici dei campioni per ricavare i

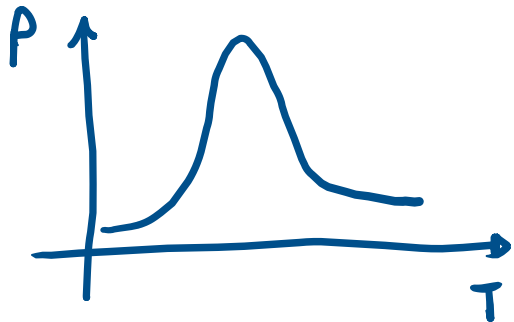
valori di $f = \frac{1}{\tau} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$

e

q_{ads}

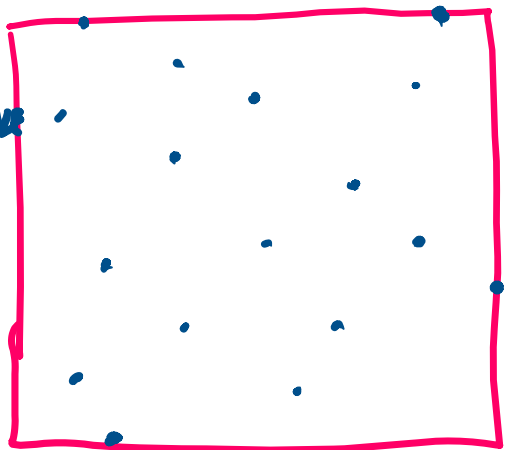
Se scaldo un campione su cui ho cresciuto il film, osservo un picco di pressione

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

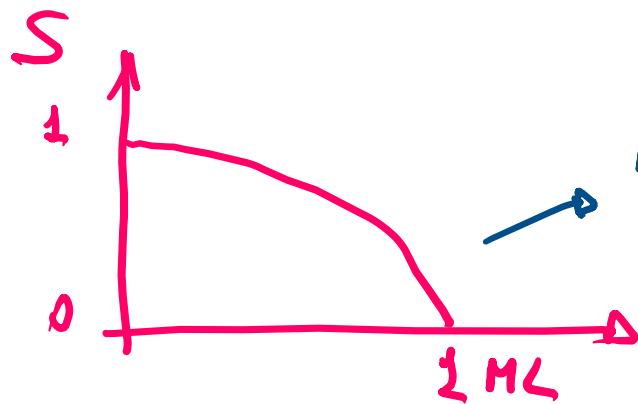
di
Knudsen

coefficiente
di sticking

Il coefficiente di sticking dipende da:

- interazione molecole - superficie
- ricoprimento della superficie

e 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

ricoprimento

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

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

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

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

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

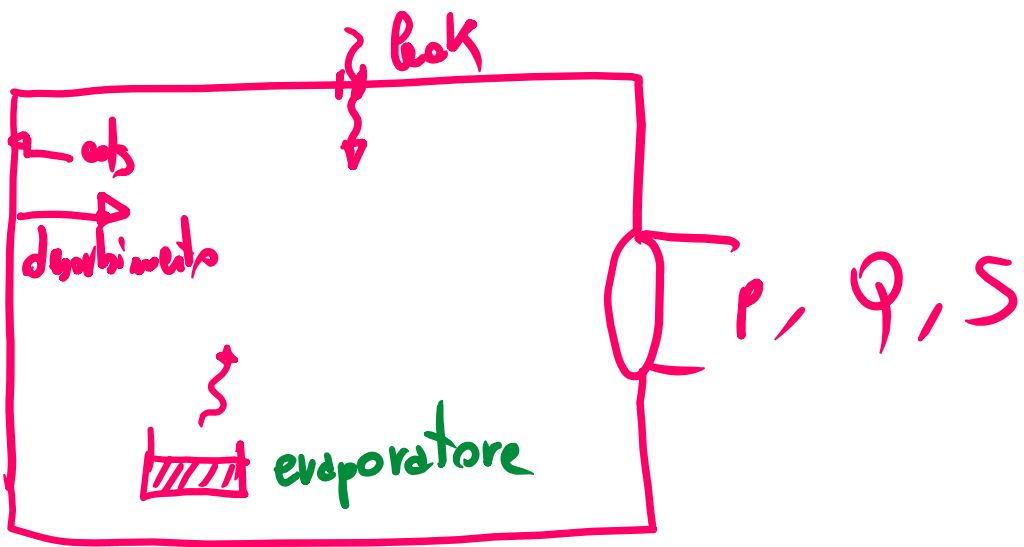
che mi dice, come intuibile, che se diminuisco la pressione P , e quindi Z_w , ho meno molecole che mi vengono desorbite dalle pareti.

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

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

La portata mi indica quante moli di molecole la sorgente/pozzo è in grado di immettere/estrarre nella/dalla camera

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 .

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{pV}{RT} \right) \Rightarrow RT \, dn = V \, dp + p \, dV$$

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

$$Q \, dt = \left(Q_{\text{leak}} + Q_{\text{ads}} \frac{ds}{ds_0} + Q_{\text{sorgente}} \right) dt - S \, p \, dt = V \, dp$$

all'equilibrio $dp = 0$

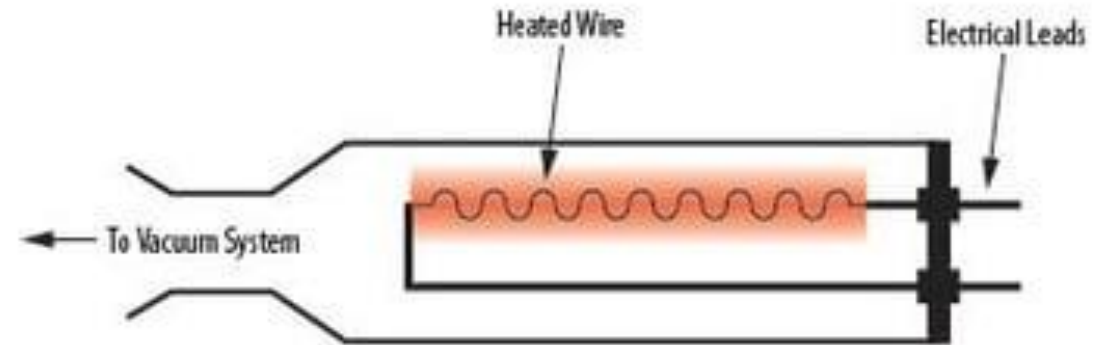


$$P_f = \frac{Q_{\text{TOT}}}{S}$$

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

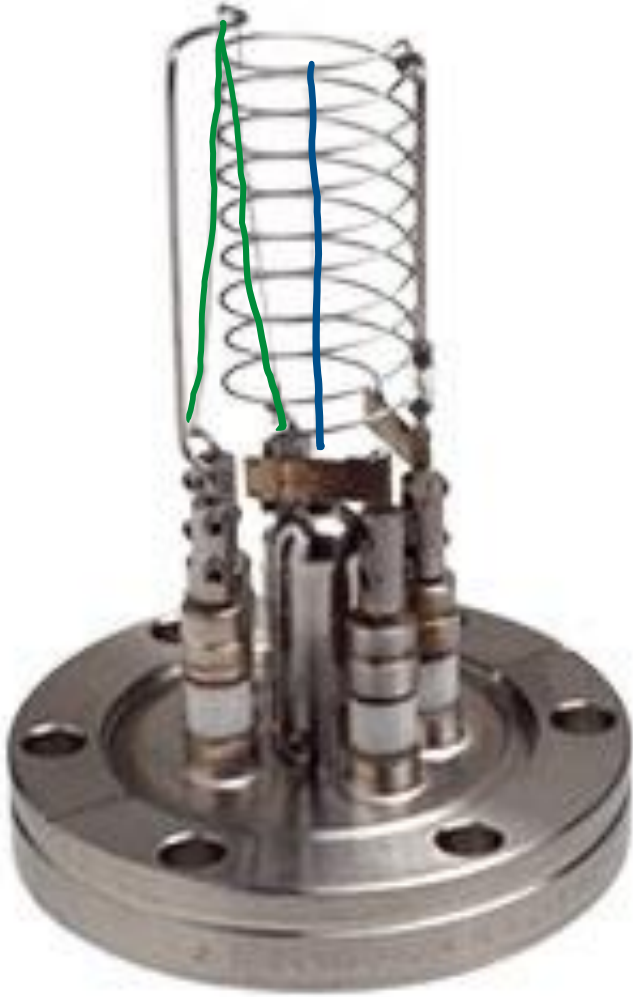
Misuratori di pressione

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

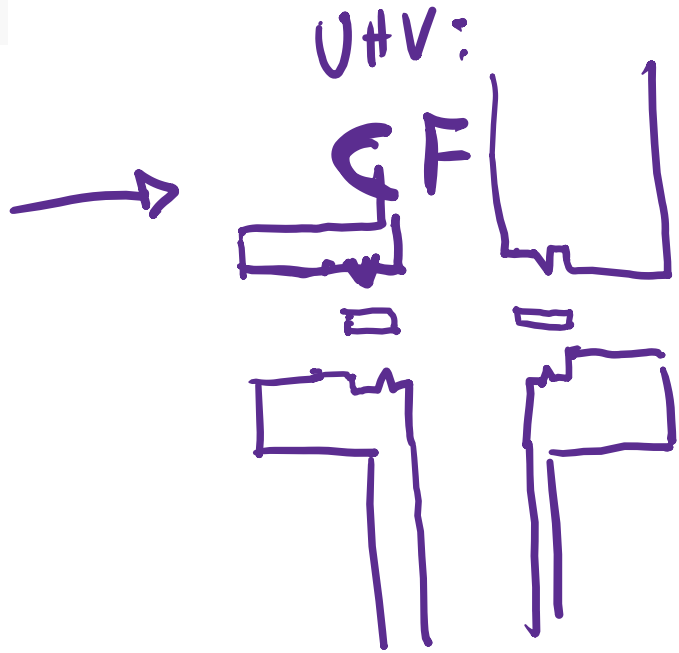
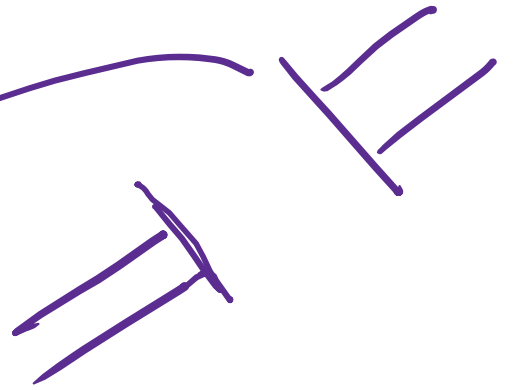
Elettroni sono emessi dal filamento (corrente di emissione di qualche mA) e accelerati dentro la gabbia; qui, se ionizzano molecole residue presenti in camera, gli ioni creati vengono attratti dal collettore, che vede perciò una corrente. La misura di questa corrente è proporzionale alla pressione di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

Raccordi di tenuta del vuoto





• KF : $P > 10^{-8}$



• CF $P < 10^{-8}$

anello di 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

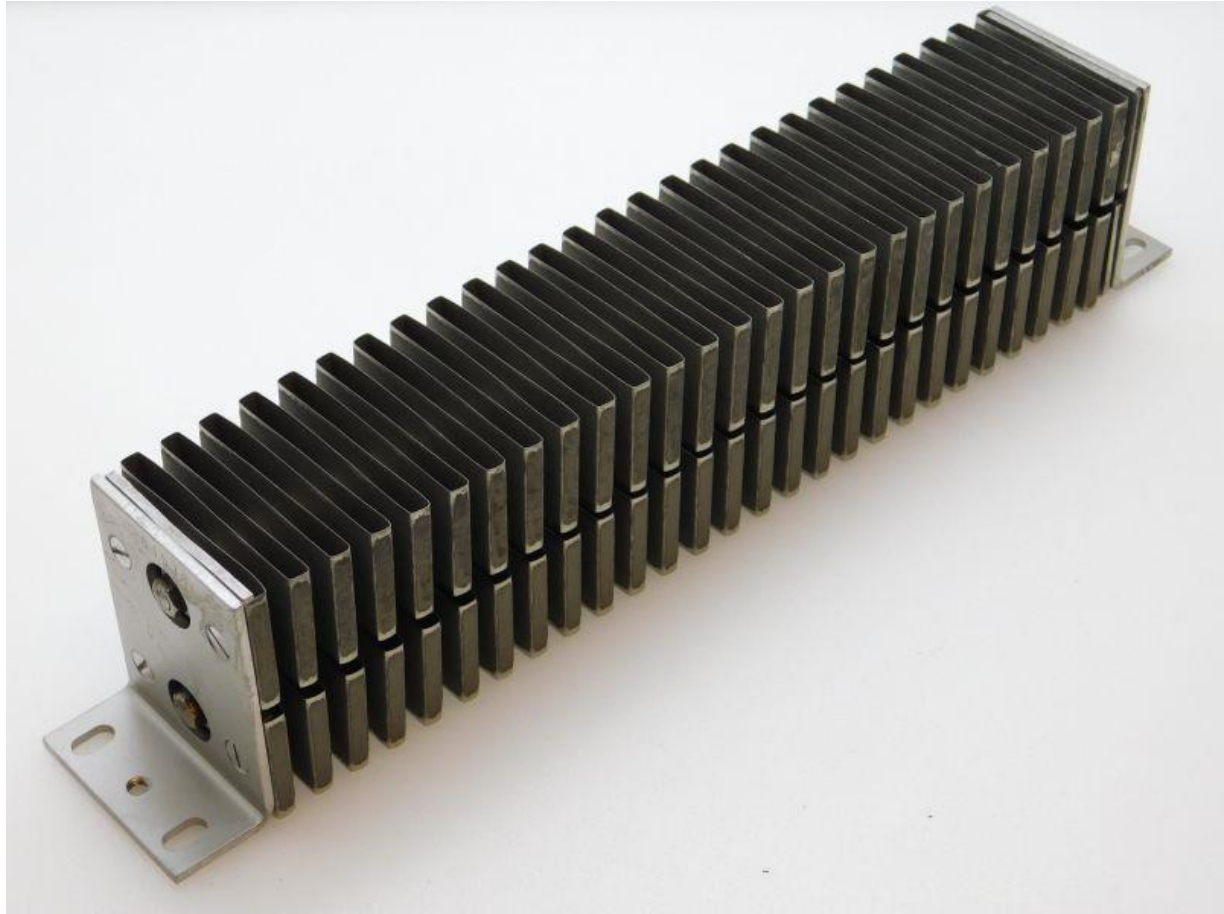
• dito freddo

- pompe a sublimazione
(es. di Titanio)

mm-Ti

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

Leghe metalliche (Ti, V, Fe, Al)



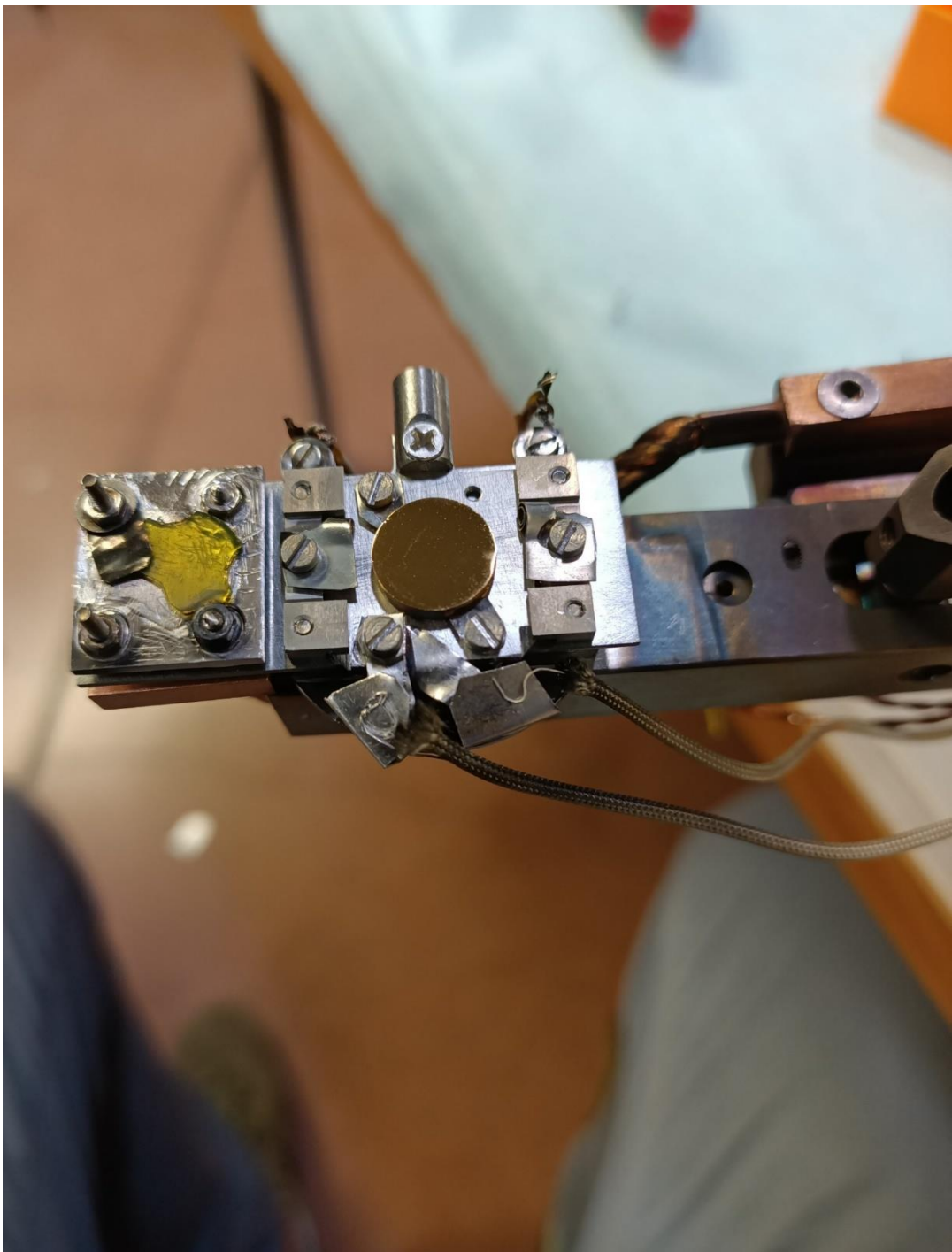
Pompa turbomolecolare

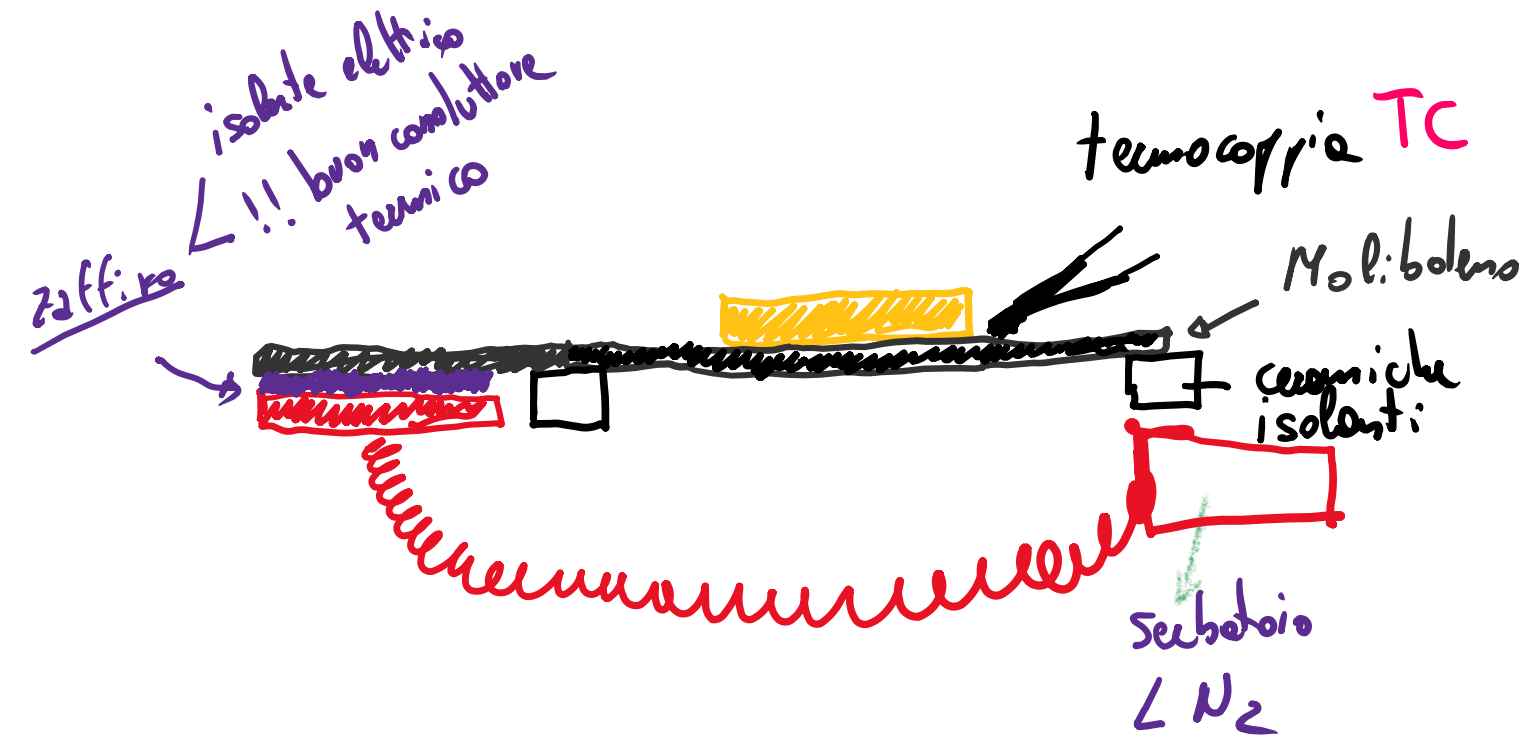
<https://www.youtube.com/watch?v=f1SErZyhMe4>

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



Montaggio del campione





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

\Rightarrow devo sempre mettere e
 muovere il campione !!

\rightarrow 1 delle terminazioni della
 TC a muovere

2. Sempre attraverso TC
 posso mettere un potenziale
 BIAS tra campione e analizzatore