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 Pascal $1Pa = \frac{1N}{1m^2}$

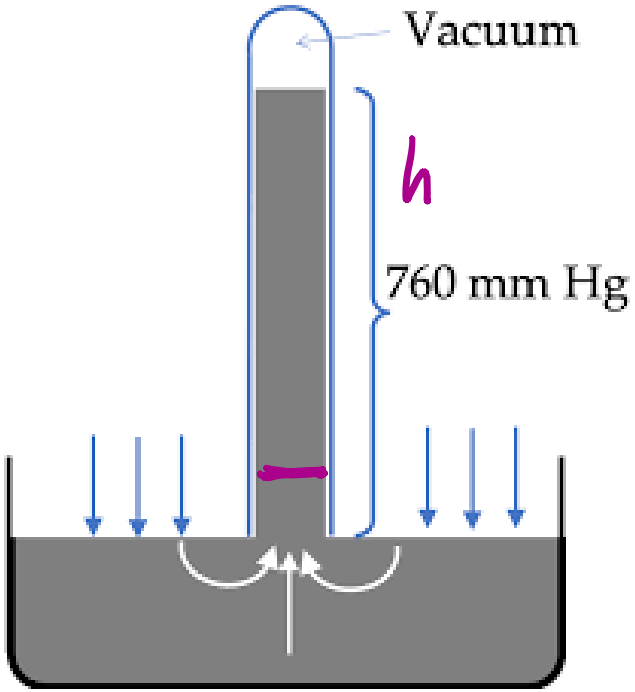
Torricelli, 1608-1647



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

$$P_{atm} = \rho g h = 101325\ Pa$$

($\rho = 13590 Kg/m^3$ densità del mercurio, $g = 9.81 m/s^2$)



Si introducono le seguenti unità di misura:

1 Torr = 1mmHg

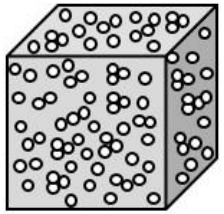
760 Torr = 1 atm = 101325 Pa

1mbar = 100Pa = 0.75 Torr

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

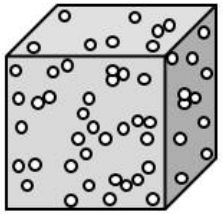
Basso Vuoto	$10^{-3} mbar \lesssim P < 1\ bar$
Alto Vuoto	$10^{-8} mbar \lesssim P \lesssim 10^{-3} mbar$
Ultra-alto Vuoto (UHV)	$10^{-12} mbar \lesssim P \lesssim 10^{-8} mbar$
Extreme UHV	$P \lesssim 10^{-12} mbar$

Rough Vacuum
1 atm – 10^{-3} Torr



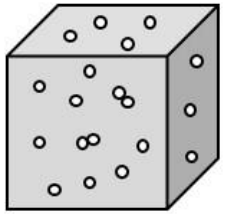
1.10^{-3} Torr
4.10^{13} atom/cm^3

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



1.10^{-6} Torr
4.10^{10} atom/cm^3

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



1.10^{-11} Torr
4.10^{5} atom/cm^3

Se ho del gas ideale in un volume V=1m^3, T=300K:

Se P=1 bar: $n = \frac{PV}{RT} \approx \frac{10^5}{8 \cdot 300} \approx 50$ ho $N = N_A n \approx 3 \cdot 10^{25} molecole/m^3$

Se P~10^{-10} mbar: $N \approx 3 \cdot 10^{12} molecole/m^3$

Anche in condizioni UHV ho molte molecole nell'unità di volume, ma come vedremo abbastanza poche perchè una superficie rimanga incontaminata per tempi sufficienti ad effettuare esperimenti.

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

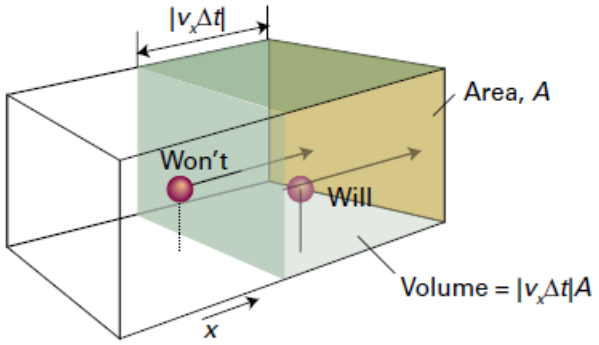


Figure 16A.3 A molecule will reach the wall on the right within an interval Δt if it is within a distance $v_x\Delta t$ of the wall and travelling to the right.

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

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: $\mathcal{N}A\Delta t\int_0^\infty v_x f(v_x)\mathrm{d}v_x$

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

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

($\mathcal{N}=p/kT$)

Atkins, Physical chemistry

Esempio: gas di N2, T ambiente, p=10^{-6} torr

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

In 1 cm^2 di superficie ho circa 10^{15} atomi

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

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

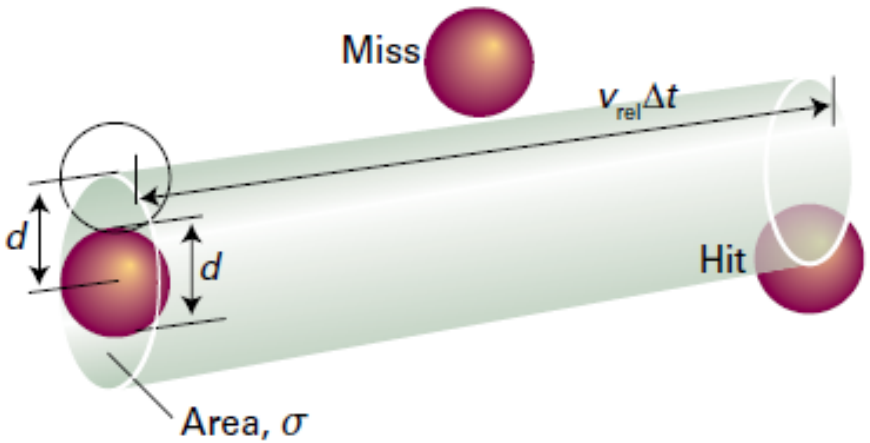
1L = 10^{-6} torr 1s

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

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

Utilizzando la relazione $pV = nRT$:

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



Il libero cammino medio dipende quindi dalla densità di molecole e da σ, che è l'area di "ingombro" della singola molecola.

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

e⁻ Σw

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 μm = 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}

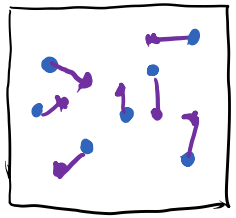
From: Modern Vacuum Physics

Il numero di Knudsen

Il numero di Knudsen K_n è definito come $$K_n = \frac{\lambda}{D}$$

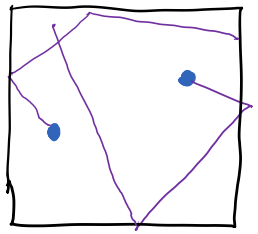
con λ libero cammino medio e D lunghezza che identifica le dimensioni del volume che racchiude il gas.

$K_n \ll 1$ regime continuo

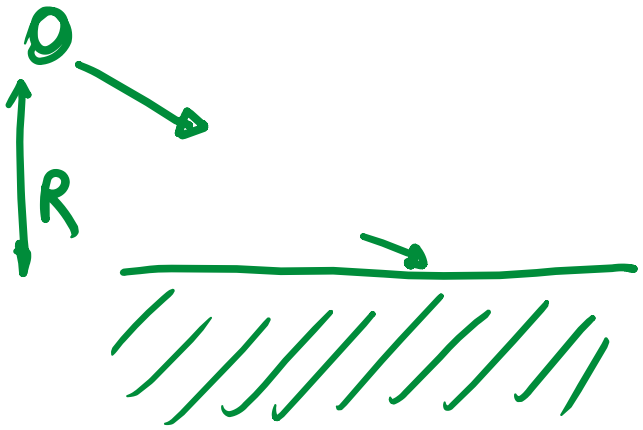


dominano gli urti tra molecole.
È il caso dei gas in condizioni atmosferiche

$K_n \gg 1$ regime molecolare



dominano gli urti con le pareti delle camere.



① → urto elastico

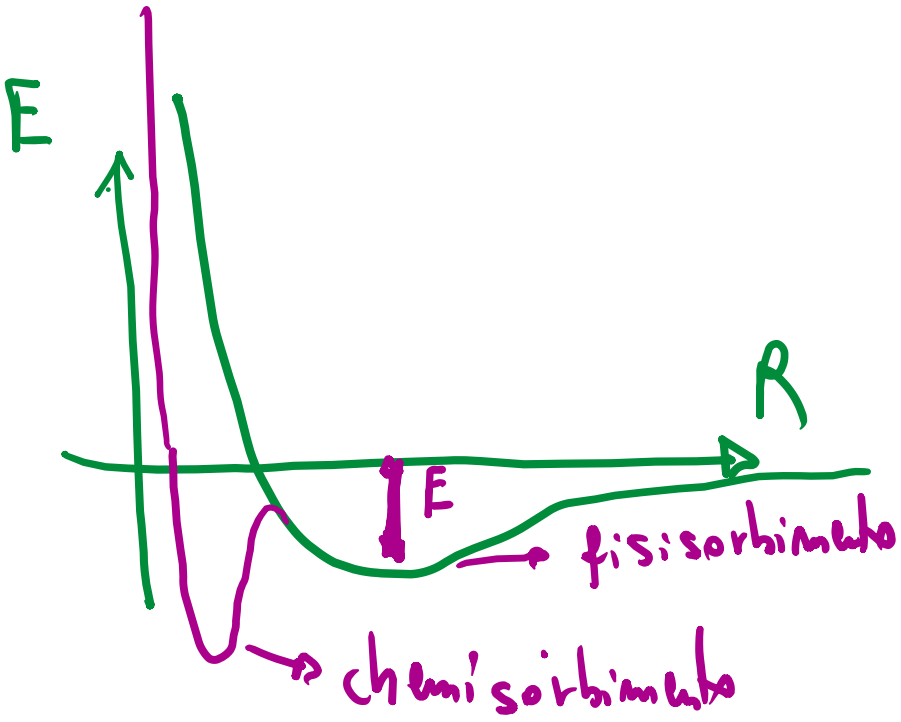


② → urto anelastico



③ → adsorbito/desorbito





fisisorbimento $E \approx 10-60$ kJ/mole

chemisorbimento $E \gg 80-100$ kJ/mole

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 seperficie 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 tremperatura non è zero e sentirà pèrò la forza di richiamo del potenziale di adsorbimento. Frenkel dice: stimiamo questa energia cinetica con cui la molecola cerca di scappare essere ~KT.
Quantisticamente, la molecola potrà fare un salto energetico hf=KT.

Possiamo vedere la quantità: $\mathrm{f} = \frac{kT}{h}$ 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 ~ 1 d
120	2×10^{8} s ~ 10 years
150	7×10^{13} s ~ 20,000 years

TABLE 4.2

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

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

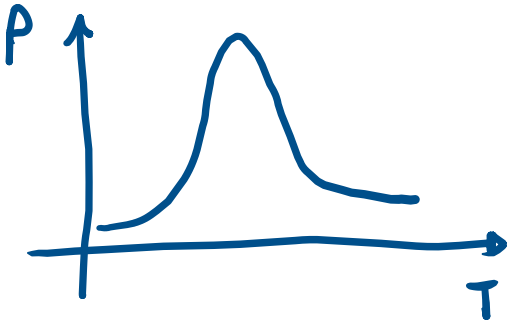
CURIOSITÁ

Con la tecnica di Thermal Desorption Spectroscopy si studia il desorbimento dalla superficie dei campioni per ricavare i valori di $f = \frac{1}{C} \approx 10^{13}\,s^{-1}$

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

Si definisce la **portata** Q di una sorgente o di un pozzo di molecole la quantità:

$$Q = p\frac{dV}{dt} = p\frac{d\frac{nRT}{p}}{dt} = RT\frac{dn}{dt}$$

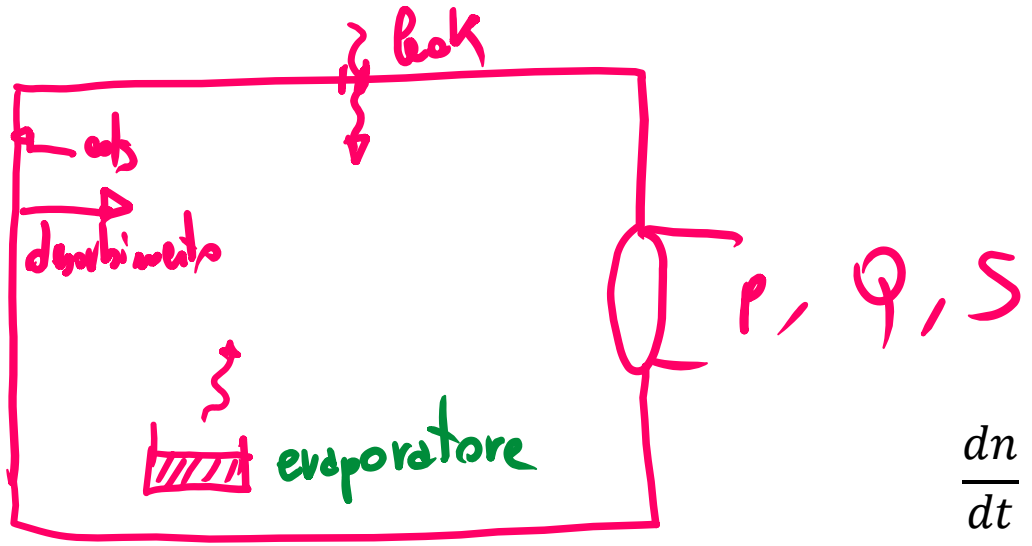
↓

Se p costante

La portata mi indica quante moli di molecole la sorgente/pozzo immette/estrae nella/dalla camera sperimentale.

Nel caso il pozzo sia una pompa, si definisce la velocità di pompaggio S: $S = \frac{dV}{dt}$ S si misura in l/min

In questo modo si ha che la portata di una pompa è: $Q = pS$



Considero una camera sperimentale con diverse sorgenti (un buco (leak), un evaporatore), le stesse pareti della camera) e un pozzo dato da una pompa con velocità di pompaggio S

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d\frac{pV}{RT}}{dt} \quad \rightarrow \quad RTdn = Vdp + pdV$$

Considero la variazione nel tempo del numero di moli all'interno della camera:

Digitare l'equazione qui.

$pdV = 0$ perchè la camera ha volume fisso. Inoltre, se considero la situazione di equilibrio tra moli estratte e inserite in camera, in cui ho pressione costante, trovo la condizione per cui impongo $dp = 0$ e per cui vale $Q = RT\frac{dn}{dt}$

Quindi: $0 = RTdn = Qdt = \left(Q_{leak} + Q_{\frac{ads}{des}} + Q_{sorgente} - Sp\right)dt$

Quindi la pressione di equilibrio sarà determinata dalla condizione: $\boxed{p_{eq} = \frac{Q_{tot}}{S}}$

Se so stimare $Q_{tot}\left(Q_{leak} + Q_{\frac{ads}{des}} + Q_{sorgente}\right)$posso scegliere la pompa (S) in modo da avere la pressione di equilibrio che mi serve

Nella slide precedente si sono considerate le condizioni di pressione di equilibrio finale in un sistema pompato. Nelle prime fasi di pompaggio, con pressione iniziale pari a quella atmosferica, $dp \neq 0$.
La portata della pompa in questa fase è molto maggiore in modulo della somma delle altre portate, che possono essere trascurate. Si ottiene perciò, dalle relazioni precedenti:

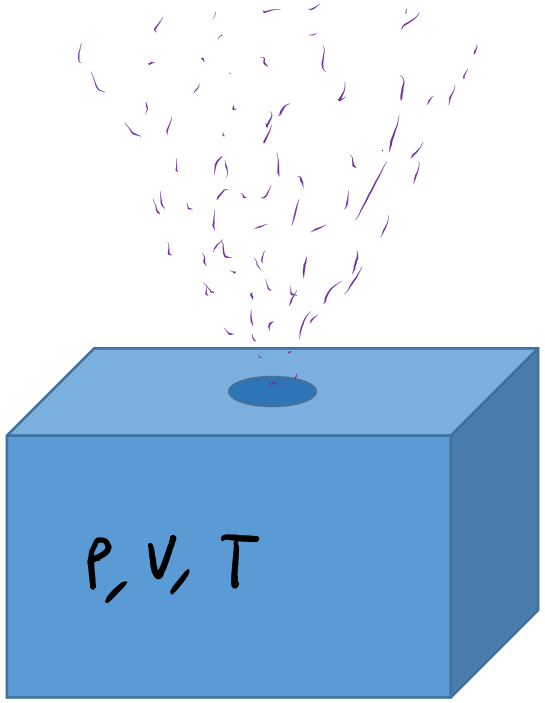
$$RTdn = Vdp = -Sp$$

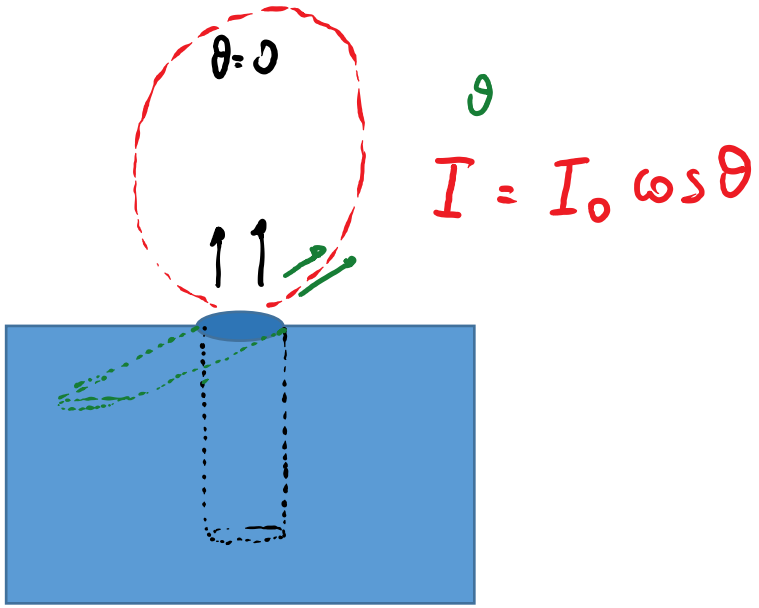
Da cui: $p(t) = p_0 e^{-\frac{S}{V}t}$

La pressione scende esponenzialmente nel tempo, per poi stabilizzarsi al valore di equilibrio trovato nella slide precedente

Legge del coseno di Knudsen

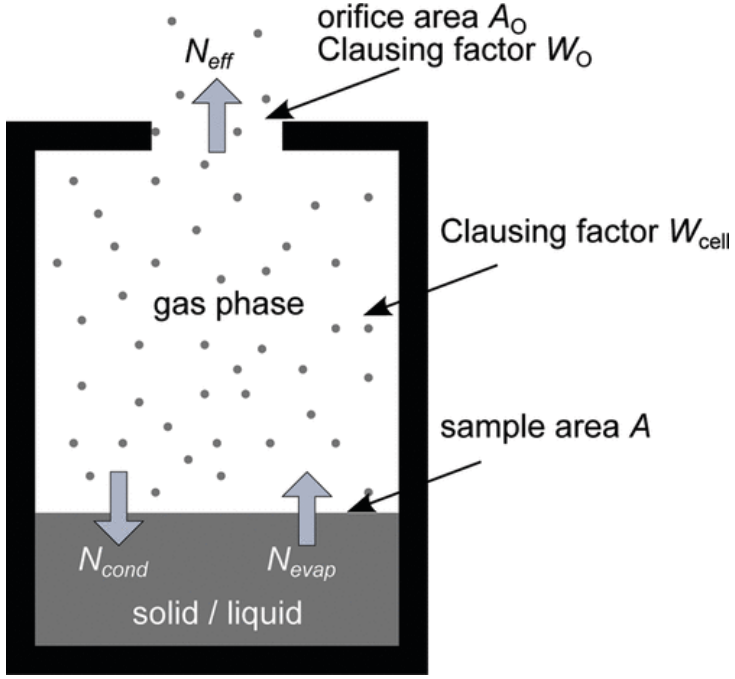
Consideriamo un volume (V) in cui è contenuto un gas (P,T) e un foro circolare di area A praticato su una delle pareti. Il flusso di molecole che usciranno dal foro sarà dato dalla legge di Knudsen. In più, semplici considerazioni geometriche ci descrivono la distribuzione angolare del flusso, che sarà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





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

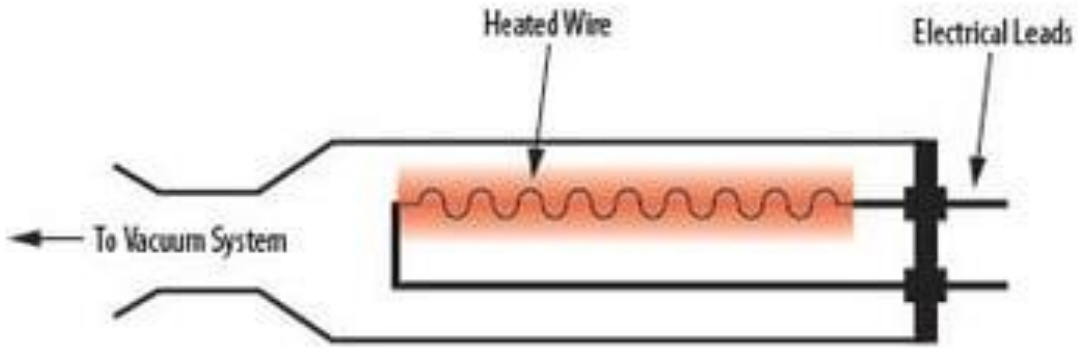
$$\frac{dn}{dx} = W \cdot Zw$$

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

Misuratori di pressione

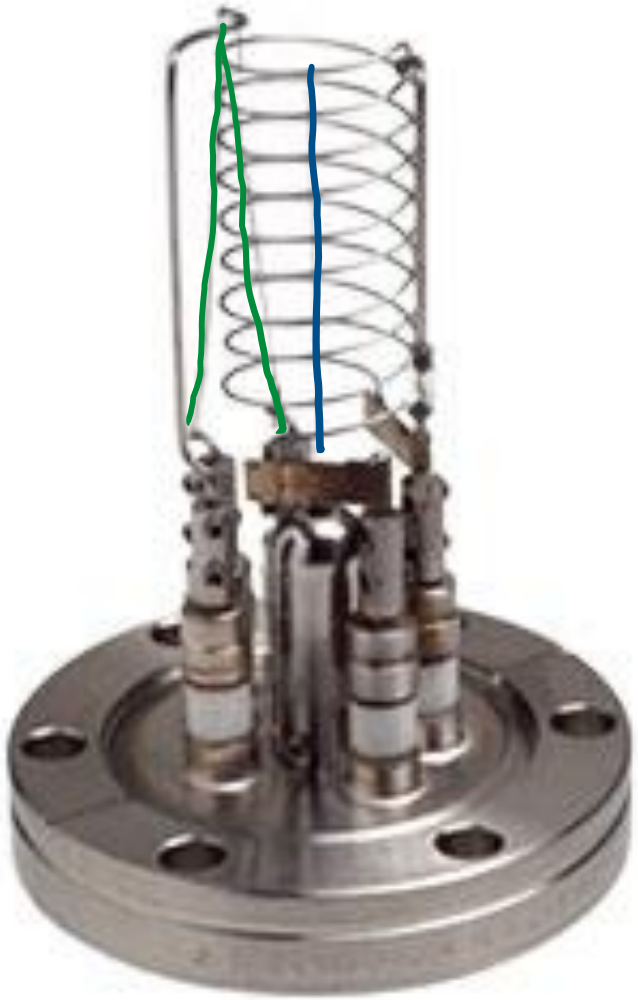
Misura di pressione: il sensore Pirani





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

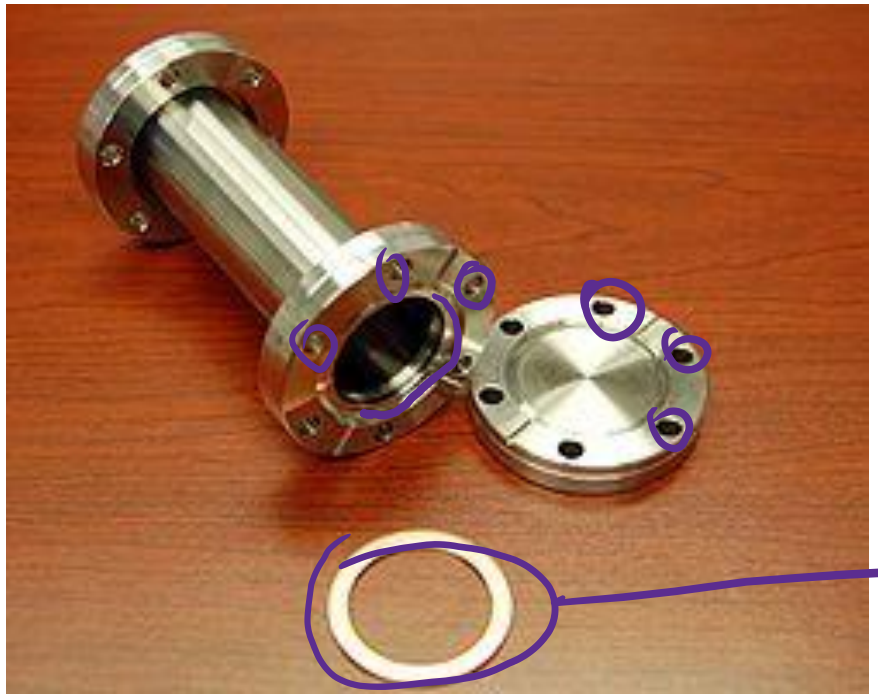
Gabbia a spirale tenuta a +200V

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

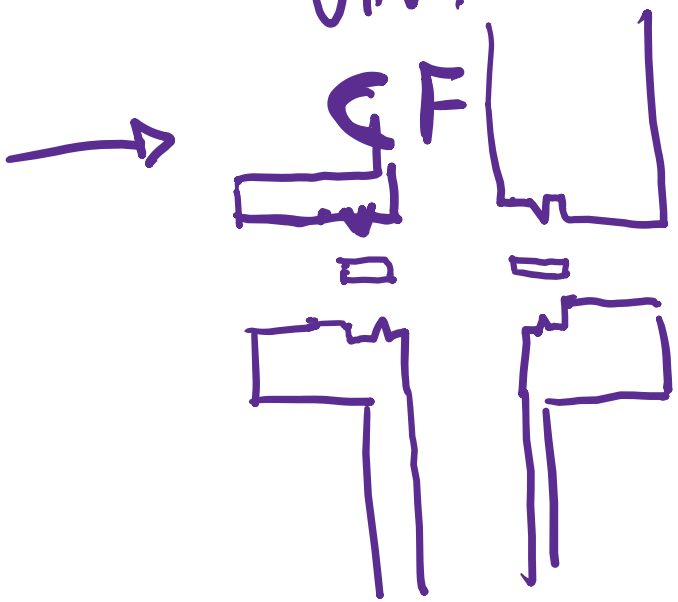






- KF : $P > 10^{-8}$

UHV:



- 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



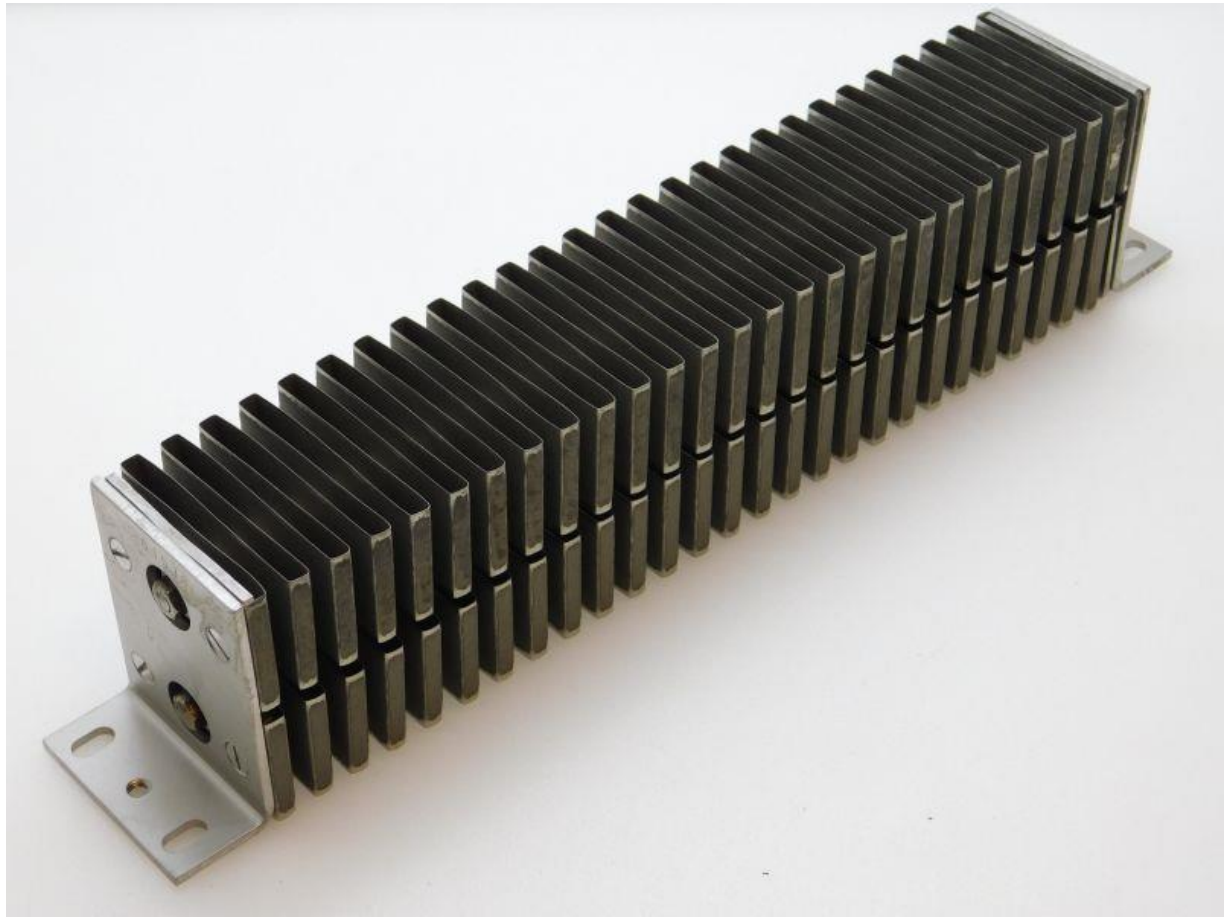


Pompe Getter : sono pompe che funzionano sul principio di intrappolamento delle molecole. Molecole che vengono casualmente a contatto con le superficie delle pompe rimangono intrappolate a causa di un'energia di desorbimento elevata.

Tra le pompe getter:

- Dito freddo (punti della camera sperimentale che vengono raffreddati, ad esempio con azoto liquido, in modo da rendere questi punti delle trappole per la bassa temperatura)
- Pompe a sublimazione (esempio di titanio. Sono delle sorgenti, tipicamente di metalli, che una volta azionate depositano strati di materiale sulle superfici circostanti, rendendole reattive verso le molecole)
- NEG (not evaporable getter , prodotte dalla SAES getter, sono lamelle ricoperte da una lega metallica molto reattiva di Ti, V, Fe, Al)

Pompa NEG



Pompa turbomolecolare

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

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

