

现代低温泵

高香院

西安交

社



现代低温泵

高 香 院

西安交通大学出版社

现代低温泵

高 香 院

（西安交通大学）

（西安交通大学机械系）

著

（西安交通大学）

（西安交通大学）

（西安交通大学）

（西安交通大学）

（西安交通大学）

（西安交通大学）

（西安交通大学）

西安交通大学出版社

内 容 简 介

本书突破低温与真空两大学科原有的学科界限,将低温技术和真空技术两者的有关基础理论与设计方法有机地结合在一起,内容深入浅出。

全书共分两篇八章。第一篇叙述现代低温泵的理论基础,第二篇叙述现代低温泵的原理、设计计算和结构,书中且附有许多实用的图表和数据,供读者参考使用。

本书可作高等工科院校“制冷设备与低温技术”专业的选修课教材,也可作真空技术方面的专业及其有关专业的选修课教材;同时还可供从事低温技术、真空技术方面工作的教师、研究人员及工程技术人员参考。

现 代 低 温 泵

高 香 院

责任编辑 陈晓波 潘瑞麟

*

西安交通大学出版社出版

(西安市咸宁路28号)

西安交通大学出版社印刷厂印装

陕西省新华书店发行 各地新华书店经售

*

开本787×1092 1/16 印张17.125 字数:417千字

1990年5月第1版 1990年5月第1次印刷

印数:1—1000

ISBN7-5605-0269-5/TK·28

定价: 3.45元

前 言

现代低温泵是近几年才发展起来的用低温手段获得洁净无油高真空及超高真空的新技术，是低温技术和真空技术紧密结合的产物。它使获得无油洁净真空的技术，从实验室使用走向大规模工业应用。这是真空技术方面的重要进展，也扩大了低温技术的领域。近几年来国外在工业生产、科研等部门广泛应用了现代低温泵，特别为电子工业生产中一些新工艺所必需。在化学工业、原子能工业、空间技术和一些现代仪器仪表中也得到广泛应用。它对提高产品质量和生产效率有极重要的意义。国内，对这方面的要求呼声也很高，加上需要开设“现代低温泵”这门选修课。为此，作者根据客观需要编著了这本书。

本书的特点是突破低温与真空两大学科原有的学科界限，根据“现代低温泵”的特点以及从设计、研究和运用现代低温泵的要求出发，把低温技术和真空技术两者的有关基础理论与设计方法有机的结合在一起编写。

全书分两篇共八章。第一篇为现代低温泵的理论基础。其中包括：真空技术中的稀薄气体理论、固一气界面现象、现代低温泵的热力学基础，共三章；第二篇为现代低温泵的原理、设计计算和结构。其中包括：低温泵的类型、低温吸附泵、低温泵的抽气原理及计算、现代低温泵真空腔的设计计算及结构、现代低温泵的制冷机，共五章。涉及低温技术和真空技术两方面的有关理论基础和知识。作者在编著本书过程中，收集了国内、外有关现代低温泵理论和试验数据的大量资料，其中也汇入了作者多年在低温技术方面科研实践的经验及某些低温吸附方面的实际体会。内容较全面。

本书由郑德修副教授审阅全书、张丙元副教授审阅了第八章现代低温泵的制冷机。

本书是高等工科院校“制冷设备与低温技术”专业的选修课教材，也可作为真空技术专业及其有关专业的选修课教材；同时还可供从事低温技术、真空技术方面工作的教师、研究人员及工程技术人员参考。

本书在编写出版过程中得到钱鸿章教授、束鹏程教授、郑德馨教授、计光华副教授、陈长青副教授的关心和支持；得到张祉祐教授、吴裕远副教授的推荐。特此致谢。

由于本书内容涉及面广，要考虑到多方面的需要，且现代低温泵尚在不断发展，又限于作者水平，谬误之处在所难免。恳切欢迎读者批评指正。

编著者 高香院

1988.4

绪 论

低温泵是利用低温抽气原理获得和维持高真空和超高真空的设备，包括泵腔和冷源两大部分。也称深冷泵、冷冻泵或冷凝泵。低温抽气原理包括气体在低温表面上的低温冷凝、低温吸附和低温捕集三种抽气过程。

没有近代真空科学和技术的发展，就不可能有近代新兴科学技术和工业的发展。随着微电子技术、光电子技术、激光技术、材料科学、尖端的空间科学、表面和界面科学、高能物理以及其它科学与技术的发展，越来越迫切需要稳定的、洁净无污染的和可靠的高真空和超高真空环境。传统的“油泵”真空系统，无论是从对极限真空的要求来看，还是从对“无油”洁净的真空要求来看都不能满足现代工业和科学技术的需要。因此，研究和发展获得良好真空环境的新方法和设备具有十分重大的意义。用低温（即深冷）技术获得洁净真空的方法和设备，被列入当今真空获得技术中最先进的方法和设备。低温泵是产生真空最直接、最洁净无污染、最简单的设备。

早在1874年人们就已利用木炭作为吸附剂，在低温下吸附气体以获得真空。20年后，为了保持液氢杜瓦瓶的绝热，用此法获得真空绝热夹层。1913年扩散泵问世后，又从低温冷凝和吸附的角度出发研制了各种形式的冷阱与扩散泵联用，以消除扩散泵真空系统的水银蒸汽和返流油蒸汽。这是低温抽气发展的初级阶段。

50年代末和60年代初期，由于低温技术的发展，已能大量生产和贮存液氮、液氢和液氦。同时又由于空间技术研究的开展，需要在大空间内造成低温和真空条件，以实现空间模拟，因而促进了低温技术和真空技术相结合，使低温抽气技术进入了第二个发展阶段。此期，美国、苏联和“欧联中心”等都先后研究液氮、液氢和液氦以及液氮和液氦相结合的大型液池式或循环式低温泵。1957年一些学者研究冷凝空气的低温泵，并发表了有关文章。1958年在美国第五次真空会议上报导了为高速风洞制造的第一台大型低温泵，并于1959年正式投入运行。1960年出现了用于宇航模拟室的超大型液氮低温泵，其抽速高达 $10^6 \sim 10^7 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。1962年苏联制成了两台大抽速低温氢冷凝泵。接着各种液池式氮低温泵以及由液氮、液氢和液氮联用的低温泵开始被应用于高能加速器、等离子物理等各个领域。在这个期间低温泵的冷源都是低温液体。由于这种泵对液氢、液氮等低温液体的消耗量很大，且这些低温液体很贵，投资大，运转费用甚高。所以这时低温泵的应用，只限于实验室和特殊的研究基地，无法在工业中推广，使大规模使用受到限制。

随着低温技术的进一步发展，1965年小型气氮封闭循环制冷机问世，为低温泵的进一步发展和应用开辟了前景。又由于现代无线电电子工业、半导体微电子技术和新兴材料等科学的发展，对真空环境提出了高清洁、高可靠性和超高真空度的要求，为低温泵的使用提供了广泛场合，从而使低温抽气进行了一场革命，导致低温泵由实验室应用走向实用的工业上大规模应用。于是低温抽气技术进入了第三个发展时期——即用小型气氮封闭循环制冷机做冷源，泵的真空腔和制冷机合为一体的制冷机低温泵时期。制冷机低温泵又称现代低温泵，本书将重点讨论。

开始时,现代低温泵是以研究与实验室试用为主。1975年,特别是在1977年以后,美国空气产品和化学公司及低温工艺(CTI)公司由原来的低温制冷产品公司转入低温与真空结合的公司,它们生产的制冷机低温泵产品正式投入市场。约从1980年开始,现代低温泵进入大发展时期,美国从上述两家生产低温泵的公司,发展到现有的9家公司。且各家生产的现代低温泵各有其特色,对空气的抽速从数百升/秒到数万升/秒,并有各种规格的系列产品。同时,苏联、英国、法国、西德、荷兰等国的许多公司也都开展了对低温泵的研究,大规模地开展了工业生产,形成了自己的低温泵产品系列,投入国际市场。日本真空株式会社等公司是1980年左右靠从美国CTI公司进口制冷机发展自己的低温泵产品的,近年来发展很快,已能自制生产几种制冷机,独立生产制冷机低温泵。现在它自己生产的半导体微电子技术工艺装备及电子管排气设备大多数已装上低温泵,从而取代了扩散泵、分子泵和离子泵。在我国也积极地开展了这方面的研究工作。因此,从80年代开始,美国曾有人把这个时期称为低温泵的新时期——一个全面发展并在现代工业中得到广泛应用的时期。加拿大国家研究院的霍布森(Hobson)曾被邀请在1983年的第九届国际真空会议和1984年开的美国第30届真空年会上先后作了两个报告,他一再强调低温泵是今后真空获得技术方面的主要方向,其应用前景十分广阔。他认为用低温泵可以获得 10^{-13}Pa 极低压强。他还指出离子泵能获得的真空下限为 10^{-9}Pa ,分子泵的下限为 10^{-8}Pa ,消气剂离子泵的下限为 10^{-9}Pa ,因此,低温泵将是所有真空泵中能获得的真空度最高的真空泵,这是其它泵所无法比拟的。用低温泵所获得的真空也是最清洁的真空。其发展前途是无限量的。

现代低温泵与其它真空泵相比有以下优点 1.起始压强高; 2.工作压强范围宽广; 3.抽气效率高; 4.抽速大; 5.对所有气体均可抽除,能抽除各种有害气体; 6.获得真空绝对清洁无污染; 7.结构简单; 8.无需前级泵连续造成前级预真空; 9.设备灵活机动; 10.经济,使用方便; 11.能长时期工作; 12.可在任意位置安装。

因此,现代低温泵在现代工业中已得到广泛应用。如美国的集成电路工业及真空镀膜工艺,已有90%以上的设备采用了低温泵。在苏联、日本、瑞士、西德等国的一些厂家公司中的这类工业设备中也几乎都采用了制冷机低温泵。当前应用低温泵的领域有

电子工业,尤其是半导体微电子技术。近代出现了一些新工艺技术(如真空溅射、汽相沉积、离子注入、电子束制板、离子束刻蚀、离子束剥离、分子束外延、石英晶体金属化及薄膜材料与元器件的加工制作等),不断地推动着半导体和集成电路工业的革新和发展。这些工艺技术要求有能获得清洁无油的真空,抽速大,且能在器件工艺室内快速获得高真空的设备。低温泵是最理想的真空泵。在电子工业中对低温泵的需要量是很大的。

真空镀膜业,如半导体微电子技术中的真空蒸发镀膜;光学元件的制备;塑料和金属箔的成卷镀膜;切削刀具表面镀膜;汽车部件镀膜(如把Cr镀到塑料上);建筑玻璃的镀膜;太阳能收集器的镀膜和抛光;装饰品镀膜等。

冶金工业,用于真空冶炼。真空炼钢可以得到含气低、氧化少、非金属杂质少的高质量钢;某些金属和合金如钛、钽、锆、铌、坡莫合金等必须在真空中才能熔炼;另外,电弧熔炼,电子束熔炼,等离子熔炼等新技术也都需要低温泵。

在科学研究的真空装置及近代科学仪器上要使用低温泵。如研究物理学(表面、界面研究等)、化学(催化、分子束技术和反应过程动力学)的真空装置;电子学(如电子真空器件——微波管等的排气)、激光和光电子技术(如各种激光器、集成光学、光波导、薄膜、

光器件等)、高能物理(高能加速器和贮存环)以及核聚变装置(受控热核反应)中的真空设备;在近代科学仪器中有各种显微镜(扫描电镜、场致显微镜、透射电子显微镜)、各种表面分析器(如电子衍射仪、二次离子谱仪等)、各种质谱仪(如四极质谱仪、高分辨频和质量数的多重四极质谱仪)也都使用低温泵。

总之,低温泵的应用面极广。随着我国现代工业及科学技术的发展,必然需要大量性能优异的低温泵。实际上,现在已有不少行业在期待着使用低温泵了。因而,应该重视并大力进行制冷机低温泵的研究制造工作,以适应我国现代工业发展的需要。

主 要 符 号 表

v ——速率, 比容;	Q ——流量、热量、冷量;
μ ——气体分子质量;	θ ——覆盖度、角度、卡诺系数、半周期;
M ——摩尔质量、质量;	α_c ——凝结系数;
p ——压力;	α ——粘附系数、适应系数、转角、换热系数;
T ——温度;	τ ——吸附时间、温度比;
A ——面积, 常数;	W ——功、容积比、传输几率;
C ——流导、系数、比热;	ϕ ——分子入射率;
d ——直径、特征尺寸;	U ——内能;
E ——能量、焓;	R ——气体常数、流阻;
e ——比焓	Re ——雷诺准则数;
S ——熵、抽速、相对死隙容积;	Nu ——努谢尔特准则数;
s ——比熵;	St ——斯坦特准则数;
h ——比焓;	Pr ——普朗特准则数;
k ——玻尔兹曼常数、绝热指数;	Z ——行程;
r ——半径、距离、潜热;	a ——音速、常数;
n ——分子密度、级数;	f ——摩擦系数、分布率;
N ——分子总数、功率;	η ——效率、粘度;
p_s ——饱和蒸汽压;	K ——传热系数;
p_u ——极限压强;	δ ——间隙、压力参数、厚度;
λ ——导热系数、自由程;	σ ——应力、表面上吸附的分子数;
Γ ——对比热容;	ρ ——密度;
Λ ——对比长度、自由分子热传导系数;	NTU ——传热单元数;
Π ——对比周期;	L ——长度;
z ——气体压缩性系数;	b ——宽度;
t ——时间;	ψ ——空隙度、角度;
s ——制冷系数、黑度;	γ ——比热比

目 录

绪论

主要符号表

第一篇 现代低温泵的理论基础

第一章 真空技术中的稀薄气体理论	(1)
第一节 气体分子运动论的一些重要结论.....	(1)
第二节 气体中的输运现象.....	(8)
第三节 低压气体的流动.....	(21)
第四节 真空技术中的基本方程及压力分布.....	(27)
第二章 固—气介面现象	(30)
第一节 吸附与脱附.....	(30)
第二节 汽—固冷凝.....	(53)
第三节 混合气体的吸附.....	(63)
第四节 表面迁移.....	(66)
第五节 气体在固体中的溶解、渗透与扩散.....	(67)
第三章 现代低温泵的热力学基础	(71)
第一节 非稳态、非稳定流热力学基础.....	(71)
第二节 焓及焓效率.....	(84)

第二篇 现代低温泵的原理、设计计算和结构

第四章 低温泵的类型	(93)
第五章 低温吸附泵	(98)
第一节 低温吸附泵的工作原理及结构.....	(98)
第二节 低温吸附泵的特性.....	(99)
第六章 现代低温泵的抽气原理及计算	(104)
第一节 低温抽气机理.....	(104)
第二节 低温泵的抽速.....	(110)
第三节 低温泵的极限压强.....	(115)
第四节 低温泵的其它参量.....	(119)
第七章 现代低温泵真空腔的结构及设计计算	(122)
第一节 概述.....	(122)
第二节 现代低温泵真空腔的设计.....	(123)

第八章 现代低温泵的制冷机	(145)
第一节 概述.....	(145)
第二节 吉福特-麦克马洪循环制冷机	(146)
第三节 索尔文循环制冷机.....	(184)
第四节 斯特林制冷机.....	(197)
第五节 维勒米尔制冷机.....	(225)
第六节 回热器.....	(228)
第七节 制冷机的综合性能比较、选用及发展.....	(251)
主要参考文献	(259)

第一篇 现代低温泵的理论基础

第一章 真空技术中的稀薄气体理论

第一节 气体分子运动论的一些重要结论

一、气体分子速率

气体分子的无规则运动使其不断发生相互碰撞,当速度为 V_1 和 V_2 的两个分子碰撞时,无论 V_1 和 V_2 如何变化,其总动能守恒。因此, $\frac{\mu(V_1^2 + V_2^2)}{2}$ 在碰撞前后相同。并且在不断发生碰撞时,产生一个广泛的有规律的速度分布。麦克斯韦(Maxwell)用下列函数表示其速度分布规律

$$f_V = \frac{1}{n} \frac{dn}{dV} = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} V^2 \exp\left(\frac{-\mu V^2}{2kT} \right) \quad (1.1)$$

式中 n ——单位体积内的分子数; k ——玻尔兹曼(Boltzmann)常数; f_V ——在速度 V 和 $V+dV$ 范围内,每单位速度范围内的分子数。

从式(1.1)知,在 $V=0$ 和 $V=\infty$ 时, f_V 均为零,根据 f_V 可推算出分子速度的三个统计值。

1. 最可几速率 V_p ,指在任一温度时,气体中分子最可能具有的速度值。它是 f_V 具有的极大值。由 $\left. \frac{df_V}{dV} \right|_{V=V_p} = 0$,可得

$$V_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.29 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ om} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.2)$$

式中 μ ——气体分子的质量, M ——气体一克分子的质量,即摩尔质量, f_V 对 V/V_p 的曲线示于图 1.1。

2. 算术平均速率

$$\begin{aligned} \bar{V} &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = 1.455 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \\ &= 1.128 V_p \text{ om} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned} \quad (1.3)$$

3. 均方根速度

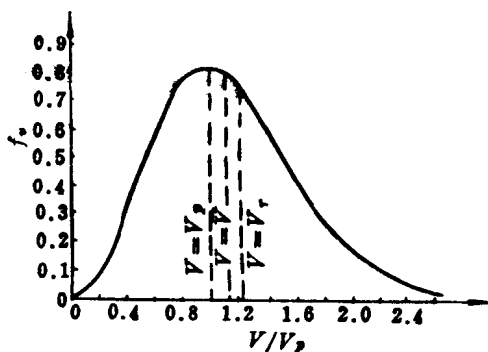


图 1.1 麦克斯韦速度分布曲线

$$V_r = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}} = 1.58 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} = \sqrt{\frac{3}{2}} V_p \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.4)$$

从以上各式得知，在同一温度下，分子量小的分子比分子量大的分子运动得快。

这三种速率各有自己的用处。当分子用它们的速度直接影响所研究的过程(如气流)及计算分子运动的平均距离时，用算术平均速率；当分子的动能影响所研究的过程，计算分子的平均平动动能时，用均方根速率；要讨论速度分布时，则用反映大量分子速率的最可几速率。

二、压强与气体分子的动能

气体分子运动论基于这样的基本假设：即物质由分子组成，气体分子不断地运动着，且其运动速率与气体的温度密切相关。分子运动时不仅彼此碰撞，而且还与容器壁碰撞。压强由运动着的分子传递给容器壁的动量形成，因而，压强由分子动能造成。

$$\text{气体分子的动能} \quad \bar{E} = \frac{3}{2} kT$$

$$\text{压强} \quad p = \frac{1}{3} n \mu \bar{V}^2 = nkT = \frac{2}{3} \bar{E} \quad (1.5)$$

三、分子入射率与反射

(一) 分子入射率

分子入射率又称碰撞频度。是指当气体达到完全热平衡时，气体分子在单位时间内垂直碰撞于容器内壁单位表面上的分子数。

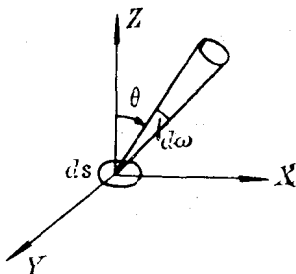


图 1.2 分子入射率

由于气体分子无规则的、在各个方向机会均等的运动，任何时候运动方向在立体角 $d\omega$ 中的几率为 $d\omega/4\pi$ (见图 1.2)，又在容器内壁上取任意微元面积 ds ，且让 ds 与 $d\omega$ 的法线间成 θ 角。那么单位时间内从立体角 $d\omega$ 飞来，速度在 V 到 $V+dV$ 间碰撞于 ds 微元面积上的分子数，显然就是以 $\cos\theta ds$ 为底，以 V 为高的圆筒中该种气体分子的数目，即 $\frac{d\omega}{4\pi} \cdot n \cdot f_V \cdot dV \cdot V \cos\theta ds$ 对 V 从 $0 \rightarrow \infty$ 积分，便得到单位

时间从立体角 $d\omega$ 飞来碰撞于 ds 上的分子数 ϕ_{ds} ，

$$\phi_{ds d\omega} = \frac{d\omega}{4\pi} n \cos\theta ds \int_0^\infty V f_V dV = \frac{d\omega}{4\pi} n \bar{V} \cos\theta ds \quad (1.6)$$

式(1.6)表明碰撞于 ds 面上的分子数 ϕ_{ds} 正比于 θ 角的余弦。

若取 ds 的法线为极坐标 θ 、 φ 之轴，并将 $d\omega$ 写成 $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 。对 φ 从 $0 \rightarrow 2\pi$ 积分，便可得单位时间内从 $\theta \rightarrow \theta + d\theta$ 两锥间碰撞于 ds 面上的分子数： $\frac{n\bar{V}}{2} \sin\theta \cos\theta ds d\theta$ 。

再对 θ 从 $0 \rightarrow \frac{\pi}{2}$ 积分，就可得到在任何方向，单位时间内碰撞于 ds 面上的分子总数为 ϕ_{ds} 为

$$\phi_{ds} = \frac{n\bar{V}}{2} ds \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta = \frac{n\bar{V}}{4} ds$$

则单位时间垂直碰撞于单位面积上的分子数 ϕ 为

$$\phi = \frac{\phi_{ds}}{ds} = \frac{n\bar{V}}{4} \quad (1.7)$$

将 $n = \frac{p}{kT}$ 及 $\bar{V} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$ 代入上式得

$$\phi = \frac{p}{\sqrt{2\pi\mu kT}} = 468.36 \frac{p}{\sqrt{MT}} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.8)$$

打到单位器壁上的分子所占的体积

$$V_f = \phi/n = \frac{\bar{V}}{4} = 3.638 \times 10^3 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1.9)$$

对于 20℃ 的空气, 其值为 $11.61 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

若在容器的薄壁上开一面积为 A 的小孔, 容器外面气体密度为零, 则气体分子通过小孔离开容器的逸出率为

$$q = \phi A = \frac{n}{4} \bar{V} A = 3.638 \times 10^3 \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot n A \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.10)$$

用分子数密度 n 除上式, 便得在容器内之压强下每秒逸出的气体容积数为

$$\frac{dV}{dt} = \frac{q}{n} = 3.638 \times 10^3 A \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (1.11)$$

逸出的气体质量 m 为

$$m = 5.83 \times 10^2 \cdot p(M/T)^{1/2} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (1.12)$$

25℃ 空气的 ϕ 值见表 1.1。在 25℃ 和 0.133Pa 时各种气体的 ϕ 值见表 1.2。

从式(1.7)得知, ϕ 与 n 和 $\bar{V}$ 成正比, 而与容器中总的分子数无关。由于分子的平均速度 $\bar{V}$ 很大, 因而 ϕ 值一般都很大。

表 1.1 25℃ 时空气的分子密度、分子入射率 ϕ 、平均自由程 λ 以及单分子层形成时间 τ 的数值与相应的压强 p 数值

p Pa	n (cm^{-3})	ϕ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	λ cm	τ s
1.013232×10^5	2.46×10^{19}	2.88×10^{23}	6.7×10^{-6}	2.9×10^{-9}
1.33322×10^2	3.25×10^{16}	3.78×10^{20}	5.1×10^{-3}	2.2×10^{-6}
1.33322×10^{-1}	3.25×10^{13}	3.78×10^{17}	5.1	2.2×10^{-3}
1.33322×10^{-4}	3.25×10^{10}	3.78×10^{14}	5.1×10^3	2.2
1.33322×10^{-7}	3.25×10^7	3.78×10^{11}	5.1×10^6	2.2×10^3
1.33322×10^{-10}	3.25×10^4	3.78×10^8	5.1×10^9	2.2×10^6
1.33322×10^{-13}	3.25×10	3.78×10^5	5.1×10^{12}	2.2×10^9

表 1.2 在25℃和 0.133Pa 时各种气体的 ϕ 、 λ 和 τ 的数值

气体	ϕ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	λ cm	τ s
H ₂	14.4×10^{17}	9.3	1×10^{-8}
He	10.4×10^{17}	14.7	2.3×10^{-8}
N ₂	3.85×10^{17}	5.0	2.1×10^{-8}
O ₂	3.60×10^{17}	5.4	2.4×10^{-8}
Ar	3.22×10^{17}	5.3	2.6×10^{-8}
空气	3.78×10^{17}	5.1	2.2×10^{-8}
H ₂ O	4.80×10^{17}	3.4	1.1×10^{-8}
CO ₂	3.07×10^{17}	3.3	1.7×10^{-8}

又，若气体是处于完全平衡的条件下，上述结果在 λ （平均自由程） $\gg d$ （特征尺寸）时亦是正确的。分子入射率在真空技术中具有重要意义。

（二）分子从表面的反射

克努曾(Knudsen)最初在低压气体流动的研究中以及后来又在分子束反射的研究中都证明分子碰撞器壁后的反射具有下述规律：

余弦定律 碰撞于固体表面的分子，它们飞离表面的方向与原飞来方向无关。并按与表面法线方向所成角度 θ 的余弦分布。

与飞来方向无关这一点特别重要。这意味着飞来分子可以如一分子束那样从一个相同方向飞来，亦可按任何方向分布飞来，其结果都一样。为了解释这个定律，克努曾提出“吸附层”假说，认为凡是碰撞于表面的分子，都被表面所暂时吸附，在表面上停留一段时间后重新“蒸发”。这个观点已基本为实验所证实。这个定律的重要意义是：

1. 它揭示了固体表面对气体分子作用的一个重要侧面，将分子原有的运动方向性已彻底“消灭”，均按余弦定律漫射。可以看到，固体表面对碰撞分子的漫射作用，亦同其它气体分子对该分子的碰撞作用一样，导致了分子的“混沌性”，并保证了麦克斯韦分布律的成立。

2. 分子在固体表面要停留一定时间，这点有重大的实际意义。这是气体分子能够与固体进行能量交换、动量交换的先决条件。例如气体对表面的换热作用，用高速运动的表面来拖动分子、气体被固体表面吸附等等现象若没有这个停留时间，统统都不能发生。此外这个停留时间，使高真空下气体或蒸汽通过管道需要较长时间。这对用油扩散泵的真空系统获取清洁真空有重要指导意义。

余弦定律仅适用于一般常见材料的常见表面（包括精密研磨过的表面）。实验证明，对于分子尺度光滑的表面，将出现镜面反射，余弦定律失效。

四、气体分子的平均自由程及其自由程分布

1. 单一气体的平均自由程

气体分子在热运动过程中不断地相互碰撞。某分子与其它气体分子两次碰撞之间经过的距离称自由程。以符号 λ 表示。因为这个距离大小是分子速度的函数，故采用平均自由程概念。平均自由程被定义为所有分子在彼此连续碰撞间经过的平均距离；或者定义为同一分子在给定时间内连续碰撞间经过的距离的平均值。若把分子看作直径为 d 的弹性球，并引用麦克斯韦速度分布律，可导出单一气体分子的平均自由程计算式

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (1.13)$$

从上式得知， λ 随压强的降低而成直线增加，当温度和气体种类一定时，则有

$$\lambda p = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2} = \text{常数} \quad (1.14)$$

对于 20℃ 的任何气体 $\lambda = \frac{9.1099 \times 10^{-16}}{d^2 p} \text{ cm}$

对于 20℃ 的空气 $\lambda = \frac{6.519 \times 10^{-1}}{p} \text{ cm}$

从上式可看出，当 $p = 1.333 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时， $\lambda = 50 \text{ m}$ ，远远大于一般真空设备的尺寸，因此，在这样的压强下分子只与容器的器壁碰撞。

2. 混合气体的平均自由程

若混合气体由 A 、 B 两种单一气体组成，与式(1.13)同理可得混合气体自由程为

$$\lambda_{AB} = 4kT / [\pi(d_A + d_B)^2 p_B (1 + \mu_A / \mu_B)^{1/2}] \quad (1.15)$$

$$\lambda_A = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_A d_A^2 + \pi n_B d_{AB}^2 \sqrt{1 + \frac{\mu_A}{\mu_B}}} \quad (1.16)$$

$$\lambda_B = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_B d_B^2 + \pi n_A d_{BA}^2 \sqrt{1 + \frac{\mu_B}{\mu_A}}} \quad (1.17)$$

若两种成分中，一种成分比另一种成分远为稀疏，即 $n_B \ll n_A$ 时，则有

$$\lambda_A = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_A^2 n_A};$$

$$\lambda_B = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\mu_B}{\mu_A} \pi n_A d_{BA}^2}};$$

式中 λ_A 、 λ_B ——分别为 A 种和 B 种气体在混合气体中的平均自由程(cm)。

d_A 、 d_B ——分别为 A 种和 B 种气体分子的直径(cm)

d_{AB} 、 d_{BA} ——为两种分子直径的平均值。即

$$d_{AB} = d_{BA} = \frac{d_A + d_B}{2} \text{ (cm)}$$

n_A 、 n_B ——分别为 A 、 B 种气体分子的密度(cm^{-3})

μ_A 、 μ_B ——分别为 A 、 B 种气体的分子量(g)

3. 分子自由程的分布

不同分子的自由程是不同的。即使同一分子在不同碰撞之间的自由程也是不同的。但是

它们却都按其长度大小的分布遵从着一个完全确定的统计分布规律。

设气体分子是直径大小为 d 的小球，它们之间的碰撞是弹性球碰撞。如图 1.3 所示，设想在位置 $x=0$ 处， $t=0$ 时刻开始，有总数为 N_0 个的分子同时以速度 $\bar{V}$ 向 X 轴正方向飞行，到 t 时刻，在 x 处还有 N 个分子未被碰撞过。再过 dt 时间，在 $x+dx$ 处还剩下 $N+dN$ 个分子。显然此处 N 是随路程而递减的函数； dN 为负值。又设一分子每秒内碰撞其它分子的平均次数为 Z ，于是这 N 个分子在 dt 时间内平均将发生的碰撞次数等于 $NZdt$ 。又由于每碰撞一次就从 N 个分子中减少一个分子，所以在 dt 时间内，从 N 中减少的分子数等于 $NZdt$ ，即

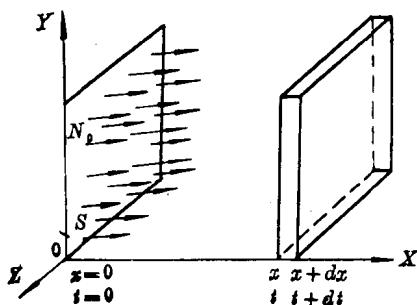


图 1.3 分子自由程分布的计算

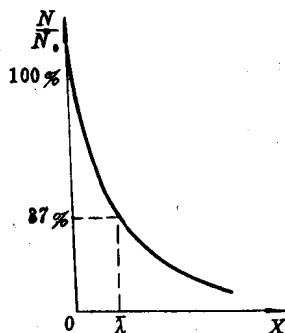


图 1.4 分子按自由程分布的百分比

$$dN = -NZdt = -N \frac{Z}{\bar{V}} dx \quad (1.19)$$

将上式积分有：

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\frac{Z}{\bar{V}} \int_0^x dx$$

并考虑 $\lambda = \frac{\bar{V}}{Z}$ 经整理最后得

$$\frac{N}{N_0} = e^{-x/\lambda} \quad (1.20)$$

式中的 N/N_0 表示一个气体分子经过距离 x 时，未遭遇碰撞的几率。也就是说，总数为 N_0 个分子中，其自由程能大于 x 的分子数有 $N = N_0 e^{-x/\lambda}$ 个。显然，自由程在 x 到 $x+\Delta x$ 之间的分子数为 ΔN 个，

$$\Delta N = \frac{N_0}{\lambda} e^{-x/\lambda} \Delta x \quad (1.21)$$

由式(1.20)算出：当 $x=\lambda$ 时，可得 $\frac{N}{N_0} = \frac{1}{e} \approx 37\%$ 。说明分子的自由程能大于平均自由

程的几率只有 37%，当 $x=2\lambda$ 、 5λ 时， $\frac{N}{N_0}$ 分别为 13.5%，0.7%。可做出 $\frac{N}{N_0} - x$ 分布曲线（图 1.4）。当然，由于在上述公式推导中做了一些假设，尤其为忽略了分子力的影响，使这些结论具有一定的近似性。

4. 分子引力及温度对气体平均自由程的影响

式(1.13)是从分子间仅单纯的作机械弹性碰撞出发推得的公式, 未考虑到分子间存在的引力影响。萨瑟兰(Sutherland)用实验确定了 n 一定时, 分子间的引力及温度对平均自由程的影响, 给出下列关系式

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2 \left(1 + \frac{c}{T} \right)} \quad (1.18)$$

式中 c ——称萨瑟兰常数。是度量分子间引力强度的常数。各种气体的 c 值见表 1.3。
 T ——气体的温度。

从式(1.17)可导出 $\lambda_T = \lambda_\infty / [1 + c/T]$

式中 λ_T ——温度 T 时的平均自由程。

λ_∞ ——为极高温时 ($T = \infty$) 的平均自由程。

表 1.3 萨瑟兰常数 c 的值

气体	133.322Pa时的 λ_∞ (cm)	$c(^{\circ}\text{K})$
氢	1.056×10^{-2}	76
氦	1.6×10^{-2}	79
氮	6.1×10^{-3}	112
氖	1.12×10^{-2}	56
氧	6.87×10^{-3}	132
氩	7×10^{-3}	169
水蒸汽	9.5×10^{-3}	600
氪	5.9×10^{-3}	142

五、离子和电子在气体中的平均自由程

真空技术中, 常常碰到离子和电子在气体中的运动。当它们在气体中运动时, 将与分子碰撞。离子和电子的自由程是指, 离子或电子从与一个分子碰撞到与另一个分子碰撞时的距离。离子或电子本身之间的碰撞不在讨论之列。

对于离子, 可认为它们的直径与分子直径相同; 但在电场的作用下, 它们的运动速率远大于气体分子热运动的速率。因而, 可把气体分子视为静止的。这样, 推导分子自由程时做了假设的粗糙方法在这里就变成严格的了。于是得离子在气体中的平均自由程 λ_i 为

$$\lambda_i = \frac{1}{\pi d^2 n} = \sqrt{2} \lambda \quad (1.22)$$

式中 d ——分子或离子的直径

至于电子, 在电场作用下, 其运动速率更快, 分子同样可视为静止的; 但电子的直径比气体分子的直径小得多。两者的平均值接近于气体分子直径的 $1/2$ 倍。所以电子的平均自由程 λ_e 为