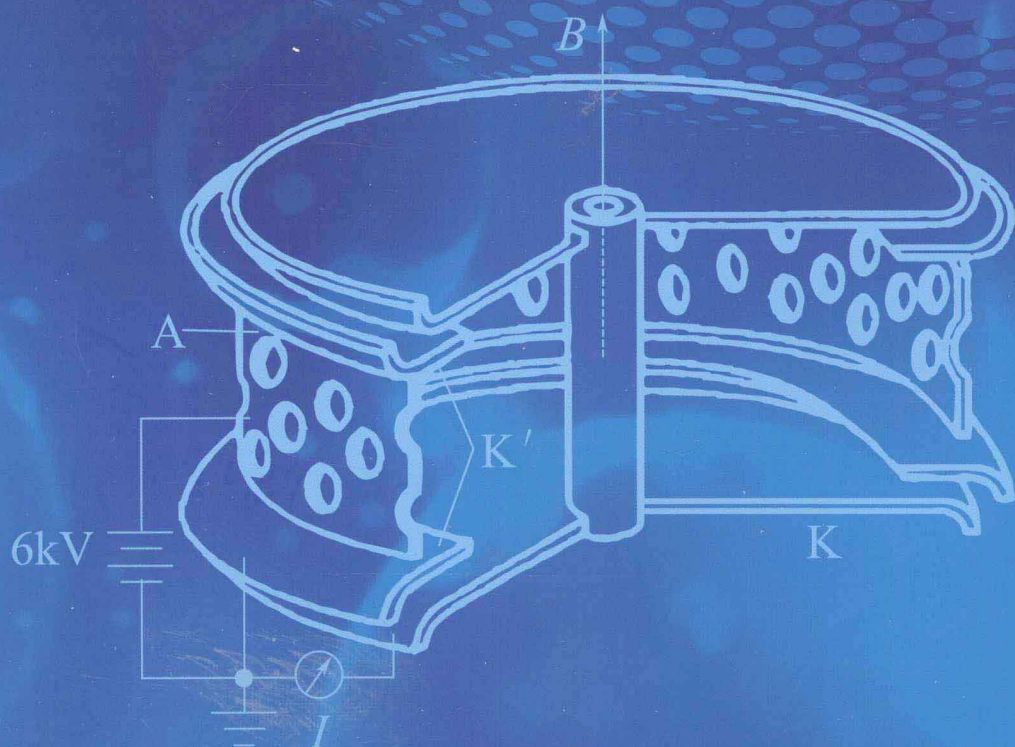
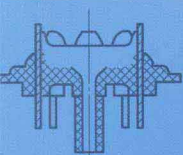




真空科学技术丛书

超高真空

崔遂先 王荣宗 编著



化学工业出版社



真空科学技术丛书

超高真空

崔遂先 王荣宗 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共分 6 章。比较全面系统地阐述了超高真空技术涉及的气体分子运动的经典理论、主要常用公式, 各类超高真空扩散泵、涡轮分子泵、溅射离子泵、低温泵, 超高真空阀门、挡板等元部件, 超高真空测量, 超高真空系统设计及维护运转。

本书可供从事超高真空技术工作的专业技术人员、操作人员使用, 亦可作为大专院校师生的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

超高真空/崔遂先, 王荣宗编著. —北京: 化学工业出版社, 2013. 8

(真空科学技术丛书)

ISBN 978-7-122-17646-2

I. ①超… II. ①崔…②王… III. ①超高真空 IV. ①TB7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 129476 号

责任编辑: 戴燕红

文字编辑: 丁建华

责任校对: 边涛

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15½ 字数 376 千字 2013 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

《真空科学技术丛书》编写人员名单

主 编 达道安

副 主 编 张伟文 邱家稳 杨乃恒

参编人员（按姓氏笔画排序） 王荣宗、王欲知、王敬宜、王德喜、达道安、
刘玉魁、刘喜海、杨乃恒、杨亚天、李云奇、
李得天、邱家稳、邹惠芬、张伟文、张涤新、
张景钦、陆 峰、范垂祯、郑险峰、查良镇、
徐成海、谈治信、崔遂先、薛大同、薛增泉

技术编辑 谈治信

编辑助理 权素君 曹艳秋

丛书序

真空科学技术是现代科学技术中应用最为广泛的高技术之一。制备超纯材料需要超高真空技术，太阳能薄膜电池及芯片制作需要清洁真空技术，航天器空间环境地面模拟设备需要大型真空容器技术。真空科学技术已渗透到人们的教学、科研、生产过程、经济活动以及日常生活中的方方面面，人们普遍认识到了真空科学技术的重要性。

真空科学技术是一门涉及多学科、多专业的综合性应用技术，它吸收了众多科学技术领域的基础理论和最新成果，使自己不断地进步和发展。真空科学技术的应用标志着国家科学和工业现代化的水平，大力发展真空科学技术是振兴民族工业，实现国家现代化的基本出发点。

多年来，党和国家政府非常重视发展真空科学技术。大学设立了真空科学技术专业，培养高层次真空专业人才；兴办真空企业，设计、制造真空产品；成立真空科学技术研究所开发新技术，提高真空应用水平；建立了相当规模和水平的真空教学、科研和生产体系；独立自主地生产出各种真空产品，满足了各行业的需求，推动了社会主义经济的发展。

在取得丰硕的物质成果和经济效益的同时，真空科技人员积累了宝贵的理论认知和实践经验。在和真空科学技术摸、爬、滚、打的漫长岁月中，一大批人以毕生的精力、辛勤的劳动亲身经历了多少次失败的痛苦和成功的喜悦。通过深刻的思考与精心的整理换得了大量的实践经验，这些付出了昂贵代价得来的知识是书本上难以学到的。经历了半个世纪沧桑岁月，当年风华正茂的真空科技工作者均年事已高，霜染鬓须，退居二线。唯一的希望是将自己积累的知识、技能、经验、教训通过文字载体传承给新一代的后来人，使他们能够在前人搭建的较高平台上工作。基于这一考虑，在兰州物理研究所支持下，我们聚集在一起，成立了《真空科学技术丛书》编写委员会，由全国高等院校、科研院所及企业中长期从事真空科

学技术研究工作的工程技术人员组成。编写一套《真空科学技术丛书》，系统地、完整地、从真空科学技术的基本理论出发，重点叙述应用技术及应用的典型例证。这套丛书分专业、分学科门类编写，强调系统性、理论性和实用性，避免重复性。这套丛书的出版是我国真空科学技术工作者大力合作的成果，汇集了我国真空科学技术发展的经验，希望这套丛书对 21 世纪我国真空科学技术的进步和发展起到推动作用，为实施科教兴国战略做出贡献。

这套丛书像流水一样持续不断，是不封闭的系列丛书，只要有相关著作就可以陆续纳入这套丛书出版。《丛书》可供大专院校师生，科学研究人员，工业、企业技术人员参考。

这套丛书成立了编写委员会，设主编、副主编及参编人员、技术编辑等，由化学工业出版社出版发行。部分真空界企业提供了资助，作者、审稿者、编辑等付出了辛勤劳动，在此一并表示衷心感谢。

达道安

2012 年 03 月 22 日

前言

20 世纪五六十年代蓬勃发展起来的吸附泵（蒸发钛泵、溅射离子泵等）和低温泵，能够彻底避免油蒸气污染，全无油超高真空，使人类用超高真空技术在地面上获得极洁净的环境空间状态。这种清洁的没有油蒸气和烃类化合物污染的空间环境，广泛用于现代尖端科学技术各个方面，例如，欧洲联合核子研究中心（CDRN）对撞机、分子束外延生长设备、纳米材料和特殊薄膜的制备、矿石及生物化石成分分析、固体材料表面的分析仪器以及现代半导体材料和大规模集成电路生产等，都和超高真空技术息息相关。

鉴于目前国内从事超高真空技术应用的人员不断地大量增加，大专院校取消了真空专业，以及国内缺少有关超高真空知识方面书籍的现状。我们在《真空设计手册》中有关超高真空系统计及极高真空获得内容的基础上，本着全面介绍、突出重点和着重实用的方针下编写出本书。本书较全面地介绍了超高真空技术的基础理论，系统地阐述了超高真空的获得、测量，超高真空设备的设计、检漏、材料的选用以及设备运转。

超高真空在真空技术领域和技术含量较高，从事超高真空技术工作的人员，必须具备一定的理论基础和掌握设备的操作运转基本知识。由于在超高真空中，气体分子非常稀薄，因此对容器漏率的要求非常严格，材料的选用要非常慎重，系统烘烤的温度、温度的均匀度、烘烤时间、升温降温速度等，都会极大地影响超高真空极限压力。希望本书能给广大读者提供一些最基本的资料与方法。

全无油超高真空是超高真空技术的一大亮点，书中突出介绍了无油或半无油清洁真空泵原理及特性，为需要清洁真空的技术人员提供设计参考。

鉴于超高真空系统中的主要气源是系统内各种材料的放气，减少进入系统内的气源是获得超高真空的关键技术，因而，本书用较大篇幅特别突出阐述超高真空材料的选用和预处理、高温烘烤运转技术以及检漏等在获得超高真空技术中的重要性。

本书用一章的篇幅对超高真空测量技术各个方面，全面、完整地加以阐述。这是由于测量规管的选用不当或规管的安装位置以及测量规管的烘烤规范不完善，都将引起给出的测试数据产生数量级的测量误差。

书中第 4 章由王荣宗同志主笔，其余章节由崔遂先编写。

进入 21 世纪以来，超高真空技术发展进入相对稳定时期，但是在科

技高速发展的今天，对于超高真空领域里的诸多特殊的技术性问题的论述，难以完整地进行探讨，本书仅能起到抛砖引玉的作用。由于作者水平的局限性，书中的疏漏和不足之处，恳请读者批评赐教。

《真空科学技术丛书》编辑部的谈治信、曹艳秋、权素君同志在书稿的编写、打印、校对工作中给予的大力支持，在此，表示诚挚的感谢。

崔遂先，王荣宗

2013年8月1日

目录

CONTENTS

第 1 章 超高真空技术概述

1

1.1 气体分子热运动速度	2
1.2 气体分子的平均自由程 $\bar{\lambda}$	3
1.3 气体分子碰撞次数	7
1.3.1 气体分子之间（或电子与气体分子间）的碰撞次数	7
1.3.2 分子与器壁碰撞数（碰撞频度）	7
1.4 气体压力	8
1.5 表面形成单分子层的时间	8
1.6 气体分子在材料表面的吸附	9
1.6.1 物理吸附速率方程	10
1.6.2 化学吸附速率方程	11
1.7 脱附速率	11
1.7.1 一级脱附速率	12
1.7.2 二级脱附速率	12
1.8 吸附等温线（平衡状态下吸附量）	13

第 2 章 超高真空泵

16

2.1 超高真空油扩散泵	16
2.1.1 超高真空油扩散泵的极限压力	16
2.1.2 泵的返油率	17
2.1.3 挡油帽	18
2.1.4 挡板	19
2.1.5 冷阱	20
2.1.6 气体的反扩散	20
2.1.7 扩散泵油	22
2.1.8 扩散泵油分馏装置	23
2.1.9 扩散泵的抽气速率	24
2.1.10 扩散泵临界前级压力	27
2.1.11 扩散泵的加热功率	29

2.1.12	扩散泵的不稳定性	29
2.2	涡轮分子泵	30
2.2.1	涡轮分子泵的结构、抽气原理	30
2.2.2	分子泵的抽速和压缩比	31
2.2.3	涡轮分子泵极限压力	35
2.2.4	涡轮分子泵轴承及动平衡	36
2.2.5	涡轮分子泵操作与运转	37
2.2.6	国产立式涡轮分子泵	38
2.3	溅射离子泵	39
2.3.1	溅射离子泵抽气原理	39
2.3.2	二极溅射离子泵的抽速	42
2.3.3	二极溅射离子泵的极限压力	44
2.3.4	二极溅射离子泵的不稳定性	44
2.3.5	二极溅射离子泵的改进	46
2.3.6	溅射离子泵的磁场与漏磁	48
2.3.7	溅射离子泵的启动特性	49
2.3.8	溅射离子泵的预抽	50
2.3.9	溅射离子泵的使用寿命	51
2.3.10	溅射离子泵性能参数	51
2.4	低温泵	52
2.4.1	概述	52
2.4.2	低温泵的分类	53
2.4.3	低温泵的极限压力	54
2.4.4	低温泵的抽速	56
2.4.5	低温泵的热负荷	63
2.4.6	低温泵的制冷时间	67
2.4.7	低温泵工作寿命	67
2.4.8	低温泵的启动压力（转换压力）	69
2.4.9	贮槽式低温泵	70
2.4.10	氦流程低温泵	71
2.4.11	小型制冷机低温泵	74

第3章 超高真空用法兰、阀门、冷阱

85

3.1	金属超高真空法兰	85
3.1.1	Batzer 密封法兰	86
3.1.2	角形密封法兰	87
3.1.3	Wheeler 法兰	87
3.1.4	ConFlat 法兰	88
3.1.5	阶梯密封法兰	88
3.1.6	金属密封法兰标准	89

3.2 氟橡胶密封超高真空法兰	90
3.3 真空管路及真空规管接头	92
3.3.1 超高真空管路接头型式	92
3.3.2 真空计规管接头	92
3.3.3 柔性管路	93
3.4 真空传动部件	94
3.4.1 膜片、波纹管传动	94
3.4.2 磁力传动	95
3.4.3 磁流体传动密封	99
3.4.4 液态金属密封	103
3.5 电极引入部件、观察窗	105
3.5.1 电极引入部件	105
3.5.2 观察窗	111
3.6 真空阀门	113
3.6.1 真空阀门的分类	113
3.6.2 真空阀门基本型号	114
3.6.3 超高真空阀门	115
3.6.4 挡板和阱	118

第4章 超高真空测量

123

4.1 概述	123
4.2 全压力测量	125
4.2.1 超高真空全压力测量的要求	125
4.2.2 B-A 型热阴极超高真空电离计	126
4.2.3 其他超高真空热阴极电离计	128
4.2.4 冷阴极超高真空电离计	132
4.2.5 超高真空校准	136
4.2.6 测量方法及影响测量因素	138
4.3 分压力测量及气体成分分析	140
4.3.1 超高真空气体成分分析及分压力测量对真空质谱计的要求	140
4.3.2 常用术语及真空质谱计主要技术指标	140
4.3.3 超高真空用的质谱计	144
4.3.4 超高真空系统残余气体成分分析	157
4.3.5 真空系统气体组分的分压力测量	159
4.3.6 超高真空分压力测量常用数据表	162

第5章 超高真空系统

166

5.1 概述	166
5.2 玻璃超高真空系统	170

5.2.1	超高真空常用玻璃	171
5.2.2	玻璃的封接	172
5.2.3	玻璃的放气与除气	174
5.2.4	玻璃的渗氦	178
5.2.5	玻璃真空系统制作	179
5.3	金属超高真空系统	181
5.3.1	金属超高真空系统设计	181
5.3.2	超高真空抽气机组	192

第 6 章	超高真空系统检漏、运转与维护	202
--------------	-----------------------	------------

6.1	超高真空系统的安装	202
6.2	超高真空系统的检漏	202
6.2.1	真空系统（容器、部件）漏气的判断	202
6.2.2	真空系统允许的最大漏率	203
6.2.3	系统漏率的测量	204
6.2.4	检漏仪、检漏方法和示漏物质的选择	207
6.2.5	真空设备检漏须知	224
6.3	超高真空系统的运转	227
6.3.1	超高真空系统的预抽（粗抽）	227
6.3.2	超高真空系统烘烤除气	228
6.3.3	超高真空泵操作注意事项	230
6.3.4	超高真空系统的维护	232

参考文献	235
-------------	------------

第1章

超高真空技术概述

真空是指低于一个环境大气压的空间状态。真空状态可分为自然真空和人工真空，自然真空是指地球外层空间以及星际间的空间状态。人工真空是指人类用真空泵从一个与大气隔绝的容器中将气体抽出而获得压力低于环境大气压的特定空间。

为了研究方便，根据低压下气体的性质、抽气手段、测量方法等方面，通常将真空度粗略地划分为几个区域。对于真空区域的划分，国际间没有统一的标准，表 1-1 是我国 GB/T 3163—2007 标准规定的真空区域划分，《真空设计手册（第三版）》的真空区域划分见表 1-2，二者基本一致，因此本书采用的超高真空是指 $10^{-5} \sim 10^{-9}$ Pa 压力区间。

表 1-1 真空区域划分（一）

低真空	中真空	高真空	超高真空	极高真空
$10^5 \sim 10^2$ Pa	$<10^2 \sim 10^{-1}$ Pa	$<10^{-1} \sim 10^{-5}$ Pa	$<10^{-5} \sim 10^{-9}$ Pa	$10^{-9} \sim 10^{-14}$ Pa

注：选自 GB/T3163—2007。

表 1-2 真空区域划分（二）

低真空	中真空	高真空	超高真空	极高真空
$10^5 \sim 10^2$ Pa	$<10^2 \sim 10^{-1}$ Pa	$<10^{-1} \sim 10^{-5}$ Pa	$<10^{-5} \sim 10^{-9}$ Pa	$<10^{-9}$ Pa

注：选自兰州物理研究所编第三版《真空设计手册》。

17 世纪，伽利略（Galileo）第一个用活塞泵建立真空之后，1643 年托利拆里（Torricelli）发明了水银气压计，1650 年冯·格里克（Guericke）发明了第一台真空泵。此后 200 多年真空技术发展很慢，一直停滞在粗真空，应用范围也受到很大局限，直到麦克劳（McLeod）发明了压缩式真空规将压力测量扩展到高真空。1905 年盖德（Gaede）相继发明了机械真空泵、分子泵、扩散泵等获得真空手段之后，真空技术才从低真空发展到高真空。20 世纪 40 年代，当时的获得手段虽然可以获得超高真空，由于受电离真空规管 X 射线的限制，只能测量高真空。1950 年贝阿德（Bayard）和阿尔珀特（Alpert）将电离计规管的圆桶型接收极改为很细的直丝收集极（即 B-A 规），使得真空度测量范围扩大了三个数量级，从而开创了超高真空时代。20 世纪五六十年代，各类超高真空泵、超高真空测量以及超高真空

用元器件（阱、阀门、传动轴）包括金属密封法兰的快速发展，使超高真空技术达到实用阶段，目前超高真空在科学研究、高能离子加速器、核聚变装置、空间环模装置、微量材料分析、分子束（激光束）外延生长、超纯材料提炼、固体表面现象研究（俄歇电子能谱仪、X射线光电能谱仪）以及材料的表面改性等方面都得到广泛的应用。

超高真空状态和高真空相比，单就气体分子运动状态来说，并没有太大的区别，都属于气体分子的平均自由程远大于真空容器线性尺寸的分子流状态。由于极高真空中气体分子数密度很低，分子平均自由程变得更长，在超高真空条件下，容器内气体分子间几乎不发生碰撞，而是不断与器壁分子交换能量后飞离表面。对碰撞在容器壁上的气体分子，克努森提出“吸附层”假说，认为凡是碰撞在固体表面分子，被固体表面捕获，在固体表面上滞留一段时间后重新蒸发离去，飞离表面时的方向按与表面法线方向所成角度 θ 呈余弦分布，与分子原先飞来方向无关。

对于动态超高真空来说，从器壁发出的气体分子在空间形成的压力分布是非均匀态，即空间的压力分布取决于真空容器形状。工件放置在容器内不同的位置上，表面受到来自容器壁的分子的碰撞数并不相同。此外，若超高真空容器的抽气系统采用低温冷阱或低温泵，由于抽气面的温度不同于真空容器壁的温度，还会引起容器内各处气体温度不等，动态超高真空中气体的非均匀不等温状态对压力测量的影响，应当引起足够的注意。特别在对于要求精度高的应用领域，往往需要采用碰撞压力转换器进行压力测量，才能得到更正确的压力测量值。

区别超高真空与高真空另一个最重要的标志是清洁度，即表面形成一个单分子层的时间，它比高真空更长，在 1.3×10^{-5} Pa时，气体分子布满表面一个单分子层所需要的时间 τ 仅为22s，在 10^{-9} Pa压力下，表面形成一个单分子层大约需要50h，这就有足够的时间去进行各种表面物理（吸附、逸出功、表面电势、电子发射等）和化学表面（腐蚀、催化等）现象的研究。

超高真空应用中，人们最关心的理想气体的经典定律有以下几方面。

1.1 气体分子热运动速度

气体分子运动的理论模型假设所研究的气体体积中包括大量的分子，并处于不断的无规则运动中，并具有各个方向和各种速度。分子除相互碰撞之外，它们之间不存在作用力，因而气体分子能均匀分布并充满整个容器空间，分子与气壁或相互间碰撞前（飞越的距离很短，不考虑地心引力的影响）作直线运动。

气体分子间相互碰撞都属于弹性碰撞，即每次碰撞时速度发生变化，而能量守恒，气体分子的热运动速度通常用麦克斯韦速度分布定律来描述。

在 N 个气体分子中，分子的热运动速度介于 $v \rightarrow v+dv$ 之间的分子数 dN_v 有：

$$dN_v = F(v)dv = 4\pi N \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{kT} \times \frac{m_0 v^2}{2}} v^2 dv \quad (1-1)$$

式中， $F(v)$ 为速度 v 的连续函数，称为麦克斯韦速度函数。若以 v 为横坐标， $F(v)$ 为纵坐标，可绘出图1-1所示的不同温度下气体分子速度分布曲线。曲线与横坐标所包围的面积表示分子总数。 $F(v)dv = dN_v/N$ 为速度在 $v \rightarrow v+dv$ 之

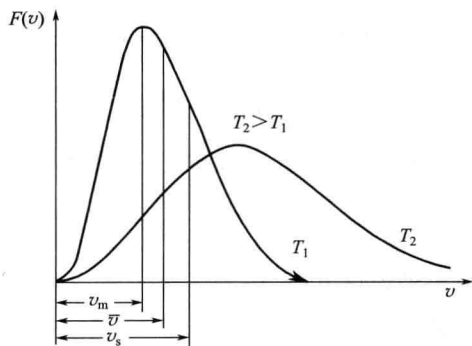


图 1-1 气体分子速度分布曲线

间的分子相对数目，或一个分子速度在 $v \rightarrow v + dv$ 之间的概率。 $F(v)$ 为速度 v 附近单位速度间隔中的分子相对数目。

由分子运动论可得三种气体分子速度如下。

(1) 气体分子最可几速度 v_m

最可几速度 v_m 是气体分子所具有各种不同热运动速度中出现机会最多的速度。它对应于速度分布曲线最高点的速度，数学上就是 $F(v)$ 最大值时所对应的 v 值。

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 4.078 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1-2)$$

(2) 气体分子平均速度 $\bar{v}$

所有气体分子的速度加起来除以分子总数所得的商，就是算术平均速度 $\bar{v}$ ，即

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^\infty v dN_v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 4.601 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1-3)$$

(3) 气体分子均方根速度 v_s

所有气体分子的速度平方加起来除以分子总数所得的商再开方，就是分子均方根速度

$$v_s = \sqrt{\frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN_v} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 4.994 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1-4)$$

三种速度之间的关系为

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_m \quad v_s = \sqrt{\frac{3}{2}} v_m \quad v_s = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \bar{v}$$

上述各式中 k ——玻耳兹曼常数， $1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ；

R ——摩尔气体常数， $8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ；

T ——气体热力学温度，K；

m_0 ——一个气体分子的质量，kg；

M ——气体摩尔质量，kg/mol。

1.2 气体分子的平均自由程 $\bar{\lambda}$

1889 年，克劳修斯 (R. Clausius) 提出气体分子自由程的概念；气体的一个分

子, 从一次碰撞到另一次碰撞之间飞行的路程, 称为自由程, 跟踪某一个分子的大量自由程的平均值称为气体分子的平均自由程 $\bar{\lambda}$ 。

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2} = 3.107 \times 10^{-24} \frac{T}{p d^2} \quad (1-5)$$

若温度及气体种类一定, 根据上式则 $\bar{\lambda}$ 与 p 的乘积为一常数;

$$\bar{\lambda} p = \frac{k T}{\sqrt{2} \pi d^2} = \text{常数} \quad (1-6)$$

式中 $\bar{\lambda}$ ——气体分子平均自由程, m;

n ——气体分子数密度, 个/ m^3 ;

d ——气体分子直径, m;

T ——气体的温度, K;

k ——玻耳兹曼常数, $1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$;

p ——气体压力, Pa。

对于 20°C 的空气

$$\bar{\lambda} = \frac{6.667 \times 10^{-3}}{p} \approx \frac{6.7}{p} \times 10^{-3} [\text{m}] \quad (1-7)$$

温度 20°C , 压力 1Pa 时的常见气体分子平均自由程, 见表 1-3。

表 1-3 温度 20°C , 压力 1Pa 时的常见气体分子平均自由程 $\bar{\lambda}$

气 体	空气	氢	氮	氧	氩	氙	氪	甲烷	二氧化碳	汞	水
分子直径/ $\times 10^{-10} \text{ m}$	3.72	2.75	3.75	3.64	2.18	3.67	2.60	4.19	4.65	6.26	4.68
平均自由程/ $\times 10^{-3} \text{ m}$	6.6	12	6.5	6.9	19.2	6.8	13.5	5.2	4.2	2.3	4.2

在单一气体分子平均自由程公式推导中, 将气体分子视为具有确定直径的刚性小球。事实上, 分子间的碰撞还存在力场间的相互作用, 当两个粒子接近到一定距离时, 分子间的斥力使分子飞行轨道改变, 这个距离 (从两分子的中心算起) 定义为分子的有效直径。分子间有引力和斥力两种作用力, 分子之间距离较大时, 分子间的引力使分子飞行路径弯曲, 使分子间更容易碰撞。分子间距离很近时, 分子间的斥力起作用, 使分子改变路径。温度愈高, 分子的动能愈大, 能克服斥力作用更接近另外分子, 所以有效直径变小。温度愈低, 分子动能愈小, 引力作用愈明显, 有效直径变大, 引力和斥力二者都是温度的函数。实际上, 只有当两个分子很接近时, 斥力的作用才明显, 分子间的碰撞, 引力的作用更为重要。肖节伦德考虑到引力作用, 给出分子碰撞有效直径随温度按下式变化:

$$d_T = d_\infty \sqrt{1 + \frac{C}{T}} \quad (1-8)$$

式中 T ——气体热力学温度, K;

d_T ——温度为 T 时分子的有效直径, m;

d_∞ ——温度为 ∞ 时分子的有效直径, 即刚球模型的刚球直径, m;

C ——肖节伦德常数。肖节伦德常数 C 是分子间引力作用强弱的一个量度, 数值愈大表示引力愈强。表 1-4 给出了一些常见气体的肖节伦德常数 C 。

1-4 肖节伦德常数 C

气 体	C	温度范围/K	气 体	C	温度范围/K
H ₂	66.8	20~100	NO	133	20~100
He	72.9	20~100	O ₂	125	14.8~829
Ne	64.1	20~100	Cl ₂	345	20~100
Ar	148	20~100	N ₂ O	263	20~100
Kr	188	16.3~100	CO ₂	253	20~100
Xe	252	15.3~100.1	CH ₄	169	20~100
N ₂	104.7	19.8~825	C ₂ H ₂	320	20~100
CO	102	20~100	C ₂ H ₄	225	20~250
空气	113	20~100	C ₂ H ₆	252	20~250

将式(1-8)代入式(1-5),则得考虑温度影响后单一气体分子平均自由程公式:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d_{\infty}^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)} = 3.107 \times 10^{-24} \frac{1}{p d_{\infty}^2} \times \frac{T}{\left(1 + \frac{C}{T}\right)} \quad (1-9)$$

式中 $\bar{\lambda}$ ——分子平均自由程, m;

n ——气体分子数密度, 个/m³;

p ——气体压力, Pa;

其余符号意义同式(1-8)。

真空技术中将分子平均自由程 $\bar{\lambda}$ 与容器直径尺寸 d 的比值 $\bar{\lambda}/d$ 称为克努森数,用 Kn 表示,用于真空度区域判断的依据。如果 $Kn \ll 1$,气体分子间的碰撞为主,属于粗真空、低真空;若 $Kn \gg 1$,气体分子与容器壁的碰撞为主,属于高真空、超高真空。

知道分子的平均自由程及平均速度,很容易计算出气体分子在平均自由程距离内飞行的时间(延续时间) t

$$t = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}} \quad (1-10)$$

式中 t ——分子在平均自由程内飞行时间, s;

$\bar{\lambda}$ ——分子平均自由程, m;

$\bar{v}$ ——分子平均速度, m/s。

表 1-5 给出了真空技术中常见的几种气体分子在自由程距离内的飞行时间 t 。

表 1-5 几种气体分子在自由程距离内的飞行时间 t

气体	H ₂	N ₂	O ₂	空气	He	CO ₂	CO
标准状态下飞行时间/ $\times 10^{-10}$ s	0.97	1.895	2.1	1.89	2.06	1.51	1.84
20℃, 1Pa 压力下飞行时间/ $\times 10^{-3}$ s	0.68	1.4	1.6	1.4	1.5	1.1	1.08

对于离子在气体中的平均自由程,可认为离子的直径与分子的直径相同,由于电场对离子的加速作用,离子的速度远大于分子的热运动速度,这样,就可以将气体分子视为静止,从而推导出离子的平均自由程 $\bar{\lambda}_i$

$$\bar{\lambda}_i = \frac{1}{\pi n d^2} = \sqrt{2} \bar{\lambda} \quad (1-11)$$

电子的运动速度更快,同样可将分子视为静止,但电子的有效直径很小,与分子直径相比,可以忽略不计,因而相互碰撞的半径小一半,上式中的 d^2 用 $(d/2)^2$ 代替,即可求得电子在气体中的平均自由程 $\bar{\lambda}_e$ 。