

真空技術

KENZOU

2022.07.09

真空技術の基礎となるのは気体分子運動論で、その知識がなければ一步も先に進めないといった感じですね。本レポートは気体分子運動論の知識がどのように活用されているのか、気体分子運動論の応用という観点から真空技術を眺めたものになっています。真空技術にとって重要な真空ポンプの技術関連の話題は完全にスルーしています。

§ 1.

気体分子運動論からの帰結

1 - 1 . マクスウェルの速度分布関数

気体分子の総数を N 個とします。速度の x 成分が v_x と $v_x + dv_x$ の間にある割合を $g(v_x)dv_x$, 同様に y, z 成分の割合を $g(v_y), g(v_z)$ として、分子の速度が $\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ にある分子 (dN 個) の割合が

$$\frac{dN}{N} = F(\mathbf{v})d\mathbf{v} = g(v_x)g(v_y)g(v_z)dv_xdv_ydv_z, \quad \left(\int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{v})d\mathbf{v} = 1 \right) \quad (1.1)$$

で与えられるとき、 $F(\mathbf{v})$ をマクスウェルの速度分布関数 (確率密度関数) といいます。この関数の具体的な形は

$$\left. \begin{aligned} g(v_x) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \\ g(v_y) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \\ g(v_z) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \end{aligned} \right\} \rightarrow F(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)d\mathbf{v} \quad (1.2)$$

で、各速度成分の分布関数は正規分布の確率密度関数¹となっています。一般に、変数 x についての規格化された確率密度関数を $P(x)$ とすると、 x に関するある性質 $y(x)$ の平均値は

$$\bar{y} = \int_{\text{all}} y(x)P(x)dx \quad (1.3)$$

で与えられるので、これから速度 \mathbf{v} の x 成分の平均 \bar{v}_x を求めると²

$$\begin{aligned} \bar{v}_x &= \iiint_{-\infty}^{\infty} v_x F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \iiint_{-\infty}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

¹ $\mathcal{G}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$, μ : 平均, σ : 分散。この場合 $\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0, \sigma = \sqrt{k_B T/m}$
² $\int x \exp(-mx^2/2kT) dx = (kT/m) \exp(-mv^2/2kT)$

同様にして $\bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$ となり、このことは気体は全体としてどの方向にも流れていない、つまり容器内に静止していることを表しています。 x の正の方向に速度成分を持つ分子の数を N_x^+ とすると v_x の積分範囲を $0 \leq v_x \leq \infty$ として (1.1) より全体の半分になっていることが確認できます。

$$\begin{aligned} \frac{N_x^+}{N} &= \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z F(v_x, v_y, v_z) \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) = \frac{1}{2} \quad (1.5) \\ \therefore N^+ &= \frac{1}{2} N \end{aligned}$$

分布関数 $F(v)$ は速度ベクトル情報を持ちますが、速度の大きさだけを問題にする場合はスカラーで表した分布関数 $f(v)$ が便利です。速度の大きさが $v \sim v + dv$ の範囲にある気体分子の分布確率を $f(v)dv$ とすると、微小体積要素 $dv_x dv_y dv_z$ は極座標表示で $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi$ と変換されるので、 θ, ϕ の積分領域を $0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi$ とすれば

$$\begin{aligned} f(v)dv &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad \left(\int_0^\infty f(v)dv = 1 \right) \quad (1.6) \end{aligned}$$

となります。これは速度空間での厚み dv の球殻に含まれる気体分子数の割合を表します。図 1 に N_2, H_e, H_2 ガスの $T = 300K$ での速度分布関数 $f(v)$ を示しておきます。

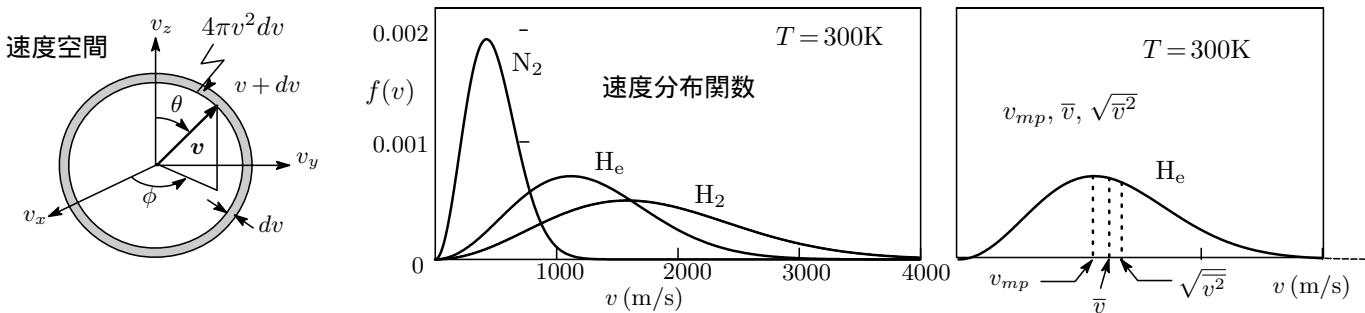


図 1: 速度分布関数

1 - 2 . 平均速度 \bar{v} , 平均自乗速度 $\overline{v^2}$, 根平均自乗速度 $\sqrt{\overline{v^2}}$, 最大確率速度 v_{max}

速度分布関数 $f(v)$ を使って平均速度 \bar{v} , 平均自乗速度 $\overline{v^2}$, 根平均自乗速度 $\sqrt{\overline{v^2}}$, 最大確率速度³ v_{mp} を求めると次のようになります⁴。

- ・ 平均速度 : $\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$
- ・ 平均自乗速度 : $\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \frac{3k_B T}{m} \quad (1.7)$
- ・ 根平均自乗速度 : $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$
- ・ 最大確率速度 : $v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (\because df(v)/dv = 0)$

³分子がその速度をもつ確率が最大となる速度。

⁴公式 $\int_0^\infty x^3 \exp(-mx^2/2kT) dx = 2(kT/m)^2$, $\int_0^\infty x^4 \exp(-mx^2/2kT) dx = 3\sqrt{\pi/2}(kT/m)^{5/2}$ を使う。

平均速度 \bar{v} や最大確率速度 v_{mp} は気体の圧力 p に関係しません。また、各速度の比をとると

$$v_{mp} : \bar{v} : \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} = 1 : 1.128 : 1.225 \quad (v_{mp} < \bar{v} < \sqrt{\bar{v}^2}) \quad (1.8)$$

となります (図 1 右参照)。

(例) 20°C での窒素分子 N_2 (分子量: $M=28$) の平均速度 \bar{v} 。 $m = M \times 10^{-3}/N_A$ [kg] (N_A : アボガドロ数 $6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$) において

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8 \times 1.38 \times 10^{-23} \times (273.15 + 20)}{3.14 \times 28 \times 10^{-3} / 6.02 \times 10^{23}}} = 471 \text{ms}^{-1}$$

あるいは気体定数 $R = N_A k_B$ を使えば

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 10^7 \times (273.15 + 20)}{\pi \times 28}} = 417 \text{ms}^{-1}$$

これは京都から東京までの直線距離は 368km ですから、京都を飛び出した N_2 分子は約 13 分で東京に着くといった速さです。

1 - 3 . 自由行程

A. 平均自由行程 λ

圧力 p の下にある気体分子が衝突から次の衝突まで走る距離を自由行程 (ℓ) といい、単位時間内の自由行程の総和の平均値を平均自由行程 (λ) といいます。1 種類の気体分子の衝突頻度 z (気体分子 1 個あたり単位時間に衝突する回数) は

$$z = \sqrt{2} n \pi d^2 \bar{v} \quad [\text{回/s}] \quad (n: \text{分子数密度}) \quad (1.9)$$

与えられ、密度 n すなわち圧力に比例します。 \bar{v} は 1 秒間に走る距離の平均値なので、平均自由行程 λ は

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} \quad (1.10)$$

と表せます⁵。 λ は \bar{v} に関係せず、分子数密度 n に反比例します。 $n = p/k_B T$ を上式に入れると

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} = 3.106 \times 10^{-24} \frac{T}{d^2 p} \quad [\text{m}] \quad (1.11)$$

平均自由行程 λ は温度 T 一定の下では圧力 p に反比例します。

(例) $T=20^\circ\text{C}$, $p=1 \text{Pa}$ の中真空状態における N_2 ガスの衝突頻度 z と平均自由行程を求めます。

$d=0.378 \times 10^{-9} \text{m}$ であるので

$$z = \frac{\sqrt{2} \pi d^2 \bar{v}}{k_B T} p = 73,850 \quad [\text{回/s}]$$

$$\lambda = 3.106 \times 10^{-24} \times \frac{293}{(0.378 \times 10^{-9})^2 \times 1} = 0.0064 \text{m} = 6.4 \text{mm}$$

これは N_2 分子サイズの約 1000 万倍程度の距離となります。ちなみに 1 気圧 (10^5Pa) では $\lambda = 6.4 \times 10^{-5} \text{mm}$, 分子サイズ 200 個程度の距離で相当混み合っていますね。

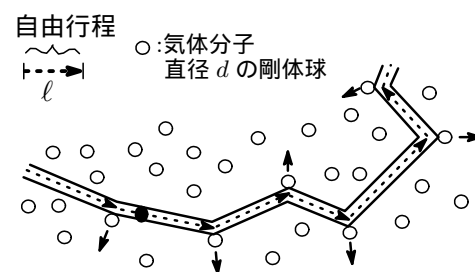


図 2: 自由行程

⁵平均速度でなく v を用いた詳細な計算結果は $z_1 = \frac{0.677}{n \pi d^2}$ となりますが、(1.10) の $z_1 = \frac{0.707}{n \pi d^2}$ と大きく異ならない。

B. 自由行程の分布

時刻 $t = 0$ で一斉に同じ方向に速度 v で走り出す N_0 個の分子の集団を考えます。これは容器内に入っている気体分子の中から選んでも良いし、もっと直接的に外部から入射する分子ビームを考えてもいいです。この集団の内のあるものは他の分子との衝突により方向を変えて脱落していくので、時刻 t には $N (< N_0)$ 個の分子集団となっています。

z_v を速度 v の 1 個の分子の単位時間あたりの衝突数とすると時刻 t から $t + dt$ の間に分子集団が起こす衝突数は $z_v N dt$ 、時間 dt の間に集団から脱落していく分子数 dN は、したがって

$$dN = -z_v N dt \quad (1.12)$$

となります。時刻 t における集団分子の数を N とすると

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = - \int_0^t z_v dt \rightarrow N = N_0 e^{-z_v t} \quad (1.13)$$

を得ます。時刻 t まで無衝突に走った距離を ℓ とすると $\ell = vt$ なので、

$$N = N_0 e^{-z_v \ell / v} \quad (\text{put } v = \bar{v} \rightarrow N = N_0 e^{-\ell / \lambda}) \quad (1.14)$$

となり、集団に含まれる分子数は図 3 に示すように指数関数的に減少していきます。脱落した分子数は (1.12) で $dt = d\ell / v$ とおいて

$$dN = -N_0 \left(\frac{z_v}{v} \right) e^{-z_v \ell / v} d\ell \quad \left(\text{put } v = \bar{v} \rightarrow dN = -N_0 \left(\frac{1}{\lambda} \right) e^{-\ell / \lambda} \bar{v} dt \right) \quad (1.15)$$

$|dN|$ は距離 ℓ まで無衝突で走っていた分子の数でもあるので

$$\frac{|dN|}{N_0} \equiv P(\ell) d\ell \quad (1.16)$$

とおけば、 $P(\ell) d\ell$ は距離 ℓ から $\ell + d\ell$ の間の値をとる全部の自由行程のうちその割合を示します。 v を平均速度 \bar{v} に置き換えると (1.10) より $z_v \cdot \lambda = \bar{v}$ なので (1.16) より $P(\ell)$ の具体的な関数形を求めると

$$\begin{aligned} P(\ell) d\ell &= \frac{1}{\lambda} e^{-\ell / \lambda} d\ell & \left(\int_0^\ell P(\ell) d\ell = 1 - e^{-\ell / \lambda} \right) \\ \therefore P(\ell) &= \frac{1}{\lambda} e^{-\ell / \lambda} & \left(\int_0^\infty P(\ell) d\ell = 1 \right) \end{aligned} \quad (1.17)$$

となります。 $P(\ell)$ は自由行程が ℓ と $\ell + d\ell$ の間の値を取る確率、自由行程の確率密度関数です。これを用いれば、平均自由行程 $\bar{\ell}$ と自由行程の自乗平均 $\bar{\ell}^2$ は次式で与えられます。

$$\begin{aligned} \bar{\ell} &= \int_0^\infty \ell P(\ell) d\ell = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty \ell e^{-\ell / \lambda} d\ell = \lambda \\ \bar{\ell}^2 &= \int_0^\infty \ell^2 P(\ell) d\ell = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty \ell^2 e^{-\ell / \lambda} d\ell = 2\lambda^2 \end{aligned} \quad (1.18)$$

また、自由行程が $\ell_1 \sim \ell_2$ の間にある確率は

$$\int_{\ell_1}^{\ell_2} P(\ell) d\ell = e^{-\ell_1 / \lambda} - e^{-\ell_2 / \lambda}$$

で与えられるので、 $0 \leq \ell \leq \lambda$, $0 \leq \ell \leq 2\lambda$, $\ell \geq 2\lambda$ でのケースを求めると

$$0 \leq \ell \leq \lambda: \int_0^\lambda P(\ell) d\ell = 0.632, \quad \lambda \leq \ell \leq 2\lambda: \int_\lambda^{2\lambda} P(\ell) d\ell = 0.864, \quad \ell \geq 2\lambda: \int_{2\lambda}^\infty P(\ell) d\ell = 0.135$$

となり、自由行程は相当幅広い分布をしていることがわかります。

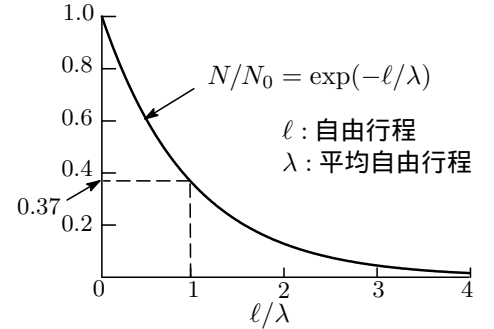


図 3: 自由行程の分布

1 - 4 . 入射頻度

A. 入射頻度 J

壁面の単位面積に単位時間あたりに入射する分子の数を入射頻度といい, J [個/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$] で表します。

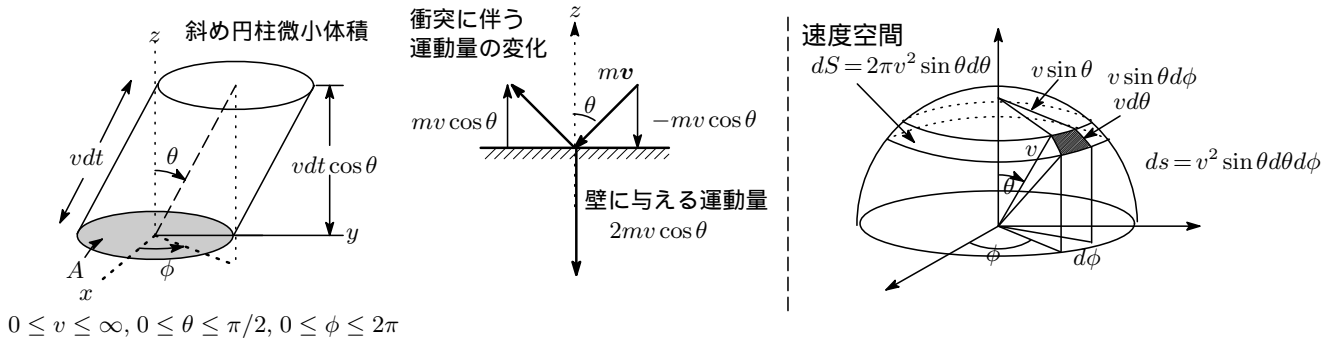


図 4: 入射頻度

体積 V の容器に N 個の気体分子が含まれているとします。速度ベクトルが $v \sim v + dv$ の範囲にある分子に注目します。容器の壁を xy 平面に, 壁に垂直に容器の内側向きに z 軸をとり, ベクトル v と z 軸のなす角を θ , xy 平面上に v を投影し x 軸となす角を ϕ とします。そうすると壁から $v dt \cos \theta$ 以内にいる分子は ϕ に関係なく時間 dt の間に壁に衝突します。

図 4 に示すように底面積 A の斜めに傾いた円柱の微小体積 $A v \cos \theta dt$ を考えます。速さ $v \sim v + dv$, 方向が $\theta \sim \theta + d\theta$, $\phi \sim \phi + d\phi$ に向かう速度 $v \sim v + dv$ をもつ分子の数は $N F(v) dv$ で, その密度を ρ とすると

$$\rho = \frac{1}{V} N F(v) v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi = n F(v) v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi \quad (n = N/V) \quad (1.19)$$

$$\left[F(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right), dv = dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi \right]$$

で与えられます。したがって, 斜め円柱内にある速度ベクトル v の気体分子数を $n_s(v, \theta, \phi)$ とすると

$$n_s(v, \theta, \phi) = \rho \times A v dt \cos \theta = A n F(v) v^3 \cos \theta \sin \theta dv d\theta d\phi dt \quad (1.20)$$

これを $A dt$ で割ったものが θ, ϕ 方向から単位時間・単位面積あたりに壁に入射するの頻度となります。従って, θ, ϕ の積分範囲を $0 \leq \theta \leq \pi/2, 0 \leq \phi \leq 2\pi, 0 \leq v \leq \infty$ として積分を実行すると求める入射頻度 J が得られます。

$$J = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} n \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} v^3 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \quad (1.21)$$

$$= n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad \left(J = \frac{1}{4} n \int_0^{\infty} v f(v) dv \right)$$

また, $p = n k_B T$ より

$$J = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad [\text{個}/\text{m}^2 \text{s}] \quad (1.22)$$

とも表せます。この式はヘルツ・クヌーゼンの式とも呼ばれます。

(例) 25°C 1atm (0.1MPa) の N_2 ガスの入射頻度は, n は理想気体の状態方程式 $p = n k_B T$ より

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} = \frac{0.1 \times 10^6}{1.38 \times 10^{-23} \times (273 + 25)} = 2.43 \times 10^{25} \text{個}/\text{m}^3$$

$$\therefore J = \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{1}{4} \times 2.43 \times 10^{25} \times 475 = 2.9 \times 10^{27} \text{ [個}/\text{m}^2 \text{s]}$$

B. 体積入射頻度 J_V

単位時間あたりに単位面積を通過して入射する気体の体積を体積入射頻度 J_V といい、単位は [m/s] となります⁶。気体分子 1 個の体積は分子数密度の逆数 ($V/N = 1/n$) で与えられるので、 J_V は J を n で割ったものとなり。

$$J_V = \frac{1}{n} J = \frac{1}{4} \bar{v} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad [\text{m/s}] \quad (1.23)$$

J_V は温度の平方根 \sqrt{T} に比例し、分子量の平方根 \sqrt{M} に反比例します。

(例) 25°C での N_2 ガスの体積入射頻度は、 $m = 28 \times 10^{-3} / 6.02 \times 10^{23} = 4.65 \times 10^{-26} \text{kg}$ として

$$J_V = \frac{1}{4} \bar{v} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \sqrt{\frac{1.38 \times 10^{-23} \times 298}{2\pi \times 4.65 \times 10^{-26}}} = 1.19 \times 10^2 \text{ [m/s]} \doteq 0.12 \text{ [}\ell/\text{cm}^2 \text{ s]}$$

C. 熱遷移現象

温度の異なる 2 つの真空容器 A, B が直径 D の孔の空いた薄い壁 (オリフィス) で連結されていて、平衡状態での容器 A, B の温度を T_A, T_B ($\neq T_A$), 圧力を p_A, p_B とします。

さて、容器内の気体の平均自由行程 λ が、1) 孔のサイズ D に比べて十分に小さい場合と、2) 逆に十分に大きい場合の 2 つのケースを考

えます。前者の状態を粘性流領域、後者を分子流領域にあるといいますが、詳細は §2-3 で説明します。

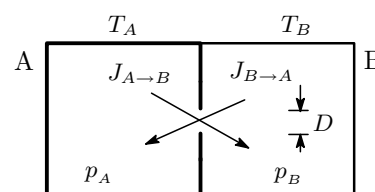


図 5: 熱遷移現象

(1) $\lambda \ll D$: 圧力が十分に高く平均自由行程 λ が孔の径 D に比べて十分小さいケース。気体分子からみて孔のサイズは十分大きいので分子にとっては隔壁がないに等しく、激しく生じる分子間の衝突により孔の近傍で局所的に圧力が均衡し、それが全体に拡がって $p_A = p_B$ となります。つまり、粘性流領域では全体で圧力が平衡します。

(2) $\lambda \gg D$: 圧力が十分に低く平均自由行程が孔の径 D に比べて非常に大きいケース。非常に希薄な気体では分子間の衝突はほとんど起こらず、平均自由行程が非常に大きくなります。孔から飛び込んできた気体分子は直前の容器の温度を保持しています。平衡状態では A から孔を通過して B へ行く分子数 (入射頻度 $J_{A \to B}$) と B から孔を通過して A へ行く分子数 (入射頻度 $J_{B \to A}$) は等しくなります。つまり、分子流領域では圧力ではなく入射頻度で平衡することになります。

$$\begin{aligned} \text{平衡条件: } J_{A \to B} &= J_{B \to A} \quad \left[J_{A \to B} = \frac{p_A}{\sqrt{2\pi m k_B T_A}}, J_{B \to A} = \frac{p_B}{\sqrt{2\pi m k_B T_B}} \right] \\ \therefore \frac{p_A}{p_B} &= \sqrt{\frac{T_A}{T_B}} \quad \text{or} \quad p_A = \sqrt{\frac{T_A}{T_B}} p_B \end{aligned} \quad (1.24)$$

(1.24) の関係は常に保たれ、温度差により圧力差が生ずる現象を熱遷移といいます。分子流領域特有の現象です。

(例) 分子流量領域の希薄 He ガスが入っている相互に繋が容器 A, B があり、A は 75K, B は 300K に保たれて定常状態にあるとします。容器 A, B の圧力を p_A, p_B とすると (1.24) より

$$p_A = \sqrt{75/300} p_B = p_B / 2$$

⁶ $[J_V] = \text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2} = 0.1 \times \ell \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, ℓ : リットル。

1 - 5. 圧力

圧力は気体分子が壁に衝突して跳ね返るときに単位面積の壁に与える力の総和で、壁と分子の衝突は完全弾性的と仮定します（ §2-2 も参照）。1 個の分子が壁に衝突するとすると z 軸の負の向きに大ききさ $2mv \cos \theta$ の運動量を壁に与えるので（図 4）、 dt 時間に特定の速度範囲にある分子が単面積の壁に衝突することで dM の運動量を壁に与えるとすると、(1.20) より

$$dM = 2mv \cos \theta \times n_s(v, \theta, \phi) / A = 2mv \cos \theta \frac{N}{V} F(v) v^3 \cos \theta \sin \theta dv d\theta d\phi dt \quad (1.25)$$

dM/dt は単面積に働く力、つまり速度 $v \sim v + dv$ の範囲にある分子の壁に及ぼす力なので、(1.25) を可能なすべての速度ベクトルについて積分し、それを dt で割ったものが圧力 p となります。したがって、

$$\begin{aligned} p &= 2m \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{N}{V} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} v^4 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \\ &= \frac{m}{2\pi} \frac{N}{V} v^2 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{m}{2\pi} \times \frac{N}{V} \times \frac{3k_B T}{m} \times \frac{1}{3} \times 2\pi \\ &= \frac{N}{V} k_B T = nk_B T \end{aligned} \quad (1.26)$$

この式は理想気体の状態方程式です。

（余談）「気体の圧力は全く勝手にあらゆる方向に飛び交っている分子が壁に衝突して生じる力である」と見抜いたのはダニエル・ベルヌーイ（1700-1782）で、1738 年に刊行された著書「Hydrodynamik」に書かれていて、また、圧力は分子の速度の 2 乗に比例することも論じています。この著書には有名なベルヌーイの法則も載っています。ところで、“分子の運動量の変化が圧力を生じる”という気体分子運動論の先駆けをなすベルヌーイの卓抜な着想はその後顧みられることはなく（歴史ではよくあることですが）、約 120 年を経た 1857 年のクラウジウスの論文「われわれが熱と呼ぶ運動の種類について」を経て 1859 年にマクスウェルによって気体分子運動論が完成しました⁷。

1 - 6. 気体の粘性

希薄気体が z 軸方向に定常的な速度勾配 (dv/dz) を持って流れている層流を考えます。この場合、流れに平行な面には単位面積当たり速度勾配に比例したせん断力が働き、これはニュートンの粘性法則と呼ばれます。

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dz} \quad (\eta: \text{粘性係数}) \quad (1.27)$$

流体は z 軸方向には動かず静止していて流れの方向に垂直な面に対しては上下の力バランスが取れています。せん断力は面の上の層と下の層との間の運動量の移動によって生じる移動現象ですが、イメージを直感的に掴むためにシンプルなモデルで考えます。

注目している z 軸に垂直な面 A の上下にそれぞれ平均自由行程 λ だけ離れた層流を考えます。そうすると上下の層の分子の x 方向の速度と運動量はそれぞれ

$$\text{速度} \begin{cases} \text{上: } v_x + \frac{\partial v_x}{\partial z} \lambda \\ \text{下: } v_x - \frac{\partial v_x}{\partial z} \lambda \end{cases} \quad \text{運動量} \begin{cases} \text{上 } M_+: m \left(v_x + \frac{\partial v_x}{\partial z} \lambda \right) \\ \text{下 } M_-: m \left(v_x - \frac{\partial v_x}{\partial z} \lambda \right) \end{cases} \quad (1.28)$$

とおけます。分子の運動は等方的であることから、分子数密度を n 個とすると、その $1/3$ は z 軸に沿う

⁷ 広重徹「物理学史 1」, 培風館, 昭和 44 年。

速さを持ち、その半分、つまり $n/6$ 個は $+z$ 軸方向に、他の半分は $-z$ 軸方向に速さ \bar{v}_z を持つと仮定すると、面 A の単位面積に飛び込んでくる分子の入射頻度は $n\bar{v}/6$ とおけるので、上・下から面 A へ移動してくる運動量はそれぞれ⁸

$$\begin{cases} \text{上から移動: } \frac{1}{6}nm\bar{v}\left(v_z + \frac{\partial v_z}{\partial z}\lambda\right) \\ \text{下から移動: } \frac{1}{6}nm\bar{v}\left(v_z - \frac{\partial v_z}{\partial z}\lambda\right) \end{cases} \quad (1.29)$$

と書けます。

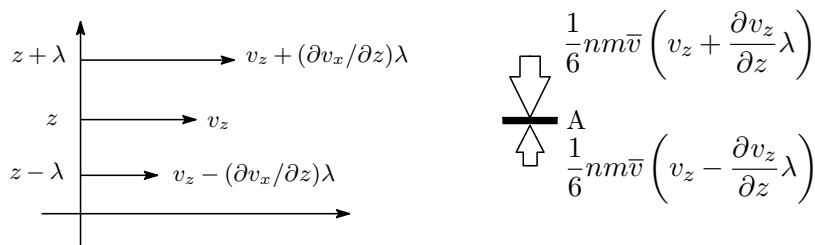


図 6: 粘性係数

したがって、上・下の層から移ってくる分子によって A 面の下から上 ($z > 0$) の方向に運び込まれる単位時間・単位面積あたりの運動量は

$$P_{zz} = -\frac{1}{6}nm\bar{v}\left(v_z + \frac{\partial v_z}{\partial z}\lambda\right) + \frac{1}{6}nm\bar{v}\left(v_z - \frac{\partial v_z}{\partial z}\lambda\right) = -\frac{1}{3}nm\bar{v}\lambda\frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (1.30)$$

となります。 P_{zz} は単位時間・単位面積あたりに下側の気体から上側の気体を得る運動量、いいかえると面の下側の気体により上側の気体に及ぼす応力であるので、粘性係数は (1.27) より

$$\eta = \frac{1}{3}nm\bar{v}\lambda = \frac{2}{3d^2}\sqrt{\frac{mk_B T}{\pi^3}} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (1.31)$$

と求められます。気体の粘性は分子数密度 n に依らず、また、温度上昇に伴い粘性が増すことを示しています。この式は 1860 年にマクスウェルによって導かれましたが、粘性係数が密度に無関係であることを“この様な数学的理論の結果は非常に驚くべき事”と論文に書いています⁹。1866 年にはマクスウェル自ら徹底的な実験をおこない、粘性係数は密度に依存しないことを確認しています。(1.31) は実用的には相当広い圧力範囲では成り立つといわれていますが、10 気圧以上の高圧ではマクスウェル理論では考慮されていない 3 体以上の分子衝突の重要性が増すのでこの式は使えなくなり、逆に極めて低圧では、平均自由行程が容器の代表長さより大きくなり、分子間衝突より容器壁との衝突が重要となってくるのでやはり使えなくなるといわれています。

補足：大胆な仮定で (1.31) を導きましたが、もう少し一般的な導出をしておきます（参考文献 2）。

分子が通過する面を $z=0$ とし、透過面を ΔS の微小領域とします。微小体積内 dV 内の分子数を ndV とすると、速度が v の分子の個数は $nf(v)dvdV$ 。また、(1.12) より速度 v の分子は毎秒 $z_v nf(v)dvdV$ の割合で個数が減り、四方八方に運動量を運び去っていきます。その内、 ΔS の微小領域を通過する確率は (1.15) より

$$dN \frac{d\Omega}{\Omega} = ne^{-\ell/\lambda} \frac{\Delta S \cos \theta}{4\pi\ell^2} \frac{vf(v)}{\lambda} dvdV \quad (1.32)$$

⁸遅い速度の下層から飛び込んだ分子はブレーキ作用となり、速い速度の上層から飛び込んだ分子は加速作用をする、そのせめぎ合いが摩擦力となるといったイメージ。

⁹物理学史研究刊行会編「物理学古典論文叢書 5・気体分子運動論」(東海大学出版会,1980)。

となり，これだけの個数の分子が運動量を運び去ります。 $z = \ell \cos \theta$ での運動量は

$$mv = m \left(v_0 + z \frac{du}{dz} \right) \quad (1.33)$$

+z 側の分子が単位時間に運び去る運動量はすべての速度について平均して

$$\frac{dN_+}{dt} = -e^{-\ell/\lambda} \frac{nm\bar{v}\Delta S \cos \theta}{4\pi\ell^2\lambda} \left(v_0 + \ell \cos \theta \frac{du}{dz} \right) dV \int v f(v) dv = -e^{-\ell/\lambda} \frac{nm\bar{v}\Delta S \cos \theta}{4\pi\ell^2\lambda} \left(v_0 + \ell \cos \theta \frac{du}{dz} \right) dV$$

次に $dV = \ell^2 d\ell \sin \theta d\theta d\phi$ について積分して

$$\begin{aligned} \frac{dM_+}{dt} = & -\frac{nm\bar{v}\Delta S}{4\pi\lambda} \left\{ v_0 \int_0^\infty e^{-\ell/\lambda} d\ell \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \right. \\ & \left. + \frac{dv}{dz} \int_0^\infty \ell e^{-\ell/\lambda} d\ell \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \right\} = -\frac{1}{12} nm\bar{v}\Delta S \left(2\lambda \frac{du}{dz} + 3v_0 \right) \end{aligned} \quad (1.34)$$

同様にして $-z$ 側からは

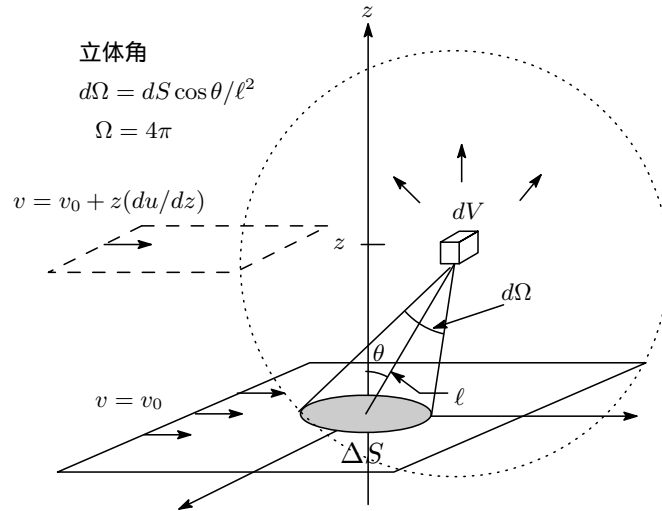
$$\begin{aligned} \frac{dM_-}{dt} = & \frac{nm\bar{v}\Delta S}{4\pi\lambda} \left\{ v_0 \int_0^\infty e^{-\ell/\lambda} d\ell \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \right. \\ & \left. - \frac{dv}{dz} \int_0^\infty \ell e^{-\ell/\lambda} d\ell \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \right\} = -\frac{1}{12} nm\bar{v}\Delta S \left(2\lambda \frac{du}{dz} - 3v_0 \right) \end{aligned} \quad (1.35)$$

単位時間あたりの正味の運動量移動量は，

$$F = dM_+/dt + dM_-/dt = -\frac{1}{3} mn\bar{v}\Delta S \lambda \frac{du}{dz} \quad (1.36)$$

したがって，せん断力は

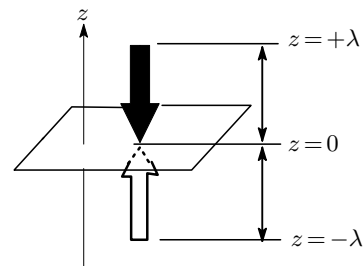
$$\frac{F}{\Delta S} = -\frac{1}{3} nm\bar{v}\lambda \frac{du}{dz} = -\eta \frac{du}{dz} \quad \therefore \eta = \frac{1}{3} nm\bar{v}\lambda = \frac{2}{3d^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi}} \quad (1.37)$$



1 - 7. 気体の拡散

z 軸方向に密度濃度勾配 $n(z)$ を持つ希薄気体の拡散を考えます。1 - 6 と同じシチュエーションで、単位時間に A 面の単位面積を通る分子の正味の数を求めると

$$\begin{aligned} J &= -\frac{1}{6}n(z+\lambda)\bar{v} + \frac{1}{6}n(z-\lambda)\bar{v} = \frac{1}{6}\bar{v}\{n(z-\lambda) - n(z+\lambda)\} \\ &\doteq \frac{1}{6}\bar{v}\left\{n(z) - \lambda\frac{\partial n}{\partial z} - n(z) - \lambda\frac{\partial n}{\partial z}\right\} = -\frac{1}{3}\bar{v}\lambda\frac{\partial n}{\partial z} \\ &= -D\frac{\partial n}{\partial z} \quad \left(D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda\right) \end{aligned} \quad (1.38)$$



となります¹⁰。比例係数 D は（自己）拡散係数と呼ばれ

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{3}\bar{v}\lambda \\ &= \frac{1}{3}\left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} = \frac{2}{3\pi^{3/2} n d^2} \left(\frac{RT}{M}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad (1.39)$$

と表されます。拡散係数は温度が一定なら密度 n に反比例し、圧力に反比例 ($n \propto p$) します。また、密度が一定なら $T^{1/2}$ に比例します。また、分子量 M の $1/2$ 乗に反比例します。

メモ

SI 単位	{	気体定数	: $R = 8.31415 \text{ J/mol K}$	(1.40)
		アボガドロ数	: $N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$	
		ボルツマン定数	: $k_B = R/N_A = 1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	
		気体の分子数密度	: $n = \frac{1}{k_B} \frac{p}{T} = 7.243 \times 10^{22} \times \frac{p}{T} \text{ [個/m}^3\text{]}$	
		質量 (M : 分子量 g)	: $m = M/N_A = \frac{M}{6.02 \times 10^{23}} \text{ [kg]}$	
		1 気圧 (atm)	: $1013 \text{ hPa} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ Torr}$	

・真空の名称：JIS では真空を圧力の範囲によって次の 5 段階に分類される。

グレード	圧力範囲	典型例	
・低真空	: $10^5 \text{ Pa} \sim 10^2 \text{ Pa}$	蛍光灯	$[\text{Pa}] = [\text{N/m}^2]$
・中真空	: $10^2 \text{ Pa} \sim 10^{-1} \text{ Pa}$	電球	
・高真空	: $10^{-1} \text{ Pa} \sim 10^{-6} \text{ Pa}$	真空装置	
・超高真空	: $10^{-6} \text{ Pa} \sim 10^{-9} \text{ Pa}$	加速器	
・極高真空	: 10^{-9} Pa 以下	月面	

1 Pa の感覚：1 円玉を手のひらにのせたときの圧力は約 31Pa。

1 気圧の感覚：1kg のおもりを手のひら 1 cm^2 の領域にのせたときの圧力。

¹⁰ フィックの拡散第 1 法則。

・気体分子運動論

$$\begin{aligned}
 \cdot \text{速度分布関数} & : \frac{dN}{N} = F(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d\mathbf{v} \\
 & : f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \\
 \cdot \text{平均速度} & : \bar{v} = \int_0^\infty v f(v)dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\
 \cdot \text{自乗平均速度} & : \overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v)dv = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M} \\
 \cdot \text{圧力} & : p = nk_B T \\
 \cdot \text{衝突回数} & : z = \sqrt{2}n\pi d^2 \bar{v} \\
 \cdot \text{平均自由行程} & : \lambda = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \\
 \cdot \text{入射頻度} & : J = \frac{1}{4}n\bar{v} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \\
 \cdot \text{単分子層形成時間} & : t_m = \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{d^2 p} \\
 \cdot \text{体積入射頻度} & : J_V = J/n = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \\
 \cdot \text{粘性係数} & : \eta = \frac{2}{3d^2} \sqrt{\frac{m k_B T}{\pi^3}}
 \end{aligned} \tag{1.41}$$

2 - 1 . 排気の方程式

排気の過程を気体分子運動論的に考えます¹¹。体積 V の容器に密度 n の気体分子が満たされているとします。容器内の分子の総数は $N_0 = nV$ 個です。この容器に、仮想的に、体積 V に較べてはるかに小さい体積 v の「空箱」をある短い時間 Δt 毎に取り付けるとします。空箱を取る付けた時、気体分子はこの箱に流れ込み、箱は nv 個の気体分子で満たされて平衡状態になります。元の容器内分子数密度はその分薄まり、 $n' = (N_0 - nv)/V$ となります。時間 Δt 後にこの小さな「箱」を取り去ると、容器内の気体分子数は $N = n'V$ となります。

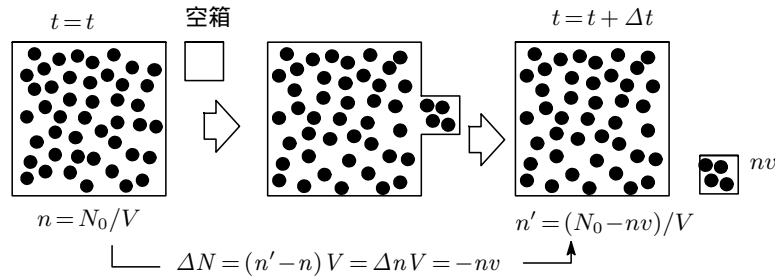


図 7: 排気過程の模式図

この過程を数学的に表すと、時間 Δt の間の容器内の分子数の変化を ΔN とすれば、 ΔN は容器の体積 V を一定として $\Delta N = \Delta nV$ ($\Delta nV = -nv$) となり、単位時間あたりの分子数の変化は

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = V \frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{v}{\Delta t} n \quad (2.1)$$

と表され、容器内の気体分子数の減少は、 n と Δt 毎に取り付ける「箱」の体積 v に比例することになります。小さな箱を真空ポンプと考えれば、これが容積移送型真空ポンプの基本的なイメージです。(2.1) より

$$V \frac{\Delta n}{\Delta t} = -Sn, \quad S \equiv \frac{v}{\Delta t} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}] \quad (2.2)$$

で S を定義すると、 S は単位時間に排出される体積を表すので、これを排気速度と呼んでいます。その単位は SI 単位系では $[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$ で、慣例的には $[\text{l s}^{-1}]$ の単位もよく用いられます ($1\text{l} = 10^{-3} \text{m}^3$)。

さて、 n は時間に関して連続的な変化をすると考えれば、 S は p に依らず一定として (2.2) は次の微分方程式に書き換えられます。

$$V \frac{dn}{dt} = -Sn \quad (2.3)$$

理想気体の状態方程式 $p = nk_B T$ を用いて n を p に置き換えると、温度 T 一定のもとで

$$V \frac{dp}{dt} = -Sp \quad (2.4)$$

となり、これを排気の方程式と呼んでいます。初期条件 $t = 0 : p = p_0$ のもとで解くと

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{S}{V}t\right) = p_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad \tau \equiv V/S \quad (2.5)$$

が得られます。 τ は排気の時定数といい、初期圧力が約 $1/3$ に減圧されるまでの時間を表します ($t = \tau \rightarrow p/p_0 = 1/e = 0.37 \doteq 1/3$)。

¹¹ J. Yuyama, Y. Suetsugu, J. Vac. Soc. Jpn, Vol56, No, 6, 2013

排気速度 S は, (2.4) より

$$S = \frac{V}{t} \ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{V}{t} \times 2.303 \times \log \frac{p_0}{p_1} \quad [\text{m}^3\text{s}^{-1}] \quad (2.6)$$

となります。いま, 1 気圧 ($= 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$) の気体が入っている体積 100l の容器を $S = 16 \text{l/s}$ の排気速度で排気した場合, 排気の時定数は $\tau = 100/16 = 6.2$ 秒となるので, 約 6 秒経過後に $p \sim 0.3$ 気圧となり, 僅か 150 秒後には計算上では

$$p = 1.01325 \times 10^5 \times \exp(-16 \times 150/100) = 3.8 \times 10^{-6} \text{ [Pa]} \quad (2.7)$$

と超高真空に達する見込みです。しかし, 現実には真空容器壁からの吸着気体分子の放出やリークなどの影響でそう簡単にはいきません。万全を施して外部リークを防いだとしても, 10^{-1}Pa より低い圧力で到達した頃には, 今度は壁に吸着した分子がドンドン飛び出してきて排気の殆どを占めるようになってくるので, 高真空を得るのはなかなか難しい技術を要します。例えば $T = 300 \text{K}$, $p = 10^{-3} \text{Pa}$, $V = 10^{-3} \text{m}^3$ (1l) の容器内の空間に存在する気体分子の数は (1.40) より

$$n = 7.243 \times 10^{22} \times (p/T) \times 10^{-3} = 2.4 \times 10^{14} \text{ 個} \quad (2.8)$$

ですが, 内壁総面積 $6 \times 10^{-2} \text{m}^2$ に単分子層吸着している分子の数は, N_2 ガス ($d = 0.378 \times 10^{-9} \text{m}$) では (2.18) より $7 \times 10^{18} \times 6 \times 10^{-2} = 4.2 \times 10^{17}$ 個 と空間中の分子数より圧倒的に多い! この数は 1Pa の気体を封入した時の空間中の分子数に当たります。従って, 高真空を得るには吸着分子をいかに剥がして排出していくか, これが重要なポイントとなってきます。

2 - 2 . 真空容器内での分子の挙動

A. 余弦法則

§1-5. 気体の圧力のところで気体分子の壁への衝突は完全弾性衝突と仮定しましたが, 実際は壁分子との相互作用が働くので, 完全弾性衝突とはいかず, 壁に吸着してしばらく表面を動き回った後, 脱離していきます (ある場合には壁表面で跳ね返されることもある)¹²。したがって, 離脱する際には入射方向の情報は完全に失われていて, 離脱する時の方向分布は偏りのない等方的なものとなります¹³。

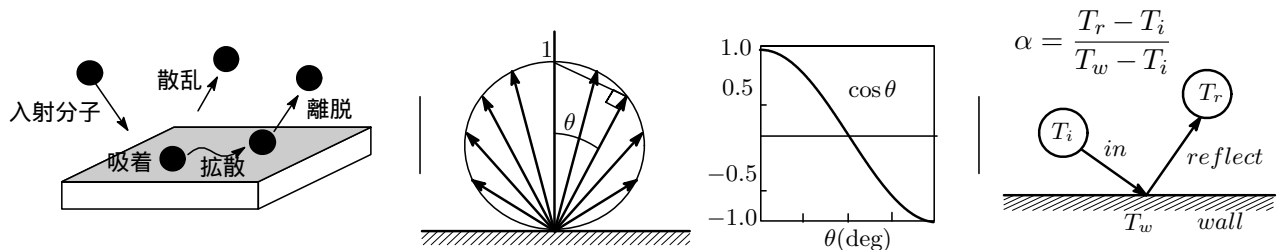


図 8: 表面と気体分子の相互作用 / 余弦法則 / 熱適応係数

この角度分布は反射の余弦法則 (入射後の気体分子が立体角 $d\omega$ 内に飛びだす確率は $\cos\theta d\omega$ になる) として知られています。

$$\text{余弦法則} \begin{cases} \cdot \text{散乱方向は表面法線方向から角}\theta\text{の余弦}\cos\theta\text{に比例する。} \\ \cdot \text{方位角}\phi\text{については全くランダム。} \\ \cdot \text{入射方向と散乱方向の間には相関はない (鏡面反射ではない)。} \end{cases} \quad (2.9)$$

¹²K.Fukuya 「真空と表面」J.Vac.Soc.Jpn,Vol56,No.6,2013

¹³壁表面に「マクスウェル速度分布」を変えるような特別な相互作用がなければ, 平衡状態では壁の有無でマクスウェル速度分布の等方に影響を与えることはないはずで。

B. 熱適応係数

熱的に非平衡な状態にある系において、温度 T_i の気体が温度 T_w の壁で散乱された後、温度 T_r になったとします。気体分子が壁に衝突し、散乱されるとき、分子の持つエネルギーがどの程度変化するか、その変化の度合いを表すのがクヌーセンが初めて導入した熱適応係数とよばれるもので、次式で定義されます。

$$\alpha = \frac{T_r - T_i}{T_w - T_i} \quad (0 \leq \alpha \leq 1) \quad (2.10)$$

壁に入射する気体分子の平均並進運動エネルギーを求めると、入射頻度は (1.21) より

$$J = \frac{1}{4}n \int_0^\infty v f(v) dv \equiv \frac{1}{4}n \int_0^\infty h(v) dv \quad (h(v) \equiv v f(v)) \quad (2.11)$$

で表され、 $h(v)dv$ はこの領域（壁に入射する領域）にある気体分子集団の速度分布関数に相当すると考えられるので、この集団の平均並進運動エネルギー \bar{E} は

$$\bar{E} = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2 h(v) dv}{\int_0^\infty h(v) dv} = 2k_B T \quad (2.12)$$

と求められ¹⁴、 \bar{E} は温度 T に比例するので (2.10) は

$$\alpha = \frac{\bar{E}_r - \bar{E}_i}{\bar{E}_w - \bar{E}_i} \quad (2.13)$$

とも表せます。なお、 $\bar{E}_r - \bar{E}_i$ は気体分子が壁面に与えた正味のエネルギーです。もし、分子が全くエネルギー変化を受けずに散乱されるなら $T_r = T_i$ で壁に衝突しても衝突前と温度が変わらず $\alpha = 0$ 、これは完全弾性散乱で、分子は壁に垂直に力積 mv を与え、吸着した壁から離脱するときに再度力積 mv を与えるので、吸着と離脱合わせて $2mv$ の力積を壁に与えます。分子が壁表面から離脱する前に表面と熱平衡に達していれば、つまり $T_r = T_w$ であれば $\alpha = 1$ となります。

さて、(2.10) は

$$T_r - T_w = (1 - \alpha)(T_i - T_w) \quad (2.14)$$

と変形できるので、 $n \geq 1$ として T_i を $n - 1$ 回目の衝突後の温度 T_{n-1} 、 T_r を n 回目の衝突後の温度 T_n と読み替えると、 α が温度に依存しないとすれば

$$T_n - T_w = (1 - \alpha)(T_{n-1} - T_w) = (1 - \alpha)^n (T_0 - T_w) \quad (2.15)$$

となります。 T_0 はまだ壁に衝突しない初期の気体分子の温度です。 α の値を仮に $\alpha = 0.5$ とすると、最初の温度差が $T_0 - T_w = 10^\circ\text{C}$ であったとすれば、10 回壁との衝突後の温度差は

$$T_{10} - T_w = 0.5^{10} \times 10 \doteq 0.01^\circ\text{C} \quad (2.16)$$

実際の衝突回数は 1 秒間に数万回程度あるので、壁と気体は極めて短時間に熱平衡に達すると考えられます。

(例) 温度 $T_i = 500\text{K}$ の He ガスが温度 $T_w = 300\text{K}$ の固体表面に入射した。すると、散乱後の He ガスの温度 T_r は 420K になった。熱的適応係数は

$$\alpha = \frac{420 - 500}{300 - 500} = 0.40 \quad (2.17)$$

¹⁴気体分子全体の平均並進運動エネルギーは 1 自由度当たり $\frac{1}{2}k_B T$ ですが、ここでは壁に入射する気体分子集団の速度分布を考えていることに注意。 $2k_B T$ は例えば $T = 20^\circ\text{C}$ で 1g の水を 28km 上げるのに匹敵するエネルギーになります。

C. 気体分子の吸着

壁面の分子と気体分子の間にはクーロン相互作用や化学結合などのいろいろな相互作用による引力が働き、気体分子は壁面に吸着することで安定化します。この安定化エネルギーを吸着エネルギーと呼んでいます。化学結合的な吸着を化学吸着といい $1\text{eV}/\text{個}$ ($16\text{kJ}/\text{mol}$ 以上) 以上の吸着エネルギー。一方、分極力やファンデルワールズ力等弱い物理的な力による吸着を物理吸着といい、 0.3eV ($\sim 5\text{kJ}/\text{mol}$) 程度以下とされ、両者の間には大きな開きがあります。化学吸着か物理吸着か、あるいは双方かは壁面材料と気体分子の種類などで異なってきます。

ところで、壁に衝突した分子はすべて吸着するわけではなく、吸着確率で捉えられます。一定温度、一定圧力にある真空容器の中では気体分子の吸着と離脱が同時に起こっており、吸着速度と離脱速度がバランスしたいわゆる吸着平衡状態となっていて、壁に吸着した分子の数は一定量保持されています。

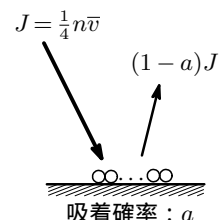


図 9: 吸着平衡

単分子層形成時間 壁に入射した分子はすべて壁面に吸着する (吸着確率

1.0) と仮定して、清浄な壁面が入射分子で覆い尽くされる単分子層形成時間 t_m を求めてみましょう。

気体分子の直径を d [m] とすると単位面積 (1m^2) 当たりに吸着する分子

の数 N_s は

$$N_s = \frac{1}{d^2} (\text{個}) \quad (2.18)$$

気体の圧力を p とすれば入射頻度は

$$J = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.19)$$

であるので、単分子形成時間 t_m [s] は $N_s = J \times t_m$ より

$$t_m = \frac{N_s}{J} = \frac{N_s \sqrt{2\pi m k_B T}}{p} = \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{d^2 p} [\text{s}] \quad (2.20)$$

と求められます。

(例) $p = 0.1 \text{ Pa}$, $T = 300 \text{ K}$ での N_2 分子の単分子層形成時間は、 $d = 0.378 \times 10^{-9} \text{ m}$, $N_s \doteq 7 \times 10^{18}$ 個, $m = 28 \times 10^{-3} / 6.02 \times 10^{23} \text{ kg}$ より

$$t_m = 2.4 \times 10^{-3} [\text{s}]$$

となります。0.1Pa という高い真空のもとでもあっという間に覆い尽くされます。また、清浄な真空容器チャンバー内が残留 N_2 ガスで単分子吸着層を形成するまでに 1 時間 (3600s) 以上かかるようにするためにはチャンバー内の圧力を何 Pa 以下にすればよいかを計算すると、(2.20) より

$$p \leq \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{d^2 t_m} = 6.7 \times 10^{-8} \text{ Pa} \quad (2.21)$$

となり、超高真空にする必要があります。チャンバー内を超高真空状態にしても壁に吸着した分子を取り除くのは時間がかかるということですね。

D. 気体分子の離脱と平均滞在時間

壁表面にに入射した気体分子はある吸着確率で吸着し、しばらく表面をさまよったあと離脱していきます。単位時間・単位面積から離脱する分子の数を離脱速度、単位面積あたりの吸着量を吸着密度 σ

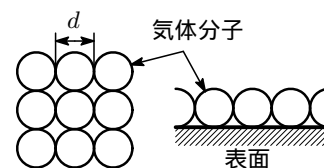


図 10: 単分子吸着層

とします。そうすると、離脱速度は1次反応式に従うとして

$$-\frac{d\sigma}{dt} = k\sigma, \quad \therefore \sigma = \sigma_0 \exp(-kt) \quad (2.22)$$

と表せます。速度定数 k は s^{-1} の次元を持ちます。

壁面滞在時間が $t \sim t + dt$ の単位面積あたりの分子の数を $S(t)dt$ とすると (2.22) より

$$S(t)dt = \sigma_0 \exp(-kt) - \sigma_0 \exp[-k(t + dt)] = -\sigma_0 \left\{ \frac{d}{dt} (\exp(-kt)) \right\} dt = \sigma_0 k \exp(-kt) dt \quad (2.23)$$

$$\therefore S(t)/\sigma_0 = k \exp(-kt) \quad \left(\int_0^\infty k \exp(-kt) dt = 1 \right)$$

となり、 $S(t)/\sigma_0$ は滞在分子数の確率密度関数を表します。離脱により吸着分子の数が最初の半分になるまでの吸着半減期は $S(t) = \sigma_0/2$ とおいて

$$\frac{1}{2} = k \exp(-kt), \quad \therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.24)$$

平均滞在時間 τ は

$$\tau = \frac{1}{\sigma_0} \int_0^\infty t S(t) dt = \int_0^\infty t k \exp(-kt) dt = \frac{1}{k} \quad (2.25)$$

と求められます。平均滞在時間 τ と速度定数 k は互いに相反関係となりますね。 k は E_a を離脱の活性化エネルギーとしたアレニウスの式

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \longrightarrow \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.26)$$

で表されるので、平均滞在時間 τ は活性化エネルギーや温度によって大きく異なることなることがわかります。なお、定数 τ_0 は $10^{-13}s$ 程度の大きさをもち、壁面原子の面垂直方向の格子振動周期にあたる とされます¹⁵。

高真空を得る場合、壁面に吸着している H_2O などをベーキングで取り除くことがよくやられますが、その効果の程を簡単に見てみます。水分子の蒸発潜熱は常温 $20^\circ C$ で $44kJ/mol$ 、離脱の活性化エネルギーは真空容器の金属の種類により異なりますがザックリと蒸発潜熱の2倍程度とし、吸着密度は温度に依らず一定とし、常温での H_2O 壁面滞在時間と比較すると

$$\begin{aligned} 100^\circ C: \quad \tau^{100}/\tau^{25} &\sim 10^{-3} \\ 200^\circ C: \quad \tau^{200}/\tau^{25} &\sim 10^{-6} \end{aligned} \quad (2.27)$$

と見積もれ、ベーキング効果の程が窺われますね。

(例) 離脱の活性化エネルギーが $E_a = 7.2kJ/mol$ である吸着分子の平均滞在時間を温度 $T = 273 + 20$, $T = 273 + 200$ について求めます。 $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-13}s$ とします。単位を合わせるためにボルツマン定数 $k_B [J/K]$ を気体定数 $R [J/mol \cdot K]$ に置き換えて

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{7.2 \times 10^3 J/mol}{8.314 J/mol \cdot K \times T}\right) \rightarrow \begin{cases} T = 293K & \tau = 1.9 \times 10^{-12}s \\ T = 473K & \tau = 6.2 \times 10^{-13}s \end{cases}$$

2 - 3. 実効排気速度 (リークと吸着分子離脱の影響)

容器に微細な穴が空いていて外部からガスがリークしている場合がしばしばありますが、これは排気という観点から見るとこれは壁からの吸着ガスの離脱と同じと考えられるので、まとめて漏れ量と

¹⁵壁面に吸着した分子は激しく揺さぶられているといったイメージ。

して Q で表し、簡単化して Q は一定と仮定しておきます¹⁶。

実質的な排気速度、いわゆる実効排気速度¹⁷を S_{eff} で表し、時刻 t での容器の圧力を p とすると (2.4) は

$$V \frac{dp}{dt} = Q - S_{eff} \cdot p \quad (2.28)$$

となります。 S_{eff} を一定とし、初期条件 $t = 0 : p = p_0$ としてこれを解くと

$$p = \left(p_0 - \frac{Q}{S_{eff}} \right) \exp \left(-\frac{S_{eff}}{V} t \right) + \frac{Q}{S_{eff}} \quad (2.29)$$

が得られ、右辺第 1 項は圧力が時定数 $\tau = V/S_{eff}$ で指数関数的に

減少する部分、第 2 項は漏れ量 Q と実効排気速度 S_{eff} がバランスする部分です。漏れ量 Q が小さければ、 $p \gg Q/S_{eff}$ の間は右辺の第 1 項が支配的で圧力 p は指数関数的に減少していきませんが、十分長い時間が経つと今度は第 2 項が支配的となり、容器内の圧は一定値 $p \rightarrow Q/S_{eff}$ に近づいていきます。この圧力を到達圧力といい、図 11 には $\tau = 6.2$, $Q = 10^{-9}$, $S = 16$ とおいた時の排気曲線の様子を示しました。到達圧力を下げるにはリークをなくすこと、吸着ガスの放出を小さくすること、到達圧力領域において排気速度の大きな真空ポンプを設置することが重要となります。

(例) 1m^2 の内表面積をもつ真空容器を十分に脱気し、その後 100°C のベーキングした後のガス放出速度が $1.3 \times 10^{-10} \text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ であったとき、真空容器の圧力を求めます。なお、真空ポンプの実効排気速度は $0.05 \text{m}^3/\text{s}$ とします。 1m^2 の内表面から毎秒放出(離脱)されるガスの量は $Q = 1.3 \times 10^{-10} \times 1 \text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ 。真空容器内の圧力は到達圧力に達しているとする

$$p = \frac{Q}{S_{eff}} = \frac{1.3 \times 10^{-10} \times 1}{0.05} = 2.6 \times 10^{-9} \text{Pa} \quad (2.30)$$

2 - 4 . コンダクタンス

コンダクタンスは導管内の気体の流れ易さの指標となるのもので、排気速度と同じ単位を持ちます。

A. 流量の定義

気体の流量 Q を

$$Q = p \frac{dV}{dt} \quad [\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}] \quad (2.31)$$

で定義します。単位は $[\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}]$ ¹⁸で、 dV/dt $[\text{m}^3\text{s}^{-1}]$ は体積流量、 p $[\text{Pa}]$ は体積流量を測る場所での圧力。体積流量は排気の方方程式のところで定義した排気速度 S $[\text{m}^3\text{s}^{-1}]$ であるので、気体流量 Q と圧力 p 、排気速度 S の関係は

$$Q = p \times S \quad (2.32)$$

となります。なお、流量の単位は $[\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1} = \text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1} = \text{J}\cdot\text{s}^{-1}]$ とも表せるので、流量は系内の一つの面を通る単位時間あたりのエネルギーであると考えられます。理想気体の状態方程式

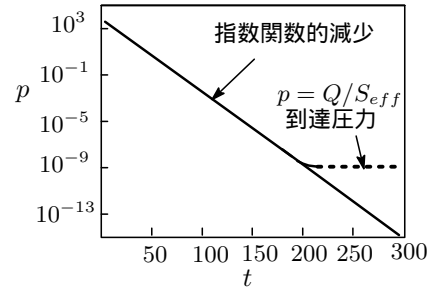


図 11: ガス放出を考慮した排気曲線

¹⁶実際は壁に吸着した分子の空間への離脱速度は吸着平衡状態(吸着速度と離脱速度がバランス)では(2.19)より圧力 p に比例して、排気とともに時間的に変化します。ただし、通常その変化の割合は時定数よりも非常にゆっくりしているので、ここでは簡単化して p に依存しない一定値と仮定しています。

¹⁷導管の影響などを考慮した実質的な排気速度

¹⁸気体の流量を $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ で表すのは、温度を指定したときには圧力 \times 体積が気体分子の総数を示すことによります。

$p = (N/V)k_B T$ を用いれば

$$Q = k_B T \left(\frac{dN}{dt} \right) \quad (N: \text{気体分子の数}) \quad (2.33)$$

とも表せます。

(例) 内表面積 1.5m^2 の真空容器が実効排気速度 $S_{eff} = 100\text{l/s}$ で排気されていて、 25°C における到達圧力は $p = 1 \times 10^{-5}\text{Pa}$ となりました。容器内の気体分子はすべて H_2O とし、容器内表面では吸着確率 $\alpha = 1$ で吸着平衡が成立しているとします。このとき、単位時間あたりポンプに排気される気体分子数および壁から離脱する気体分子数を求め、壁から離脱する分子数はポンプで排気される分子数の何%にあたるかを求めてみましょう。

まず、単位時間あたりにポンプで排気される気体分子の数を N_d とすると、(2.33)、(2.32) より

$$N_d = \frac{dN}{dt} = \frac{Q}{k_B T} = \frac{p \times S_{eff}}{k_B T} = \frac{1 \times 10^{-5} \times 0.1}{1.381 \times 10^{-23} \times 293} = 2.47 \times 10^{14} \text{ 個/s}$$

次に、壁から離脱する気体分子の数を求めます。吸着確率を α とし、単位時間・単位面積あたりの離脱、吸着する分子の数を J_{out}, J_{inp} とすると、吸着平衡が成立している場合 $J_{out} = \alpha J_{inp}$ が成立するので、真空容器の内面積を A 、壁から離脱する単位時間あたりの分子の数を N_w とすると

$$N_w = J_{out} \times A = \alpha A J_{inp} = \frac{\alpha p A}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{1 \times 1 \times 10^{-5} \times 1.5}{\sqrt{2\pi \times \frac{18 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} \times 1.381 \times 10^{-23} \times 293}} = 5.40 \times 10^{17} \text{ 個/s}$$

したがって

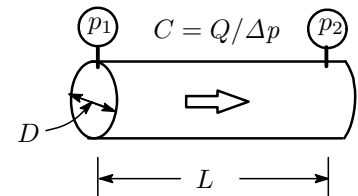
$$\frac{N_d}{N_w} = \frac{2.47 \times 10^{14}}{5.40 \times 10^{17}} = 0.046\%$$

B. コンダクタンス

通常、真空容器とポンプの間は導管で繋がれています。導管入り口の開口部に入った気体分子は導管内を移動して排気されていくわけですが、導管が排気抵抗として作用するので排気速度 S はポンプの排気速度通りにはいかず、それより小さくなります。導管中を気体が行くときに生じる抵抗を排気抵抗(インピーダンス)といい、その逆数をコンダクタンスと呼んでいます。

コンダクタンスは次式で定義され、流量 Q を管の両端間の圧力差 Δp で割ったものです。

$$C = \frac{Q}{p_1 - p_2} = \frac{Q}{\Delta p} [\text{m}^3\text{s}^{-1}] \quad (\Delta p = p_1 - p_2) \quad (2.34)$$



ここで、 p_1 [Pa], p_2 [Pa] は 導管の上流, 下流側の圧力, Q [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3\text{s}^{-1}$] は流量で、定義式からわかるように排気速度の単位と同じです。

図 12: コンダクタンス

コンダクタンスは導管の太さや長さ、さらに気体の種類、温度等に依存し、同じ導管でも後ほど述べる分子流と粘性流の場合とは異なってきます (§4)。

真空導管系を電気回路に置き変えて考えることがあります。 Q を電流, Δp を電位差とすれば $1/C$ は抵抗に相当し、オームの法則を応用して合成コンダクタンスを考える際に役立ちます。図 13 に示すように、真空容器と真空ポンプの間に 2 本の導管が直列接続と並列接続されている 2 つのケースを考えます¹⁹。直列接続の場合、太い導管と細い導管の間の圧力を p' とすると導管を流れる流量 Q は一定な

¹⁹ 多数の導管でも同様。

ので

$$\left. \begin{aligned} Q &= C_1(p_1 - p') \\ Q &= C_2(p' - p_2) \end{aligned} \right\} \rightarrow Q = \left(\frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \right) (p_1 - p_2)$$

となり，導管全体の合成コンダクタンス C は

$$\text{直列: } \frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \left(C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \right) \quad (2.35)$$

となります。排気抵抗は各導管の排気抵抗の和で表されます。一方，並列接続の場合は

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= C_1(p_1 - p_2) \\ Q_2 &= C_2(p_1 - p_2) \end{aligned} \right\} \rightarrow Q = Q_1 + Q_2 = (C_1 + C_2)(p_1 - p_2)$$

これから合成コンダクタンスは

$$\text{並列: } C = C_1 + C_2 \quad (2.36)$$

となるので，導管を増やせば増やした分だけ合成コンダクタンスは大きくなります。

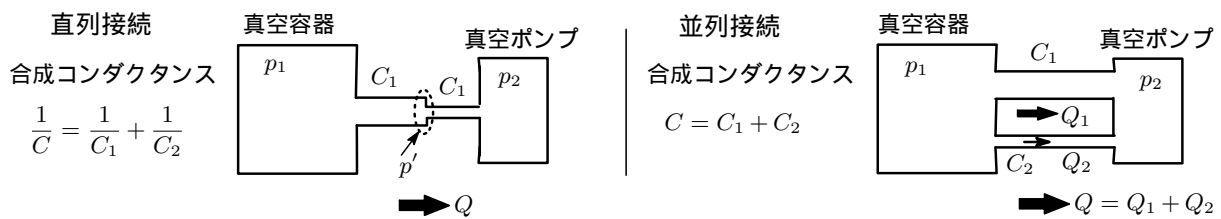


図 13: 導管のコンダクタンス

次に，真空容器にコンダクタンス $C[\text{m}^3\text{s}^{-1}]$ の導管と排気速度 $S[\text{m}^3\text{s}^{-1}]$ の真空ポンプを直列接続した場合を考えます (図 14)。導管はコンダクタンスを持っているので，真空容器は真空ポンプのカタログ排気速度で排気されるわけではありません。実際に排気される実効排気速度を求めてみましょう。

真空容器から見た実効排気速度を S_{eff} とすると， S_{eff} はこの真空排気系の合成コンダクタンスにあたるので，(2.35) より

$$\begin{aligned} \frac{1}{S_{eff}} &= \frac{1}{C} + \frac{1}{S} \\ \therefore S_{eff} &= \frac{CS}{C+S} = \frac{S}{1+S/C} < S \end{aligned} \quad (2.37)$$

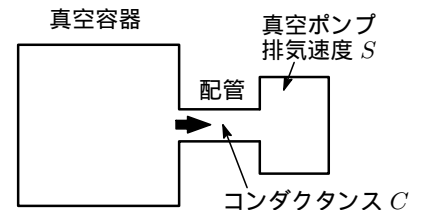


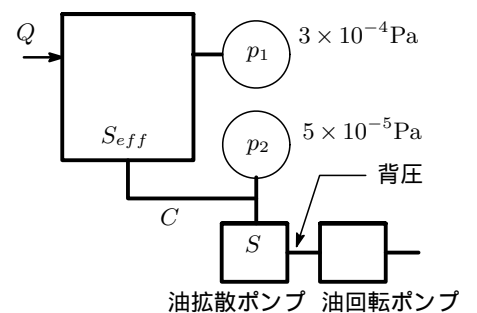
図 14: 実効排気速度

実効排気速度はポンプの排気速度より小さくなるので，真空ポンプの性能をフルに発揮するためには導管のコンダクタンスを大きく ($S/C \rightarrow 0$) することが重要となってきます。

(例) 右図に示す排気装置があり， p_1 はベルジヤーの圧力を， p_2 は拡散ポンプの吸気口の圧力を示します。

このベルジヤーに $Q = 1 \times 10^{-4} \text{Pa m}^3/\text{s}$ のガスを流したら， $p_1 = 3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ， $p_2 = 5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ を示しました。ベルジヤーの排気口での有効排気速度を S_{eff} ，拡散ポンプの吸気口での排気速度を S ，ベルジヤーと拡散ポンプ間のコンダクタンス C として，それぞれの値を求めます。まず，ベルジヤー排気口での有効排気速度は (2.32) より

$$S_{eff} = \frac{Q}{p_1} = \frac{1 \times 10^{-4}}{3 \times 10^{-4}} = 0.33 \text{m}^3/\text{s}$$



同様にして拡散ポンプの吸気口での排気速度は

$$S = \frac{Q}{p_2} = \frac{1 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-5}} = 2 \text{ m}^3/\text{s}$$

また、拡散ポンプの臨界背圧を 10Pa として、ベルジヤー内に $Q = 0.1 \text{ Pa m}^3/\text{s}$ のガスを流すためには、油回転ポンプの排気速度はいくらあればよいか。ただし、拡散ポンプから油回転ポンプ間の圧力降下は無視するとします。この場合、臨界排圧を超えると拡散ポンプの油がベルジヤー内に逆流（オイルバック）するので超えないような回転ポンプの排気速度が必要になります。回転ポンプの排気速度を S_R とすると

$$S_R \geq \frac{0.1}{10} = 0.01 \text{ m}^3/\text{s} = 600 \text{ l}/\text{min}$$

2 - 5 . 粘性流, 分子流とクヌーセン数

大気圧状態にある真空容器を真空ポンプで排気すると、気体の流れの状態は排気の進行具合（圧力低下）に応じて乱流 粘性流（層流） 中間流 分子流といった流れに推移していきます。最初の乱流の期間は比較的短いので、ここではスキップし、粘性流, 分子流の領域での様子を見ていきます。

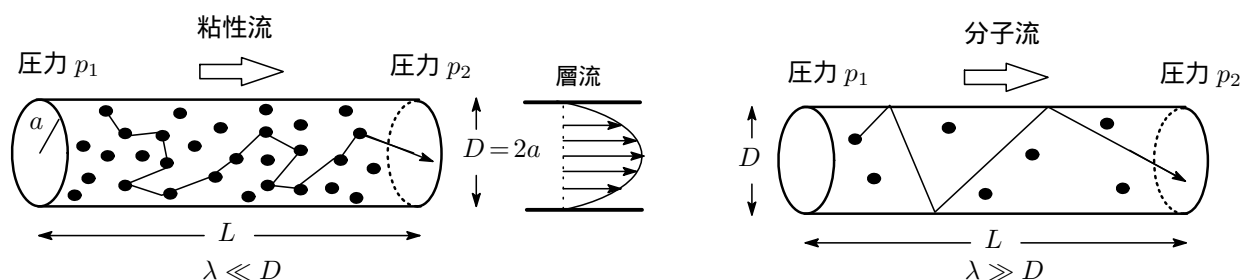


図 15: 粘性流, 分子流

粘性流 大気圧から比較的圧力の高い低真空領域では気体分子同士の衝突頻度が非常に高く、このため、平均自由行程は導管の代表長さ（管径 D ）に比べて非常に短いのが特長です。個々の分子は単独で運動するのではなく連続体として全体の流れを形成し、流れは粘性係数によって特長づけられます。この流れは流体力学でいう層流に相当し、管の中心が最大流速で管壁に近づくほど流速は小さく、管壁では流速ゼロの流れで、ポアゼユ流（Poiseuille flow）とも呼ばれます。

分子流 圧力が下がり（およそ 1 Pa 以下）気体分子が非常に希薄になってくると気体分子同士の衝突はほとんど起こらず、分子は壁に衝突するまで真っすぐ飛び続けます。このため平均自由行程は導管の代表長さ（管径 D ）に比べて非常に長いのが特長です。クヌーセン流（Knudsen flow）とも呼ばれます。この領域は流体としてのいわゆる連続体近似が成立しない領域となります。高真空、超高真空を扱う場合、ほとんどの排気過程は分子流領域にあります。

中間流 粘性流と分子流の間の条件での流れです。

クヌーセン数 K_n は平均自由行程 λ と導管の代表長さ D の比で無次元数です。

$$K_n \equiv \frac{\lambda}{D} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 p D} \xrightarrow{\text{Air, } T=300\text{K}} K_n = \frac{6.6}{p D} \quad (\text{但し } p [\text{Pa}], D [\text{mm}]) \quad (2.38)$$

K_n を用いれば流れは次のように分類されます。

- ・粘性流： $K_n < 0.01$
 - ・中間流： $0.01 < K_n < 0.3$
 - ・分子流： $0.3 < K_n$
- (2.39)
- (Air の場合 $T = 300\text{K}$, $D = 20\text{mm}$, $p = 1 [\text{Pa}]$ で $K_n = 0.3$)

クヌーゼン数は圧力と導管寸法の積 pD に依存するので、同じ圧力 p でも導管の寸法 D によって流れの領域が異なってくることに注意が必要です。

2 - 6. 粘性流のコンダクタンス

粘性流は連続体近似が成り立つ領域にあるので、流れは流体力学の理論で記述できます。直径 D 、長さが L (D に比べて十分長い) の直円管内を気体が流れている場合を考えます。流れが十分に発達して、流速分布が管の長さ L 全体にわたって一定となっているとします。体積流量 dV/dt はハーゲン・ポアゼイユの法則により

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi D^4}{128\eta} \frac{(p_1 - p_2)}{L} \quad [\text{m}^3\text{s}^{-1}] \quad (2.40)$$

と表されます²⁰。 η は粘性係数、 L は導管の長さ、 p_1, p_2 はそれぞれ上流、下流の圧力。平均圧力を $\bar{p} = (p_1 + p_2)/2$ とおけば、流量 Q は (2.31) より

$$Q = \bar{p} \frac{dV}{dt} = \bar{p} \frac{\pi D^4}{128\eta L} \Delta p \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^3\text{s}^{-1}] \quad (\Delta p = p_1 - p_2)$$

となり、コンダクタンスは次式で表され、平均圧力 \bar{p} に比例し、直径 D の 4 乗に比例することがわかります。

$$C = \frac{Q}{\Delta p} = \frac{\pi D^4}{128\eta L} \bar{p} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (2.41)$$

2 - 7. 分子流のコンダクタンス

分子流では粘性流の場合と異なり、自由行程が大きく幅を効かせてきます。粘性流で見られた分子同士の衝突に代わり導管壁との衝突から決まるという特長があります。そこで分子流の場合の自由行程の考察から始めることにします。

A. 実効的平均自由行程 λ^*

分子同士の衝突がない分子流は導管壁と衝突し、余弦法則による反射を繰り返しながら流れていきます。壁に衝突し、次に衝突するまでの自由行程の平均値である実効的平均自由行程を λ^* とすると、 λ^* は導管の幾何学的な量によって決まることが特長的です。すなわち、導管内の全気体分子の 1 秒間における平均飛行距離 (\bar{v}) を総和すれば

$$\text{管壁への総入射頻度} \times \lambda^* = \text{管内気体分子の総数} \times \text{平均飛行距離} (\bar{v}) \quad (2.42)$$

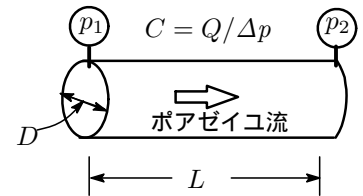


図 16: 円管を流れる粘性流

²⁰ この式の導出は「流体力学講話」などを参照されたし。

が成立します。気体の分子密度を n 、管の周囲長 H 、断面積 S 、長さを L 、また、単位面積あたりの入射頻度 $n\bar{v}/4$ を考慮すれば、分子流の実効的平均自由行程 λ^* は、(2.42) より

$$\begin{aligned} \frac{1}{4}n\bar{v} \times H \times L \times \lambda^* &= n \times S \times L \times \bar{v} \\ \therefore \lambda^* &= \frac{4S}{H} \end{aligned} \quad (2.43)$$

と求められます。また、 λ^* より容器壁の平均衝突時間 \bar{t}_w は次のように求められます。

$$\bar{v} \times \bar{t}_w = \lambda^*, \quad \therefore \bar{t}_w = \frac{\lambda^*}{\bar{v}} = \frac{4S}{H\bar{v}} \quad (2.44)$$

() (2.43) の右辺 $4S/H$ は非円形管の円管直径 d に相当する長さを表す水力直径(hydraulic diameter)に当たる量で、円管の場合は $\lambda^* = d$ 、長辺 a 、短辺 $b (\ll a)$ の扁平矩形導管では $\lambda^* = 4ab/2(a+b) \doteq 2b$ となります。

B. 長い直円管のコンダクタンス

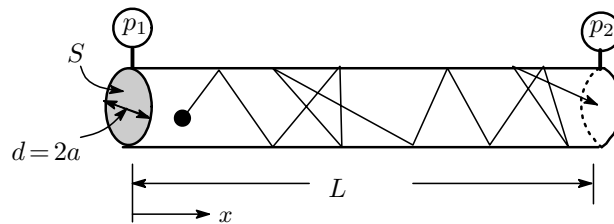


図 17: 円管内を流れる分子流のコンダクタンス

管の直径に較べて十分に長い直円管を流れる分子流のコンダクタンスを求めます。流れの方向に管の x 軸を取ります。気体の分子数密度 n は x 方向に一定の勾配をもっていて $dn/dx < 0$ とします。分子流は基本的に壁面との衝突による拡散とみなされ、個々の分子はランダムウォーク(ランダムフライトというべきか)をしています。気体分子の拡散現象は 1 - 7 で扱い、拡散係数は (1.39) で与えられました。

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda$$

ここで大胆に $\lambda \rightarrow \lambda^*$ と置き換えると²¹

$$J = D \frac{dn}{dx} = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda^* \frac{dn}{dx} = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda^* \frac{1}{k_B T} \frac{dp}{dx} \quad (2.45)$$

となります。円管の半径を a とすると、管内を流れる流量 Q は (2.33) より

$$Q = k_B T \cdot J \times \pi a^2 = \pi a^2 \frac{1}{3} \lambda^* \bar{v} \frac{\Delta p}{L} \quad (\Delta p = p_1 - p_2) \quad (2.46)$$

分子流のコンダクタンスを C_M とすると

$$C_M = \frac{Q}{\Delta p} = \frac{1}{3L} \pi a^2 \bar{v} \lambda^* = \frac{2\pi a^3 \bar{v}}{3L} = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \frac{d^3}{L} [\text{m}^3/\text{s}] \quad (2.47)$$

となります。粘性流の場合と異なりコンダクタンスは圧力に依存せず、また導管の直径の 3 乗に比例します(粘性流では 4 乗に比例)。高いコンダクタンスを得るためには太い直径の短い管を選ぶことが重要となります。

²¹ λ は (1.17) で表される分布関数に従うのに対し、分子流の λ^* の分布関数は導管の幾何学的形状によっても異なるので、 $\lambda \rightarrow \lambda'$ の置き換えは厳密には正しくありません。しかし、ほとんどの場合、近似的には十分問題はないとされています。

実際の真空装置の真空導管を見ると、粘性流、分子流のコンダクタンスを考慮して粗引き系では細くて長い導管（管径に対して導管長が十分長い）が使用され、高真空の導管は太くて短くなっています。

C. オリフィスのコンダクタンス

オリフィス (orifice) とは、図 18 に示すように薄い壁に開けた流体を流す小さな孔のことをいいます。分子流領域でのオリフィスのコンダクタンス C_O を求めていきます。

孔の面積を A 、オリフィスの厚みはゼロ、オリフィスの左側の圧力を p_1 、分子数密度を n_1 、同様に右側を p_2, n_2 、そして $p_1 > p_2$ とします。孔を通して単位時間に左側から右側に流れる分子の数は、孔の面積 A に対する入射頻度 J に等しいので、左から右に流れ込む分子数を $N_{1 \rightarrow 2}$ 、右から左に流れ込む分子数を $N_{2 \rightarrow 1}$ とすると、(1.21) より

$$\begin{aligned} N_{1 \rightarrow 2} &= AJ_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{4} n_1 \bar{v} A \\ N_{2 \rightarrow 1} &= AJ_{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{4} n_2 \bar{v} A \end{aligned} \quad (2.48)$$

(1.23) より入射頻度 J を分子数密度 n で割ったものが体積流量 J_V 、それに圧を掛けたものが気体の流量 (2.31) になるので

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{4} \bar{v} A p_1 \quad Q_{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{4} \bar{v} A p_2 \quad (2.49)$$

左から右に流れる正味の流量 Q は、したがって

$$Q = Q_{1 \rightarrow 2} - Q_{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{4} \bar{v} A (p_1 - p_2) = \frac{1}{4} \bar{v} A \Delta p \quad (2.50)$$

これからオリフィスのコンダクタンスは

$$C_O = Q / \Delta p = \frac{1}{4} \bar{v} A = \frac{A}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{A}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (R: \text{気体定数}, M: \text{分子量}) \quad (2.51)$$

となります。オリフィスが直径が d の円形とすると $A = \pi d^2 / 4$ となるので

$$C_O = \frac{\pi d^2}{16} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{\pi d^2}{16} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.52)$$

と表せます。コンダクタンス C_O は $M^{-1/2}$ に依存するので、同じ温度では質量の小さい気体ほどコンダクタンスが大きくなります。リークの検出に分子量の小さい不燃性の He ガスが使われるのはこのことを利用しているわけですね。20°C の空気の場合、面積 A (cm²) のオリフィスのコンダクタンスは、CGS 単位系をとれば $R = 8.31 \times 10^7$ erg/mol·K, $M = 29$ g を (2.52) に入れて

$$C_O = \frac{A}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{A}{4} \sqrt{\frac{8 \times 8.3 \times 10^7 * (273 + 20)}{\pi \times 29}} = 11.6 \times A [l \cdot s^{-1}]$$

D. 短い円管のコンダクタンス

半径 a の円管、オリフィスのコンダクタンスは

$$\begin{cases} \text{長い円管} & : C_M = \frac{2\pi a^3 \bar{v}}{3L} \\ \text{オリフィス} & : C_O = \frac{\pi a^2 \bar{v}}{4} \end{cases} \quad (2.53)$$

でした。(2.47) のコンダクタンスは十分に長い円管についてのもので、短い導管の場合、例えば極端に $L \rightarrow 0$ とした場合 $C_M \rightarrow \infty$ 、つまり流量 Q が無限大! という結果を与え、実際には起こりえないこと

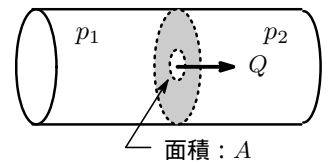


図 18: オリフィス

ですね。これは入り口の影響が無視できないということで、短い導管では (2.47) の補正が必要になります。具体的には厚みのない半径 a の円断面の孔（オリフィス）のコンダクタンス C_O と同径の円筒導管のコンダクタンス C_M が直列に繋がれているものとして、その合成コンダクタンスを求め、それが短い円管のコンダクタンスとするというものです。合成コンダクタンスは

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_O} + \frac{1}{C_M} = \frac{4}{\pi a^2 \bar{v}} + \frac{3L}{2\pi a^3 \bar{v}} = \frac{2\pi a^3 \bar{v}}{8a + 3L}$$

$$\therefore C = \frac{2\pi a^3 \bar{v}}{3} \frac{1}{L + \frac{4}{3}d} \quad (d = 2a) \quad (2.54)$$

となります。これは長い円管のコンダクタンス C_M において $L \rightarrow L + (4/3)d$ に置き換え補正すればよいこととなります。

参考文献

- (1) HP の統計力学コーナー「気体分子運動論」
- (2) 西川勝「気体分子運動論」共立出版,1987
- (3) 湯山純平, 末次祐介「排気と真空ポンプ」J.Vac.Soc.Jpn Vol56,N0.6,2013
日本真空学会から公開されている「真空技術基礎講座・シリーズ」並びに「真空夏季大学演習ノート」(ネットで検索してください)。特に例題は殆ど演習ノートから拝借しました。深謝。
- (4) 林茂雄「移動現象論入門」東洋書店,2007 年
比較的わかりやすく書かれているので移動現象に興味のある方には参考になると思います。
- (5) 熊谷寛夫, 富永五郎, 辻 泰, 堀越源一「真空の物理と応用」裳華房, 昭和 56 年
書名の通り真空の基礎から応用まで網羅された真空関連従事者には必須の一冊かなと思います。
現在, 復刻版がでています。分子流のところでお世話になりました。