

# 布 朗 运 动

沈 慧 君

(清华大学现代应用物理系)

布朗运动是分子物理学中的一个著名现象。它是分子无规则乱运动的最明确最有力的一个证据；布朗运动的发现与理论研究对粉碎唯心主义的唯能论，确立原子、分子的学说起了决定性作用；它还对扩散问题的研究以及涨落理论的研究有重要意义。

## 一、布朗的观测及其解释

布朗 (Robert Brown, 1773—1858 年) 是英国著名植物学家，植物细胞核就是他发现的。1795 年 布朗在爱丁堡大学获医学博士。他是一位严谨博学的科学家，他在研究植物的授粉过程中，仔细观察花粉中的微粒（直径约为  $1/4000$  到  $1/5000$  英寸）发现了一种奇特的现象。发现过程记录于 1828 年的一本题为《1827 年 6、7、8 月观察植物花粉中所含微粒以及在有机和无机物体中对活动分子的普遍存在作显微镜观察的简介》的小册子里。在这本小册子里，布朗写道<sup>[1]</sup>：“当我检验浸在水中的这些微粒的构成时，我观察到许多微粒非常明显地在运动；这种运动不仅包含了液体中所处位置的变动（表现在它们相对位置的变动上），也经常有微粒自身的变形，……偶然可看到微粒转动它的长轴。我在频繁地重复观察之后，满意地看到，它们并不是起因于液体的流动，也不是由于液体慢慢的蒸发，而是属于微粒本身”。

为证明这一现象的普遍性，布朗又找来其它几种植物的微粒（他称之为“分子”），这些植物不仅有活着的，也有在标本箱中保存了百年以上的，对此他都观察到了同样的运动。后来，他又想到是否从无机物质中也可以获得能运动

的“分子”，接着对所有能找到的无机物质，从一小块窗玻璃、各种岩石（包括断定不含任何有机物的矿石）、甚至希腊女神塑像 (Sphinx) 上的碎片进行观察，他发现只要把这些物质碾成象花粉微粒那样，并能悬浮在液体中的细微粒，都能观察到类似的现象。这样他就把这一课题从生物学的领域转移到了物理学的领域。

布朗的论文受到了广泛的注意，有好几位科学家宣称观察到了类似的运动，肯定了布朗的发现。与此同时布朗也受到了一些责难，因为人们误认为他主张“分子”是有生命的。当时人们给这种运动以种种物理解释，如：认为是在强光照下水的温度不均衡，水的蒸发，空气流动，热流，毛细现象，观察者的手等等所引起的运动。

法拉第于 1829 年 2 月 21 日在皇家学会作过一次关于布朗运动的演讲，对布朗的发现表示支持。他认为布朗的实验做得很仔细，足以证明不能用当时一些人提出的种种原因来解释这一运动。他指出，实际上布朗仅仅是承认这一运动，并不能解释它，但是由于布朗用了“分子”这个词，才把自己置于被人误解的地位。

布朗的原始论文发表在《爱丁堡科学杂志》上，该刊编辑、物理学家布鲁斯特 (David Brewster) 认为，很可能找得到足以解释这一运动的物理原因，即使没有可能作出全面的物理诠释，也不该归之于有生命的运动。

布朗的第二篇论文《活动分子的进一步说明》，回答了某些批评，报道了进一步的实验。文中，他否认“分子”是有生命的说法，承认有些读者可能误解了他。为了证明微粒运动不是象有人说的是由于蒸发而引起的，他做了如下的实

验：在含有微粒的水中加些杏仁油，摇晃之后，混合物含有 1/50 至 1/100 英寸的水滴，这些水滴周围都是杏仁油，所以水在很长时间内不致于蒸发，同时有些水滴内只含有单个微粒。“然而，在所有这种受到保护的水滴中，微粒的运动仍保持同样的活力。”他指出，“被认为是引起运动的主要原因即蒸发及微粒相互之间的排斥、吸引，实际上已经减弱或者绝对为零了。”

布朗的著作对生物学研究有一定影响。例如，七十年代在有关显微镜的书上，作者都要提醒读者注意，不要把布朗运动误认为微生物的运动。

布朗曾将这一发现向接近他的人展示，其中有著名生物学家达尔文 (Charles Robert Darwin, 1809—1882 年)。十九世纪三十年代年轻的达尔文曾有这样一段回忆<sup>[2]</sup>：“有一次我访问布朗，他让我从显微镜观察，并要我描述所看到的，我这样做了。现在我想，这就是某种植物细胞中的原生物的奇特运动。不过，当时我问他，我看到的是什么，他回答说：‘这是我的小小的秘密’。”达尔文在这段回忆后面补充说：“我想，也许他怕我偷走他的发现。”当然，在那个时代，不论是布朗，还是达尔文，都没有可能指出他们观察到的这种现象的真谛。

## 二、十九世纪下半叶对布朗运动的种种解释

在 1828—1829 年间布朗论文发表引起的轰动之后，近三十年对布朗运动的兴趣几乎消声匿迹。但是到了五十年代，由于热力学的发展和气体分子运动论的复活，企图用这些理论来解释布朗运动的种种尝试，层出不穷，绵延整个十九世纪下半叶。

1856 年英国生物学家格瑞费斯 (Griffith) 和亨福瑞 (Henfrey) 讨论布朗运动时写道，热是引起这种运动的唯一原因，也许每个粒子接受了辐射热而得到不同的冲击；1858 年法国物理学教授勒格纳 (Jules Regnaud) 做了一些实验，使他相信布朗运动是由于从照明光线吸

收了热，热传递到周围的液体，液体流动而使微粒移动；1863 年德国物理学家维纳 (Christian Wiener) 对布朗运动给予不同的解释，他认为布朗运动不可能是由于外部原因引起，必须归因于液体的内部运动。不过他的原子运动概念还处于克劳修斯和麦克斯韦以前的阶段，他相信物质内不仅有实物原子，还有以太原子，热是这两种原子的动能；1868 年意大利物理学家坎顿尼 (Giovanni Cantoni) 也把布朗运动归因于液体中的热运动，认为这一现象提供了一个“美丽的和直接的实验，演示热的力学理论的基本原理”。有人把发现布朗运动的真正原因的荣誉归功于维纳和坎顿尼；1870 年英国的捷沃恩 (W. Stanley Jevons) 认为布朗运动是一种电现象，与渗透作用有关。然而，那时还没有渗透压理论，他没有得到定量的关系，他仅仅提到可以用概率论进行处理。

七十年代期间，把布朗运动与热或多或少联系在一起的看法时有提出，但在这些解释中仍有相当含混的概念，主要是把这一运动仅仅与温度的变化相联系，认为液体吸收外来辐射后会起热的不均衡，造成热流动而产生微粒的运动。另一方面考虑到即使在温度均匀的液体中微粒也在运动这一事实，则只能用个别分子的轰击来解释微粒的运动。然而热平衡中分子的运动竟会使微粒移动，岂不是违反了热力学第二定律？所以这种说法一直没有见诸文献，只是在私人交谈中传播。值得注意的是，热力学和分子运动论的大师们，包括麦克斯韦和克劳修斯，都没有在他们的著作中对布朗运动进行过任何论述。

在对布朗运动的解释中，还有一种反对分子碰撞理论的观点，代表人物是德国著名植物学家纳格里 (Karl Nägeli, 1817—1891 年)，他是显微镜观测的权威，也懂一些物理知识。1879 年在慕尼黑科学院的讨论会上发表长篇论文，企图反驳布朗运动是由于微粒与周围液体中分子相互碰撞的观点。当时讨论细菌病毒会不会随风传播的问题。他从气体分子运动论估算出：“由于气体分子碰撞引起的尘埃微粒的运

动如此小，并且同时从各个方向对微粒的碰撞数目如此大，致使微粒就象处于完全静止一样”。纳格里为了维护他的细菌理论提出了一个空气中微粒运动的普遍理论，认为碰撞作用与分子间力的作用是可以比拟的，除了考虑分子碰撞以外还要考虑分子间的作用力。他主张这个理论也可以用于液体中微粒的布朗运动。尽管没有可能测出液体中分子速度的精确值，但液体分子速度肯定要比气体分子速度小得多，所以更应考虑分子力的作用。他的结论是，微粒运动的原因不在于热分子的运动，而在于(分子间的)吸引力和排斥力。

几年后，法国物理学家古伊(Leon Gouy)发表了不同的观点，他认为“可以想象，液体中的分子运动在 $1\mu$ 的间隙内只是部分均衡……。布朗运动的存在似乎表明实际上就是这种情况。”所以布朗运动起因的发现权，他是有份的。他从实验上证明外来干扰如强磁场对布朗运动没有影响，所以布朗运动的起因只有从液体内部去找。特别值得提到的是在他对布朗运动起因的定性讨论中，提供了热力学第二定律对于微观粒子不适用的佐证。他分析道：“不管人们对产生(布朗运动)的原因有什么想法，总少不了要对这些微粒作功，我们可以想象一个机构，通过它使功的一部分变为有用的。例如，假设把固体微粒中的一个用直径比微粒自身还小得多的细线悬挂在一个棘轮下，一定方向的冲量可使棘轮转动，而且我们还可以恢复作功。这样的机构显然是不现实的，但从理论上讲，没有理由说它不可能。消耗周围介质的热而产生功，这违背了卡诺原理。”他接着写道：“这个原理仅仅对我们知道是怎样制造的大机器是适用的，而当承受器的尺寸可与 $1\mu$ 比较时，就停止适用了。”<sup>[3]</sup>

古伊的论点后来得到彭加勒(Henri Poincaré)的响应。在1904年的一次演讲中，彭加勒讲到古伊的观点时补充说：“……太大的物体，例如十分之一毫米，将从各个方面受到运动原子的冲击，而它们并不移动，因为这种打击非常频繁，概率定律使之相互补偿，但更小的粒子受

到的打击太少以至无法补偿。”彭加勒的分析与布朗运动的近代理论很相似。不过在这篇演说中未提到粘滞液体对固体运动的阻力。

到此为止，布朗运动的现象已为大家所知，可从大量科学文献甚至小说中看到。当少数科学家仍然坚持布朗运动是由于电效应、渗透现象、表面张力等引起时，大多数科学家则在考虑它一定是与分子热运动有联系。然而始终没有建立能够用实验来检验的定量理论。十九世纪人们长期探索布朗运动的起因的努力，为爱因斯坦解决这一课题作了准备。

### 三、爱因斯坦的布朗运动理论

爱因斯坦的布朗运动理论发表于1905年的《物理学年鉴》上<sup>[4]</sup>。这是布朗运动第一个定量的理论，和爱因斯坦同一年在同一杂志上发表的另外两篇著名论文，同为物理学发展史上的不朽之作。有意思的是，爱因斯坦在相对论和光电效应两方面，以革命性的突破取得了开创性的成果；而在布朗运动方面，却是在经典物理学的已有基础上，为分子运动论的巩固作出了卓越贡献。有关布朗运动的思想，早在1902年发表《关于热平衡和热力学第二定律的运动论》时就奠定了基础。他之所以比其他人能更有效地建立布朗运动的理论，除了他对分子的存在有坚定的信念外，最主要的是他正确地运用了有关液体的两个不同方面的已有成果：一是流体动力学中的斯托克斯定律， $f = 6\pi\eta a v$ ；一是溶液理论中的渗透压公式——霍夫(Hoff)公式。<sup>1)</sup>爱因斯坦把这两个学科似乎毫不相干的理论综合在一起，运用到分子乱运动，才取得前人经过几十年努力未能奏效的成果。在这里我们又一次看到了作为物理大师的爱因斯坦是如何善于继承和发展前人已取得的成果。

爱因斯坦处理布朗运动的关键是把悬浮小

1) 霍夫公式为： $p = \frac{RT}{N} \nu$ ，其中 $p$ 为渗透压， $\nu$ 为每单位体积所含悬浮粒子数目。

球的扩散看成是一个动平衡过程,即两个相反方向的过程的叠加。这两个过程是:(1)悬浮微粒受分子碰撞的力作用而产生的运动;(2)由于分子的热运动引起微粒的运动,他将斯托克斯公式和霍夫公式应用于这个动平衡的方程,立即得到了扩散系数  $D$

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a},$$

其中  $\eta$  为内摩擦系数,  $a$  为微粒球的半径。

接着他又从悬浮微粒的不规则运动用统计方法得出方均根位移:

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt},$$

$t$  为时间。将上两式消去  $D$  可得

$$\lambda_x = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta a}}.$$

利用这一关系可以求出阿伏加德罗常数  $N$ ,

$$N = \frac{1}{\lambda_x^2} \frac{RT}{3\pi\eta a},$$

其中  $\lambda_x$ ,  $T$ ,  $\eta$ ,  $a$  都是可以直接测量的。这样,爱因斯坦就找到一个明确的关系式来计算阿伏加德罗常数  $N$ ,看是否与已知的  $N$  值相符,以使用实验来检验理论的正确性。爱因斯坦在文章的结尾呼吁:“但愿有一位研究者能够立即成功地解决这里所提出的、对热理论关系重大的这一问题。”

后来 M. 玻恩(M. Born)评论道:“爱因斯坦这项研究比任何其它工作都更使物理学家相信原子和分子的真实性的,相信热的运动论的正确性,和在自然规律中概率的基础作用。”

爱因斯坦发表布朗运动理论以后不久,波兰物理学家斯摩留柯夫斯基(Smoluchowski, 1872—1917年)根据气体分子运动论独立地推导出方均根位移公式。他假设每次碰撞后速度大小不变,仅仅方向改变一个很小的值。所得结果和爱因斯坦方均根位移公式仅仅系数相差  $\sqrt{\frac{27}{64}}$  倍。他们从不同的途径得出了同样的理论结果。<sup>[5]</sup>

#### 四、佩兰的实验和原子的存在

法国物理学家佩兰(Jean Perrin, 1870—1942年)在布朗运动史中是又一位关键性的人物。他的实验完全证实了分子运动论和爱因斯坦的布朗运动理论,他在宣传原子论方面也起了十分重要的作用<sup>[6]</sup>。佩兰早年曾做过著名的阴极射线实验和 X 射线实验,1896年曾因阴极射线获伦敦皇家学会设的焦耳奖,1901年曾提出过“有核行星”原子模型。佩兰对布朗运动的兴趣,最早表现在1906年对哲学学会的演讲中,在那次演讲中,他讨论了热力学第二定律的意义和有效范围,提出该定律是否与分子假设相容的问题。

1907—1908年间,德国物理学家塞迪(Seddig)和斯维德伯(T. Svedberg)曾作过实验,试图检验爱因斯坦的布朗运动理论,但他们的实验不够完善,没有取得决定性的结果。

爱因斯坦在1906年发表了在平衡态下液体中悬浮微粒按高度分布的公式:

$$dW = \text{常数} \cdot e^{-\frac{N}{RT}V(\rho-\rho_0)gx} dx,$$

其中  $x$  是从容器底到任一点的垂直距离,  $dW$  是微粒出现在  $x$  到  $x+dx$  间的几率,  $V$  是粒子的体积,  $\rho$  为微粒密度,  $\rho_0$  为液体密度,  $g$  是重力加速度。

1908年佩兰把上述公式改写成他所谓的乳浊液分布方程:

$$2.3 \log \frac{n_0}{n} = \frac{1}{k} mgh \left(1 - \frac{1}{\rho}\right),$$

其中  $n_0$  和  $n$  为高度差  $h$  的两点处的浓度。随后,他用乳浊液进行实验验证。佩兰将乳香和藤黄制成乳液,用离心法得到球状的均匀微粒,再将微粒置于液体中(一般是水)。在显微镜下观察不同高度处的微粒分布符合乳浊液分布方程,方程中除了玻耳兹曼常数  $k$  以外,其它量都可以直接测定,所以可以通过观察数据来确定  $k$  或阿伏加德罗常数  $N$ 。佩兰写道:“我用乳浊液作的测量(每上升6微米,稀薄度增大一倍)得出的  $N$  值是  $68 \times 10^{22}$ 。”佩兰下一步的

实验是验证爱因斯坦的布朗运动理论的位移公式。关于这个实验，他在诺贝尔奖演说词中说道：<sup>[7]</sup>“在几位合作者的帮助下，我作了几个系列的测量，我不仅改变微粒的大小（1:70000），而且还改变液体的性质（水、糖或尿素溶液、甘油）和粘度（1:125），得到的数值在  $55 \times 10^{22}$  到  $72 \times 10^{22}$  之间，数值上的差别可用实验误差来解释。这些数值如此一致，使人们不可能怀疑平移布朗运动的分子运动理论的正确性。”1910年佩兰又进一步作实验，验证爱因斯坦的转动布朗运动公式，并且得到了同样的  $N$  值， $65 \times 10^{22}$ 。他总结了研究乳浊液所得到的阿伏加德罗常数是：从类似于气体的乳浊液的分布得  $68 \times 10^{22}$ ；从类似于液体的乳浊液的分布得  $62 \times 10^{22}$ ；从浓缩的乳浊液中的涨落得  $60 \times 10^{22}$ ；从平移布朗运动得  $65 \times 10^{22}$ ；从转动布朗运动得  $65 \times 10^{22}$ 。佩兰的上述实验证明了液体中布朗微粒的乳浊液分布方程和布朗运动的位移公式，对于原子的存在提供了直接证据。过去还有人认为这不过是一种假说，1908年以后除了马赫，很难再有不相信原子的物理学家了。连主张唯能论的奥斯特瓦尔德（F. W. Ostwald）也在1909年写道：“我已经说服了自己，相信近来已掌握了实验证据，证明物质的不连续性或粒子性。为了这个证据，原子假说曾经徒劳地寻求了几百年，甚至几千年。……现在即使是最谨慎的科学家也要承认这就是无处不在的物质的原子结构的实验证据”。

一场历时半个世纪关于原子的存在与否的激烈争论，就这样以布朗运动的分子理论得到全面证实而告结束。

1926年佩兰由于研究布朗运动，证实物质的不连续结构荣获诺贝尔奖金物理学奖。他在领奖演说中说：“当我一知道爱因斯坦的工作（这要感谢朗之万），马上就开始作这个检验。”正是在爱因斯坦理论的指引下，佩兰有了明确的目标，取得了惊人的成果。从1827年布朗运动的发现到1905年爱因斯坦论文的发表，历经四分之三个世纪，在这期间多少人进行了各种实验，但都没有获得有决定意义的积极成果。其原因有多方面，其中最重要的也许是：没有建立反映内在规律性的定量关系，没有一位理论家告诉实验者需要测什么量，因此实验者的工作不可避免地会有盲目性。当然理论家的正确理论，也不是凭空产生的，而是在总结了前人长期的探索活动，综合了大量实验事实的基础上发展而来的。理论和实践的关系从布朗运动的历史又一次得到了生动的证明。

#### 参 考 文 献

- [1] H. A. Boorse and L. Motz (ed.), *The world of the Atom*, New York, Basic Books, Vol. 1, (1966), 206.
- [2] S.G. Brush, *The Kind of Motion We Call Heat: A History of the Kinetic Theory of Gases in the 19th Century*, Amsterdam, North-Holland, Book 2, (1976), 662.
- [3] 同[2], 670
- [4] 范岱年等编译, 爱因斯坦文集, 商务印书馆, 第二卷, (1979), 72.
- [5] Я. М. Гельфер, *История и Методология Термодинамики и Статистической Физики*, Издание Второе, Москва, Высшая школа, (1981), 353
- [6] G.L. Trigg, *Crucial Experiments in Modern Physics*, New York, Crane, Russak, (1975), 37.
- [7] *Nobel Lectures: Physics, 1922—1941*, Elsevier, (1965), 154.

#### 更 正

1985年第9期《物理》第529页, 单模行为应为见图1(b), (c), 双模行为应为见图1(a).