

分子速度分布律的实验验证

沈慧君 郭奕玲

(清华大学现代应用物理系)

分子速度分布律是分子运动论和统计力学的重要理论基础。1959年由麦克斯韦(1831—1879)首先提出^[1,2],这是他对物理理论的又一重大贡献。人们为了验证这条基本规律,做了大量实验,包括间接的和直接的,终于在1955年得到了精确的结果。

一、速度分布律的间接验证

1860年,麦克斯韦用速度分布律和平均自由程的理论推算气体的输运过程,得到了意想不到的结果:气体粘滞系数与密度(或压强)无关,随绝对温度的升高而增大。极稀薄的气体和浓密的气体粘滞系数竟无差别,这确实难以理解。有人以此作为理由,对速度分布律进行攻击。于是麦克斯韦在1865年和他的夫人一起,亲自做了著名的气体粘滞性随压强改变的实验。实验结果证实了在一定温度下,尽管压强在10—760mmHg汞柱(1.33×10^2 — 1.01×10^5 Pa)之间变化,空气的粘滞系数确实保持不变。这个实验为分子运动论提供了重要证据。也可以说是对速度分布律的最早的间接验证。

由于实验技术条件的限制,在十九世纪无法对分子速度分布进行直接观测,人们只有通过其它途径考察它的正确性,如光谱线展宽的研究。1870年Lippich首先提出光谱线会因多普勒效应而变宽。1873年起,瑞利把麦克斯韦速度分布律用于讨论光谱线的展宽。经过多年研究,到1889年,他提出了定量的多普勒展宽公式:

$$\Delta\lambda = 1.67 \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2RT}{m}},$$

其中 λ_0 是光谱线波长, c 是真空中光速, T 是

绝对温度, m 是分子摩尔质量, $\Delta\lambda$ 是谱线的展宽量。1892年迈克耳孙用不同元素、不同温度、不同波长的光谱实验,测各种情况下谱线的展宽量 $\Delta\lambda$,证明当温度下降时, $\Delta\lambda$ 减小; m 增大, $\Delta\lambda$ 也减小。从而间接地验证了麦克斯韦速度分布律。

分子速度分布对热电子发射也有影响。1908年,Richardson在研究热电子发射的规律时,又一次得到了速度分布律的间接验证。

二、分子束方法的起源

1911年,法国物理学家L. Dunoyer第一次设计并制成了分子束装置,如图1所示。真空管长约8英寸(约20cm),内部分成三个室。源室内放金属钠,加热后形成钠蒸气,穿过第一个管口进入准直室,再穿过第二个管口进入观察室,最后沉积在器壁上。从图象可以看出,只有沿直线穿过两个管口能够到达的面上,才能有钠原子沉积,可见原子束是直线前进的。上述装置基本上体现了现代分子束实验的三个要素,即分子束源、准直孔道及检测手段。

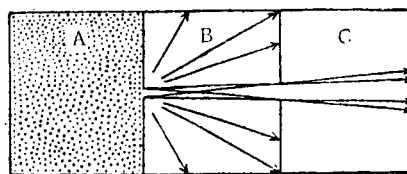


图1 Dunoyer分子束实验

从这里开始,分子束技术形成了一套独特的方法,在近代物理学的发展中发挥了重要作用。运用它不但实现了分子速度分布律的直接验证,还进行了著名的斯特恩-革拉赫实验,实

现了分子束的磁致分裂;测量了原子磁矩;发现了核磁共振;建立了原子钟,发明了微波激励器和光放大激励器——激光。

三、斯特恩的分子速度分布实验

最早对速度分布律进行直接验证的是德国物理学家斯特恩(1888—1969),他在理论和实验方面都颇有建树,早年从事统计力学的研究,后来转向分子束实验工作。

1920年,斯特恩在法兰克福大学工作期间,开始进行分子束实验。他在抽成真空的钟罩中部装一根银丝,通电加热,使银原子蒸发并向各方向发射,但只有通过准直狭缝 S_1 和 S_2 的一束才可能到达玻璃检测板 P 上沉积而形成一条窄线,如图2所示。钟罩里面的全套装置(包括银丝、狭缝和玻璃板)沿垂直轴旋转,转速达每分钟2700转,先是正转,后是反转。当时真空技术还处于幼年时代,要使整个真空系统都处于高速旋转状态,确非易事。可惜实验结果比较粗略,只能从沉积图形的微小位移判断原子运动的平均速率大约为580 m/s。从沉积图形展宽可看出原子速度有一定分布^[3]。

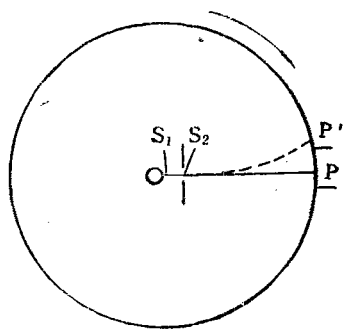


图2 斯特恩实验装置原理

斯特恩不仅以分子束实验方法开创了速度分布律的直接验证工作,而且还在1921—1922年设计了著名的斯特恩-菲拉赫实验,证实了空间量子化,测出了原子磁矩。

1922年斯特恩在汉堡大学建立了一个研究分子束的研究所,该研究所的规模并不很大,

但它却是分子束研究的中心,在国际上有较大影响。很多这方面的研究课题都是从这里开始的,继而通过人员的交流和互访,传到其他国家。例如,美国的 Rabi 曾在汉堡进行过许多研究工作,后来回到美国哥伦比亚大学,作出了一系列成果;美国的 Fraser 访问汉堡后,在1931年出版了第一本分子束专著,这是该领域的经典读物。在斯特恩的领导下,汉堡分子束研究所有计划地开展分子束研究工作,在1926—1933年间,连续发表了30篇有关分子束的论文,这些研究成果举世瞩目。

四、速度选择器的发展和运用

1926年,斯特恩提出用两片同轴旋转的、开有楔形槽的挡盘做成速度选择器。接着,1927年,美国 Costa, Smyth 与 Compton 合作,用旋转齿轮作成速度选择器。将不同速度的分子分开依次进行测量^[4]。他们的速度选择器酷似1850年菲索测光速的设备。他们又通过叶片所承受的辐射压来检测分子束的强度,叶片仅重1—2 mg,悬挂在细微的石英丝下,极其灵敏。这就是检测装置。他们测出几种气体的分子速度分布,数据与理论曲线差别甚大。

Iowa 大学的 Eldridge 也用菲索齿轮法进行实验^[5]。他用一系列同轴齿轮作为速度选择器,金属镉的蒸气经过齿轮后,沉积在用液态空气冷却的靶子上,再用测微光度计进行测量。这种方法虽然可取,但结果欠佳。

1929年,斯特恩汉堡实验室里的 Lammert 用类似的方法测出了速度为90 m/s 到360 m/s 的汞蒸气的强度分布,所得结果与麦克斯韦理论曲线基本符合,但仍有系统偏差^[6]。

这时,美国加利福尼亚大学(以下简称加州大学)伯克利分校,在斯特恩的工作激励下,抓住了分子束这一课题,先后有几名研究生在导师的指导下,从事分子束的研究。1926年起连续发表论文。物理系主任霍耳指导研究生 Herod 作了《金属蒸气的速度分布》的论文。Loeb 教授指导另一位研究生 Zartman 直接测

量分子速度，博士学位论文发表于1931年^[7]。

伯克利分校的分子束研究和斯特恩有密切关系^[8]。1929—1930年，斯特恩作为访问学者在伯克利开设物理与化学讲座。不久，在1931—1932年他的合作者 Estermann 也来到这里进行访问研究。他在伯克利的时间虽然短暂，但建立了分子束装置，测量了 HCl 的电极矩，这项工作乃是在汉堡工作的继续。

Zartman 和另一名从中国去的研究生葛正权验证速度分布律的工作是伯克利分子束研究的重要成果，下面介绍他们的实验。

他们所用的装置原理图如图3所示，基本上沿用了斯特恩1920年的方法。炉源O发出的铋分子束，经三道狭缝 S₁, S₂, S₃ 进入圆筒 C。圆筒如果静止，则分子束将直接打到附在圆筒壁上的弧形玻璃板 G 处；如果圆筒以一定角速度旋转，则每转到狭缝 S₃ 正对分子束时，才有分子束进入 S₃，并分布在接收板 G 上，此时 G 板已移过一段弧长 s，则

$$s = \pi d^2 n / v,$$

其中 d 为圆筒直径，n 为转速(周/s)，v 为分子速度。

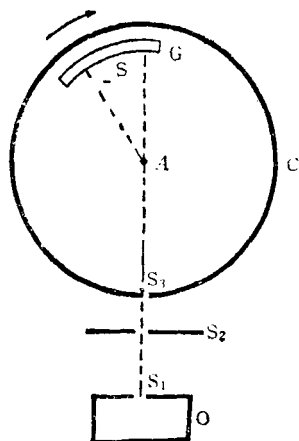


图3 Zartman 和葛正权实验装置原理图

实验装置分成三个室，分别接真空泵抽成真空，并保持真空度不低于 10^{-3} Pa。玻璃底板预先均匀地镀上一层铋。当圆筒转速达 241.4 周/s 的高速时，底板上铋原子的沉积散开的长度达 4 cm 多。这相当于原子的速度从 168 m/s

至 673 m/s。实验得到的数据与理论曲线并不完全相符。根据 1928 年 Leu 用磁偏转法所得结果可以判定，铋的射线是由 Bi (原子) 和 Bi₂ (分子) 两种成分组成^[9]，这两种成分的比例随温度会有变化。于是，Zartman 假设两种成分按一定比例组成，分别对每种成分作麦克斯韦分布的理论曲线，叠加而成一条曲线，再与实验数据比较。由于 Bi₂ 分子比 Bi 原子的质量大一倍，其最可几速率不同，这样两曲线叠加后的曲线将因两种成分的比例不同而不同。经过按不同比例的曲线叠加，终于找到了与实验数据基本相符的曲线，从而判定这两种成分的比例。他的实验数据表明，同一温度下两种成分的比例相同，温度降低时 Bi 原子的比例下降，这和 Leu 的结果一致。从而基本上验证了麦克斯韦速度分布律。

1930 年葛正权接替 Zartman 继续做分子束的研究，仍由 Loeb 教授指导。葛正权是 1929 年自费赴美留学的中国学生。他先入洛杉矶加州大学攻读物理，1930 年得硕士学位，获奖学金转到伯克利加州大学继续念博士学位。正好参加到分子束研究的行列之中。起初的几次实验都没有结果，但他毫不气馁，通过反复试验，第二年他终于弄清了问题的关键在于以前的温度和转速太低。于是，他升高了炉温、调整了转速，并且从技术上解决了保持稳定的问题，又经过了种种努力，终于在第三年取得了可靠的数据。他的实验数据正确、可靠，不但可以检验麦克斯韦速度分布律，而且可以进一步计算 Bi₂ 分子分解为 Bi 原子时所需的能量（即分解热）。他的论文题目是《用分子束方法测 Bi₂ 的分解热》^[10]，1934 年发表在 *Journal of Franklin Institute*。这篇论文报道了他进一步完善铋分子速度分布研究方面所做的工作，他在论文中写道：

“以改进了的技术运用 Zartman 的速度分析器，得到了 Bi 原子和 Bi₂ 分子在 827, 851, 875, 899, 922, 947°C 时的复合速度谱。从速度谱的分布曲线确定了上述温度下射束的 Bi 原子

与 Bi_2 分子的相对丰度，精确度达 1%……。为了尝试对速度分布律进行检验，将观测结果和按给定 Bi 原子、Bi 分子比值计算所得的速度分布曲线作了比较，两曲线的高速段在实验精确度范围内是相符的。在低速段则有重大偏差，显示出在最可几速度 α 的一半即 $\alpha/2$ 以下，应有更多的分子……速度小于 $\alpha/2$ 的变化特性表明，射束中还有比 Bi_2 质量大的分子在场。更低的温度下观察到明显的相当于 Bi_8 分子的峰值，(其相对丰度) 大约为 2%，……”。

图 4 是葛正权发表的曲线之一，三根虚曲线分别是 Bi 、 Bi_2 和 Bi_8 的速度分布曲线，按一定比例叠加成的理论曲线(实线)与实验数据符合得很好。这项工作出色地对麦克斯韦分子速度分布律进行了定量的检验。1933 年葛正权获博士学位后回国。

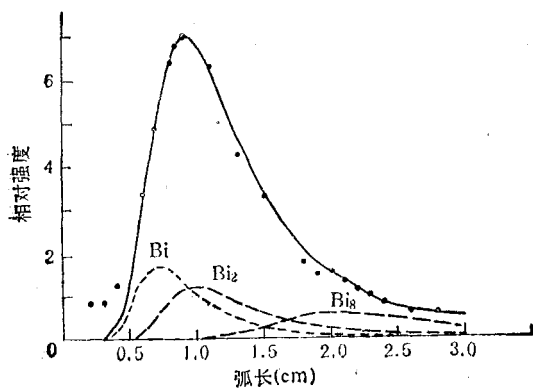


图 4 葛正权发表的曲线

五、新方法不断提出

随着实验技术的发展，人们不断提出新的方法探索新的途径，从各个方面对麦克斯韦速度分布律进行检验。

(1) 1947年，斯特恩和Estermann, Simpson合作，利用分子束在重力场作用下的自由下落进行实验，也可得到分子速度分布律^[11]。他们

用铯(或钾)作样品，铯蒸气从炉口 \odot 喷出(见图 5)，经过准直狭缝 S，打到热钨丝 D 上，分子游离后重新蒸发，被带负电的极板收集形成电流，电流放大后用流计测量，结果直接给出了每秒撞击到热钨丝上的分子数。这种方法也叫朗缪尔-泰勒法。上下调节检测器位置，测出不同垂直高度的游离电流，即可求得分子速度分布律。

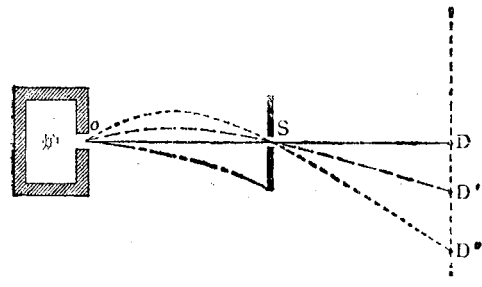


图 5 斯特恩等 1947 年的实验原理图

(2) 1946 年，美国哥伦比亚大学的 Rainwater 和 Havens 利用回旋加速器产生的中子，也得到麦克斯韦速度分布曲线^[12]。他们的方法是，让中子与石蜡中的氢核相撞，使中子逐渐减慢速度，在石蜡块中反复碰撞，进入热平衡状态，就象热平衡下的气体分子一样，形成了中子“气”。有一部分中子会从石蜡的外壁扩散出来形成中子束，然后在 5.4 m 远处用计数器检测，有选择地统计不同时间产生的中子数，得到了很好的麦克斯韦分布。

(3) 1938 年，德国 Kappler 采用过一种间接方法^[13]，也能得到速度分布曲线。他观察在低真空中摆动的极其精致的扭秤，用光杠杆法把扭秤的摆动记录在照相胶片上，可以看到摆动会因单个空气分子的碰撞发生突然变化。把这一运动统计地加以分析，可以证明分子的速度确是按麦克斯韦速度分布律分布的。

(4) 到了 1955 年，分子束实验技术已经相当成熟，经过各种方法和途径的探索，人们已经对分子束的理论和实验有了全面认识，并有了广泛应用。这时，美国哥伦比亚大学的 Miller 和 Kusch 以更高分辨率的、更强射束的、更有效的速度选择器，测量了钾和铯的原子速度，取

得了更精确的结果,实验数据与理论预期曲线符合得极好^[14]。

Kusch 一直与分子束磁共振方法的发明者 Rabi 合作,从事分子束研究。由于精密测定了电子的磁矩, Kusch 就在这一年荣获诺贝尔奖金物理奖。他和 Miller 合作的分子速度分布实验,设计精巧、考虑周密,不愧为又一项精心之作。

他们采用刻有螺旋形细槽的滚筒作速度选择器,如图 6 所示,分辨率比前人的高。滚筒用铝钢制成,以免变形。加热炉要求炉温保持均

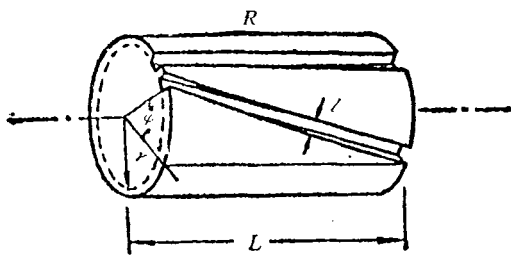


图 6 螺旋槽速度选择器

匀,他们选用无氧、高电导率的铜作炉体,温差只有 3.5°C。而以往用钢作炉体,炉内前后温差可达 30°C。他们还对炉口的孔作了特殊设计,根据分子运动论,他们认为,沿原子束射出的方向孔的厚度应远小于原子平均自由程,以避免散射效应,所以他们在铜的刃形孔上贴一片厚度为 0.0038—0.0025 cm 的铜箔,箔上扎一更小的孔,使原子束非常细。将铯的两组数据与理论曲线比较,可以看出实验数据与理论曲线相符得极好,如图 7 所示。

至此,麦克斯韦速度分布律得到了完全验

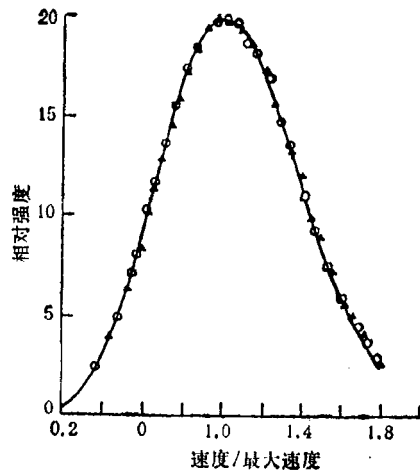


图 7 铯原子的速度分布曲线

证,这时离麦克斯韦提出这一规律已经差不多一百年了。

- [1] J. C. Maxwell, *Scientific Papers*, Cambridge, (1890), 377.
- [2] 沈慧君, *物理*, **15**(1986), 323.
- [3] O. Stern, *Zeit. Phys.*, **2**(1920), 49.
- [4] J. L. Costa et al., *Phys. Rev.*, **30**(1927), 349.
- [5] J. A. Eldridge, *Phys. Rev.*, **30**(1927), 931.
- [6] B. Lammert, *Zeit. Phys.*, **56**(1929), 244.
- [7] I. F. Zartman, *Phys. Rev.*, **37**(1931), 383.
- [8] I. Estermann (ed.), *Recent Research in Molecular Beams*, Academic Press, (1959), 9.
- [9] A. Icu, *Zeit. Phys.*, **49**(1928), 498.
- [10] C. C. Ko, *J. Franklin Inst.*, **217**(1934), 173.
- [11] L. Estermann et al., *Phys. Rev.*, **71**(1947), 238.
- [12] J. Rainwater and W. Havens, *Phys. Rev.*, **70**(1946), 136.
- [13] R. S. Shankland, *Atomic and Nuclear Physics*, 2nd Ed., Macmillan, (1960), 9.
- [14] R. C. Miller and P. Kusch, *Phys. Rev.*, **99**(1955), 1314.

(上接第 191 页)

直接比较正物质和反物质自由下落加速度的实验。人们期望这个实验能给出更肯定的结果。

两年多来的一系列实验给出的相互矛盾的结果,加上各种各样的理论解释和猜测,仍然不能告诉我们,第五种力是引力还是斥力,它究竟

与物质的什么性质相耦合。今天,我们甚至难以确切地回答,第五种力是否确实存在。

(邓祖淦根据 *Physics Today* 1988 年
第 7 期第 21 页—24 页编译)