

质谱仪的发明者阿斯顿*

张昌芳 刘家福

(装甲兵工程学院基础部 北京 100072)

摘要 英国实验物理学家阿斯顿因发明质谱仪分离同位素而获得 1922 年诺贝尔化学奖. 他只拥有学士学位, 这在诺贝尔奖的获得者中是不多见的. 他是怎样取得成功的, 又为何能取得成功? 是值得我们去探究的. 文章着重介绍了阿斯顿的研究历程, 并分析其成功经验, 以为今天所倡导的创新研究提供借鉴.

关键词 质谱仪 科学素养

F. W. Aston——Inventor of the mass spectrograph

ZHANG Chang-Fang LIU Jia-Fu

(Physics Department, The Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract F. W. Aston, the British experimental physicist, won the Nobel Prize in chemistry in 1922 due to the invention of a mass spectrograph. However, he was only a bachelor, so it is worthwhile to investigate how he met with such success and why he could. This paper is to introduce mainly the course of his research and analyze the cause of his success in order to give some advices on innovational research today.

Keywords mass spectrograph, scientific attainments



阿斯顿是英国著名的物理学家, 长期从事同位素和质谱的研究. 他首次制成了聚焦性能较高的质谱仪, 并用此对许多元素的同位素及其丰度进行测量, 从而肯定了同位素的普遍存在. 同时, 根据对同位素的研究, 他还提出了元素

质量的整数法则(the whole-number rule), 因此荣获了 1922 年的诺贝尔化学奖. 如今, 质谱仪已发展为科学研究和工业生产中广泛使用的仪器, 在原子物理和化学研究中占据重要地位, 并且成为结构鉴定和有机化合物分析中的一种重要工具.

1 主要作品介绍

1.1 改进汤姆孙的实验工作

1910 年前后, 人们已能够粗略地知道原子的大小; 虽然尚不清楚原子的内部结构, 但已肯定其有某

些带电的成分. 尤其是汤姆孙(J. J. Thomson)1897 年在阴极射线的定性和定量研究中发现了电子, 这是世纪之交的三大发现之一, 他认为阴极射线是一股电子流. 这一发现否定了两千年来认为原子不可再分的传统观念, 不久即引起了强烈反响, 将更多的科学家吸引到对阴极射线和探索原子结构的研究中, 向原子内部进攻和“分裂原子”已成为当时科学领域中振奋人心的口号.

1902 年, 维恩(W. Wien)在对正射线(正离子流)的荷质比 e/m 的研究中, 得到了很轻微的抛物线径迹. 1903 年, 在阴极射线研究中取得重大成果的汤姆孙转而开始研究正射线, 并且得到了一些很明显的抛物状曲线. 他所用的方法是“抛物线分析法”, 装置如图 1 所示. 它是一种没有聚焦的抛物线质谱装置, 由放电管离子源产生的具有很大速度分布区间(速度分散)的离子, 通过一个狭窄的孔道形成很细的离子束, 然后射入一个由同一方向的电场

* 2004-02-05 收到初稿, 2004-09-20 修回

点关于 y 轴的对称点为 G . 则 ZF 平行于 x 轴, 在较大范围内具有不同荷质比 e/m 的粒子都聚于 GF 段的不同点处.

这就是阿斯顿从事正射线和同位素研究的结晶. 这种仪器测量的精度可以达到千分之一. 因为这种仪器是对通常光谱的分析并且给出只依赖于质量的谱线, 所以阿斯顿称之为质谱仪.

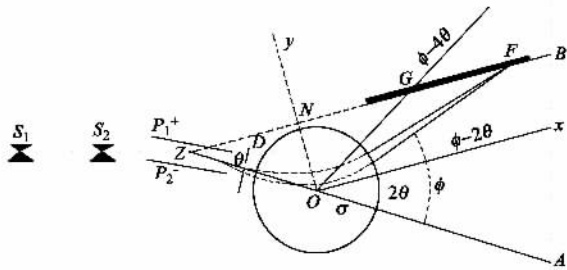


图2 质谱分析原理图

1.3 “敛集率”的提出和对原子能量的关注

阿斯顿的工作表明他对原子结构和元素的演化有着深邃的洞察力. 1927年, 阿斯顿制造了一台适合于处理固体并具有万分之一精度的新型质谱仪. 利用此质谱仪, 人们发现元素的质量非常接近但却不是精确的整数. 阿斯顿认为, 这种看似违背元素整数法则的现象可以用爱因斯坦的质能关系进行解释. 由于把原子内部核子束缚在一起需要能量, 从而导致“质量亏损”, 只有当原子的核电荷彼此相距有一定距离时, 其质量才具有可加性. 阿斯顿认为, 某些元素尽管是由相同的电荷数的原子核构成, 它们的质量却受电荷结合在一起的方式的影响, 这是一种“敛集”(packing)效应. 物理学上“敛集”的概念最初是由马利纳克(J. C. G. Marignac)在1860年提出的. 1915年, 哈金斯(W. D. Harkins)给出了一个理论解释. 阿斯顿引入“敛集率”^[1](packing fraction)这个术语, 是指同位素和质量数之间的差额除以它的质量数所得到的商, 通常被看作稳定性的标准. 通过绘制“紧束分数”随质量数变化关系的图像, 阿斯顿得到了一条简单的曲线, 但从这条曲线上可以得到原子丰度和稳定性的有价值信息.

由爱因斯坦的质能方程 $E = mc^2$ 可知, 即使是很小的质量也可以产生巨大的能量. 阿斯顿举例说, 由3个质子和3个电子组成的氦原子核(当时还没有发现中子, 笔者注), 其损失的能量就相当于一个单位电荷穿过近 $3 \times 10^7 \text{V}$ 的电场所获得的能量. 阿斯顿对这样巨大能量的利用和所带来的危害做出了

清晰的预言. 在1922年12月2日的授奖大会上, 他说“如果将来的研究工作者真能发现一些方法以一种可被利用的形式释放出能量的话, 那么人类所拥有的支配权就会超越科幻小说的所有梦想. 但人们必须考虑这样一种遥远的可能性, 即一旦释放出来, 这种能量就是完全不可控制的, 并足以使周围的一切物质爆炸. 在这一事件中, 地球上的所有的氢就会被立即转化成宇宙中一颗新星, 如果实验取得完全成功”^[2].

2 工作评述

2.1 证实同位素的普遍存在

1912年, 汤姆孙发现把氖充入放电管做实验时, 在磁场或静电场作用下出现了两条正射线的抛物线轨迹. 进一步研究后, 测出这两条抛物线中较亮的曲线大致对应的原子量为20, 暗一点的曲线所表征的原子量为22. 这是一个有趣的怪现象, 因为当时氖的公认的原子量是20.20. 仔细分析较暗的曲线的特征后, 汤姆孙认为这不可能是氖(Ne)或Ne与 H_2 的混和气体, 而应表明存在一种尚未发现的、构成氖的一种新元素. 然而, 由于在元素周期表中不可能有该元素的位置, 汤姆孙对自己的实验结果无法做出合理的解释.

机遇赋予了年轻的阿斯顿. 当时已有人提出了具有相同化学性质但有不同原子量的元素的观点(即索迪提出的同位素的概念). 阿斯顿大胆提出: 氖是由具有上述性质的两种元素的混合, 由此能很好地解释汤姆孙的实验结果. 由于同位素的质量不同, 扩散时的速度也就不同, 将会出现两条抛物线轨迹. 正射线在电磁场作用下出现两条抛物线轨迹, 表明同位素确实存在. 为了更清楚地证实这一点, 阿斯顿首先采用液态气体冷却的分馏技术分离氖同位素, 但结果不尽人意. 他用的第二种方法是扩散法, 经过数月的努力, 得到了几条独立的曲线, 较精确地测定了它们的原子量, 证实了 Ne^{20} 和 Ne^{22} 的存在. 1913年, 阿斯顿在全英科学促进协会的会议上宣读了根据这些工作撰写的论文, 并做了实验演示, 展示了两种氖同位素的试样. 他的这项研究受到同行们高度的评价, 也因此而获得了麦克斯韦奖.

阿斯顿虽然证实了氖同位素的存在, 但他对自己的工作并没有百分之百的把握. 在发明质谱仪后, 他首先用这台新仪器对氖作重新测定, 证实氖确实存在 Ne^{20} 和 Ne^{22} 两种同位素. 它们在氖气中的比例约

为 10:1, 所以氦元素的平均原子量约为 20.2(后来的研究又发现氦的第三种同位素 Ne^{21} , 氦元素的平均原子量为 20.18)。

之后, 阿斯顿用质谱仪测定了几乎所有元素的同位素。结果表明, 不仅放射性重元素存在同位素, 而且发现了轻元素和非放射性元素同位素, 事实上几乎所有的元素都存在同位素。最早索迪和里查兹(T. W. Richards)都是根据放射性元素的衰变产物来证实同位素的存在。现在在质谱仪的帮助下, 人们发现同位素的存在是个普遍的现象。阿斯顿在 71 种元素中发现了 202 种同位素。长期以来, 元素一直是化学研究的主要对象, 阿斯顿的杰出工作, 使人们认识到元素具有这么丰富的内容。

阿斯顿的工作, 不仅极大地推进了人们仅以化学方法测定原子量的知识, 也扩大了人们传统上对元素及其原子量的认识, 使元素周期表更为细化和深入, 对当时的化学科学产生了重大而直接的影响。因此, 授予阿斯顿化学科学的诺贝尔奖是再恰当不过的了。

2.2 促使普劳特假说的复活

1815—1816 年间, 英国医生普劳特(W. Prout)在《哲学年鉴》上发表了两篇文章, 指出所有元素的原子都是不同数目的氢原子的聚集, 氢原子本身是真正的基本粒子。人们据此推想各种元素的原子量是氢原子量的整数倍; 道尔顿对原子量的早期测定的确支持这样的假设, 英国化学家克鲁克斯(W. C. Crookes)就在一篇题为“元素的产生”的论文中提出: “所谓元素或单质实际上都是复合物, 所有元素都是由一种原始物质逐步凝聚成的”^[3]。可是, 不久之后更加精确的测量, 特别是大化学家柏采留斯(Berselius)、杜马(Dumas)和斯塔斯(J. S. Stas)所做的各种测量, 都证实普劳特假说有偏差, 科学界当然不能接受克鲁克斯的观点。

在 19 世纪, 人们没能证实普劳特假说的正确性, 这说明了科学的历史局限性, 因为在当时还不可能认识到原子的复杂结构。随着对放射性元素化学性质研究的不断深入, 人们发现有些化学元素的放射性不同, 但化学性质却完全一样。根据这一事实, 索迪在 1910 年提出了放射性元素的同位素假说, 并于次年进一步指出了同位素存在的普遍性。1912 年, 汤姆生发现了氦的稳定同位素, 这是人类历史上第一次发现稳定同位素。阿斯顿利用质谱仪发现了几十种非放射性元素的同位素(稳定同位素), 证实了元素的原子量实际上是依据该元素的几种同位素

在自然界中占据不同比例而得到的平均原子量。例如氯元素, 它一直被当作反驳普劳特假说的最好事例, 最精确的测量给出其原子量为 35.457。阿斯顿指出, 氯最少存在两种同位素成分: 一种原子量为 35, 另一种原子量为 37, 根据两种同位素在自然界中所占的比例 $\text{Cl}^{35} : \text{Cl}^{37} = 3:1$ 计算, 氯的平均原子量是 35.46。这就很好地说明了大多数元素的原子量为什么不是整数的原因。1934 年, 阿斯顿提出了元素质量的整数法则(即确定 ^{16}O 的原子量为 16 后, 其他各种元素的同位素质量都是整数)。后来, 登普斯特(A. Dempster)利用更加完善的质谱仪研究了元素同位素组成, 除放射性元素外, 总共发现了 267 种同位素, 它们的原子量都是整数。这样, 普劳特的古老假说在新的阐释下终于又复活了, 阿斯顿及其发明的质谱仪发挥了极其重要的作用。

2.3 解决周期表中的“三个倒置”问题

门捷列夫发现的化学元素周期律有科学的预见性和强大的逻辑力量, 所以很快地得到了科学界的承认。但是, 实验技术和化学理论的进展发现周期表中存在“三个倒置”问题: 钾和氩、钴和镍、碲和碘的位置不是按原子量的升序排列的。这是为什么? 直到 20 世纪初, 人们对这个问题仍然不得其解。

通过实验测定, 阿斯顿指出, 氩、钾都各有三种同位素, 他们的丰度分别为: $\text{Ar}^{36} : \text{Ar}^{38} : \text{Ar}^{40} = 0.31 : 0.06 : 99.63$, $\text{K}^{39} : \text{K}^{40} : \text{K}^{41} = 93.31 : 0.011 : 6.68$, 故它们的平均原子量分别为 $\text{Ar} = 39.948$, $\text{K} = 39.102$ 。尽管氩的平均原子量比钾大, 但是它的原子序数即原子的核电荷数确实比钾小, 故门捷列夫的元素周期表是正确的。钴和镍、碲和碘的情况也是如此。

阿斯顿的工作立即获得了科学界的高度评价。卢瑟福在给几位科学家同行的信中说: “阿斯顿利用他发明的质谱仪, 发现了氩、氩、汞等元素的同位素。我看到有关的所有照片, 结果似乎是肯定的。阿斯顿是一个好的实验家, 很有技巧, 因为他拼命工作了多年, 理应获得这个成功”^[3]。

3 成功经验探析

3.1 全面的科学素养

首先要有广泛的兴趣。在《杨振宁文录》一书中, 杨振宁指出: “不要把自己禁锢在狭窄的范畴内, 要培养广泛的兴趣, 扩大知识面, 这会使得你对物理学中新东西有一定的敏感性”。阿斯顿在少年时

代就对科学产生了浓厚兴趣,尤其喜欢动手做实验,他拥有一个自己的工作间和“实验室”。在进入卡文迪什实验室之前,他一直坚持在业余时间做各种实验。他在实验室里建造了许多仪器,包括自己设计的真空泵和用试管改装的小小的放电管等。他的兴趣广泛、知识渊博。他很喜欢旅游,以调节长期呆在实验室的艰苦生活,但仍不忘对日蚀、月蚀的观察,还坚持参加体育运动。与具有精湛的实验技巧一样,他的摄影技术高超,在改进的汤姆孙装置中,为拍摄抛物线径迹而加入了一个十分灵巧的具有天才设想的照相机。他还是一个业余音乐家。总之,他的生活远不像许多人想象的那样单调乏味。汤姆孙(G. P. Thomson)在纪念阿斯顿的文章里这样评价:“他的思维习惯源于丰富的生活,而与之相应的手的技能同样可以在体育和音乐方面得到体现”^[4]。

其次要具有怀疑精神和敏锐的洞察力,能够独立思考,善于抓住科学研究中的机遇。后人认为,阿斯顿“在研究正射线的工作中,最有意义的结果就是发现了氦的两条谱线”^[5]。的确,阿斯顿敏锐地觉察到了这一点,并能够用怀疑的眼光去审视导师汤姆孙对此所做出的解释。汤姆孙认为他发现的现象不能用任何化合物去解释,很可能代表尚未知的一种构成氦的新元素。阿斯顿对此深表怀疑。机遇赋予了阿斯顿,年轻的阿斯顿思想活跃,勇于接受新事物。他不同于汤姆孙,当他仔细地研读了索迪的同位

素假说后,立即认为这一假说是可以成立的。

科学研究,尤其是实验研究还需要一种锲而不舍的经得起失败的精神。实验研究往往是在无数次失败中找到正确的方向。阿斯顿在其演讲中曾说,他的实验经历过上万次的失败,好几个月连续艰难的工作才取得了成功。

3.2 社会纽带——一流的导师和弟子

阿斯顿的科研处于一个极好的社会纽带上,处在一个一流的“师徒型”人才链上,有着一流的导师。在伯明翰大学期间,师从化学家富兰克兰德(P. F. Frankland)和物理学家波印亭(J. H. Poynting)。富兰克兰德教授是“鼓励学生独创性研究的主要倡导者,尽管他要求相当的苛刻,但却能够鼓舞人心”^[6],他的要求“极端认真和无比精确”,给了阿斯顿最严格的科学实验训练。在波印亭的指导下,阿斯顿对低压下气体导电的研究产生了浓厚的兴趣,尤其是对克鲁克斯暗区(Crooks dark space)长度随压强和电流变化的研究,导致他于1908年发现了后来以他的名字命名的阿斯顿暗区(Aston dark space)。为了阿斯顿有更快的发展和更好的前途,波印亭十分慷慨地把他推荐给汤姆孙,后来又成为卢瑟福的助手。汤姆孙和卢瑟福是两位极伟大的导师,他们二人在两代人之间培养出了19名多国籍的诺贝尔奖获得者(见图3)。

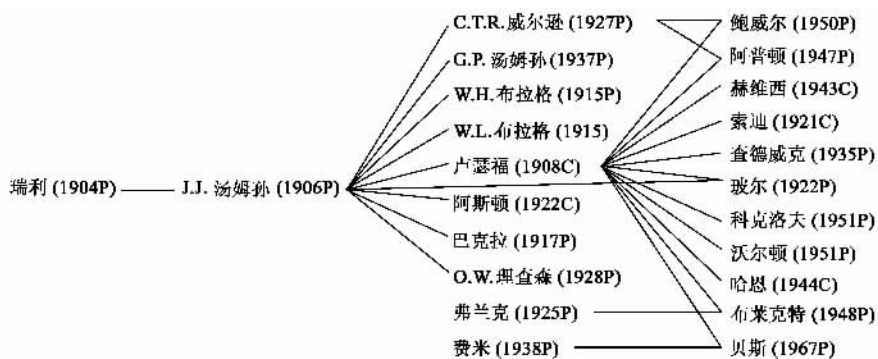


图3 与汤姆林及卢瑟福有关的诺贝尔奖获得者的师徒关系(获奖年度 PP 物理学奖 C:化学奖)

以知名导师为核心轴人才群的崛起,表明名师指点对于人才的成长和崛起是极为重要的。智慧的火花常常是在相互智力激励中突然迸发,从而产生强大的创造力。导师的崇高的个性品德和非凡的科学魅力吸引和聚集了优秀的人才,并领导他们沿着有成果的道路取得成功,选择人才在于知识水平和起源性的意识和素质,坚决主张让研究生助手承担课题研究任务,自己独立学习和工作,自主创造。

3.3 给予创造灵感的环境

“所谓有灵感的环境……是具备相互转化影响力的环境,是能加强开展优秀科学研究机会的环境”^[7]。阿斯顿的杰出工作是在世界著名的卡文迪什实验室完成的。这是一个激动人心的、光芒四射的、集中了伟大宗师和杰出弟子的地方。这是一个能够发扬个性和潜在的竞争意识的地方,到卡文迪什实验室访问的耶鲁大学教授巴姆斯蒂德说:“我从

未见过一个实验室有这样多的对立性和对有思想的人这样少的约束”。这是一个宽松和自由治学的地方,通过国内外人才和学术交流、独立思考和激励研讨,形成了一个宽松和自由治学的风气,由此引发的起源性和创造性受到广泛称赞。该实验室每天下午五时举行的茶时漫谈会(tea time)上,大家和平相处,气氛宽松,谈论之中常常涉及各人物理研究的进展和问题,智慧之光不时地迸发,这些往往被用于研究上而取得重要发现;这也是一个对科学人才能够准确定位的地方。卡文迪什实验室按才能和特长取人,不拘一格使用人才。正是在这种思想的指导下,因为他具有仪器制造方面的出色才能,阿斯顿被汤姆孙选中去研究正射线,请他到剑桥,促进了卡文迪什实验室的仪器制造,并支持他发明质谱仪,为测定各种元素的同位素和原子序数理论做出重要贡献^[8]。

卡文迪什实验室的传统学风对阿斯顿成功发明质谱仪起到催化剂的作用。即用灵活多样的形式发展了宽松和自由创造性的学术气氛,按前沿需要自制实验仪器和通过表演实验掌握概念,通过研究实验得出量的统计。这就是阿斯顿的一句格言“要做更多的仪器,还要更多地测量”(Make more , more ,

and yet more measurements)^[9],这也是阿斯顿自己一生科研生涯的写照。

参 考 文 献

- [1] Laylin James. Nobel Laureates in Chemistry 1901 - 1992. Washington : American Chemical Society and Chemical Heritage Foundation ,1993. 144
- [2] www. nobel. se/Chemistry/laureates/1922/Aston-1 lecture. ht-ml
- [3] www. mianzhong. com/xueke/huaxue/huaxueshi/008. htm/
- [4] Thomson G P. Nature ,1946 ,157 290
- [5] The Compact Edition of the Dictionary of National Biography (1901 - 1960) (Volume II). London : Oxford University Press ,1975. 2490
- [6] Dictionary of Scientific Biography (Volume 5). New York : Charles Scribner's Sons ,1987. 128
- [7] H. 乍克曼著,劳永光译. 诺贝尔奖获奖奥秘. 北京:教育科学出版社,1987. 198[Zuckerman H. The Scientific Elite :Nobel Laureates in the United States. Lao Y G trans. Beijing : Educational Science Publishing House(in Chinese)]
- [8] 阎康年. 物理通报,1995 (9):36[Yan K N. Physics Bulletin ,1995 (9) 36 - 37(in Chinese)]
- [9] Dictionary of Scientific Biography (Volume I). New York : Charles Scribner's Sons ,1987. 321

· 物理新闻和动态 ·

“冷聚变”重新获得美国能源部少量支持

1989年,S. 庞斯(Stanley Pons)和M. 弗雷斯曼(Martin Fleischmann)宣布发现了“冷聚变”。2004年12月1日,美国能源部召开了“冷聚变”的评审会,评审15年来从低能核反应获得能源的进展。结论是:15年来没有更多的令人信服的证据。

从庞斯和弗雷斯曼宣布发现“冷聚变”以来,“冷聚变”在科学家中成为一个有争论的没有共识的课题。只有少数人顶风坚持,他们大多数是由公司和不同的政府支持的。

在“冷聚变”科学家的请求下,能源部重新评估这个课题。“冷聚变”科学家向能源部提交了题目为“金属氘化物中的新物理效应”的30页的报告,能源部组织了18位科学家作了同行评议,其中9位还参加了为期一天的口头报告会,来自美国各地的6个研究组在会上作了报告。

评审者对“冷聚变”产生超热的实验证据出现了分歧。但能源部的评审报告说,大部分评审者,包括那些接受“冷聚变”产生超热实验证据的评审者认为,效应不能重复,效应的强度经过10多年的研究没有增加多少,很多实验都还未很好地归档。

“冷聚变”研究者对能源部的评审报告抱着乐观情绪。加利福尼亚的斯坦福研究院(SRI)电化学家米切尔·麦克库布雷(Michael Mckubre)说:“使冷聚变研究者感到欣慰的是,在评审过程中,我们被看作正常的科学家,没有被看成‘病态科学家’、残疾人和傻子”。而MIT的理论家彼得·哈根斯坦(Peter Hagelstein)说:“评审本身就大大地提高了讨论的层次,这将极大地增加对‘冷聚变’投资的兴趣。评审者已经打开了‘冷聚变’的大门,是否有人愿意进入这个领域则有待观察”。

能源部的评审报告并不认为政府的钱不应该支持“冷聚变”,相反,报告把“冷聚变”确定为有助于解决这个领域的某些的矛盾的研究,特别是氘化金属的特征以及研究氘化金属薄膜产生核聚变。报告推荐,能源部应该对“冷聚变”的少量研究建议给予财政支持。能源部科学办公室副主任基米·迪克(Jim Decker)说,考虑支持少量研究建议并不是什么新鲜事,能源部一直以来都欢迎研究建议,对研究建议的财政支持是基于公正的同行评议。

(何景棠译自 Physics Today2005年第1期第31页)