

氮的液化和超导电性的发现

谷 清

十九世纪后半叶，在研究气体的性质随压强和温度变化的关系上，荷兰物理学家作出了重要贡献。1873年，范德瓦尔斯 (Van der Waals) 在他的博士论文《气态和液态的连续性》中，提出了包括气态和液态的“物态方程”，即范德瓦尔斯方程。1880年，范德瓦尔斯又提出了“对应态定律”，进一步得到物态方程的普遍形式。在他的理论指导下，英国人杜瓦 (J. Dewar) 于1898年实现了氮的液化。他所在的荷兰莱顿大学发展了低温实验技术，建立了低温研究所。这个研究所的创始人就是著名低温物理学家昂纳斯 (K. Onnes, 1853—1926)。

1882年昂纳斯应聘担任莱顿大学实验物理学教授，发表题为《定量测量在物理学中的重要性》的求职演说。他化了极大气力，以前所未有的规模装备低温研究所的实验室，举办训练技师和玻璃工的技术学校，创办《莱顿大学物理实验室通讯》杂志，为低温实验技术和低温物理学的发展作出了贡献。

氮的液化

自从1823年法拉第第一次观察到液化氮以来，各种气体的液化和更低温度的实现一直是实验物理学的重要课题。但实验的规模始终不能满足需要。1877年，盖勒德 (L. P. Cailletet) 和毕克特 (P. P. Pictet) 分别在法国和瑞士同时实现了氮的液化。1895年德国人林德 (C. V. Linde) 和英国人汉普逊 (W. Hampson) 利用焦耳-汤姆生效应(即多孔塞效应)开始大规模地生产液氧和液氮。著名的林德机成了低温技术的基本设备。几年后，英国皇家学院的杜瓦实现了氮的液化和固化。本来以为达到了低温的极限，但接着发现氮还存留在残余气体中。他想了许多办法，经过多年努力，终未能实现氮的液化。

昂纳斯决心攻克这一低温堡垒。荷兰莱顿大学比起英国皇家学院，条件当然要差得多，经验也可能不足，但是昂纳斯有足够的氮气，有配合默契的技术班子，特别是低温设备规模之大，使他有可能实现氮的液化。

1908年7月10日是一个具有历史意义的日子。这一天，昂纳斯和他的同事在精心准备之后，集体攻关，终于使氮液化。这一天值得大书特书，因为氮的液化不仅是昂纳斯和莱顿实验室的重大胜利，也是二十世纪物理学发展中的一件大事。因为它标志着二十世纪“大科学”首次登台，初战告捷。

昂纳斯的准备工作极其细致，他事先对氮的液化

温度作了理论估算，预计是在5—6K。氮气大量储备，有充足的供应。液氮是自制的。在实验前一天，制备了75升液态空气备用。

7月10日凌晨5时许，20升液态氮已准备好，逐渐灌入氮液化器中。用液氮预冷要极端小心，如果有很微量的空气混入系统就会前功尽弃。下午一时半，全部灌进氮液化器，开始令氮气循环。液化器中心的恒温器开始进入从未达到过的低温，这个温度只有靠氮气温度计指示。然而，很长时间看不到指示器有任何变化。人们调节压力、改变膨胀活塞，用各种可能采取的措施促进液化器的工作，温度计都似动非动，很难作出判断。这时液氮已近告罄，仍然没有观察到液氮的迹象。晚7点半，眼看实验要以失败告终，有一位闻讯前来观看的教授向昂纳斯建议说，会不会是氮温度计本身的氮气也液化了，是不是可以从下面照亮容器，看看究竟如何？昂纳斯顿开茅塞，立即照办。结果使他喜出望外，原来中心恒温器中几乎充满了液体，光的反射使人们看到了液面。

这次昂纳斯共获得了60cc的液氮，达到了4.3K的低温。他们又经过多次实验，第二年达到1.38—1.64K。尽管一直没有实现氮的固化，却为超导电性的发现作好了必要的准备。

超导电性的发现

昂纳斯的目标不仅在于获得更低的温度，实现气体的液化和固化，他更注意探讨在极低温条件下物质的各种特性。金属的电阻是他的研究对象之一。当时对金属电阻在接近绝对零点时的变化，众说纷纭，猜测不一。根据经典理论，纯金属的电阻应随温度的降低而逐渐降低，在绝对零度时达到零。有人认为，这一理论不一定适用于极低温。当温度降低时，金属电阻可能先达一极小值，再重新增加，因为自由电子也许会凝聚在原子上。按照这种看法，绝对零度下的金属电阻有可能无限增加。

两种看法的预言截然相反，孰是孰非，唯有实验才能作出判断。

昂纳斯先是用铂丝作测试样品，测量电阻靠惠斯顿电桥。测出的铂电阻先是随温度下降，但是到液氮温度(4.3K)以下时，电阻的变化却出现了平缓。于是昂纳斯和他的学生克莱 (Clay) 在1908年发表论文讨论了这一现象。他们认为是杂质对铂电阻产生了影响，致使铂电阻与温度无关；如果金属纯净到没有杂

质, 它的电阻应该缓慢地向零趋近。

表 1 是他们发表的部分数据;

表 1 铂电阻 W_T 与 0°C 时电阻 W_0 的比值

| $T(\text{K})$ | W_T/W_0 |
|---------------|-----------|
| 273.09 | 1 |
| 20.2 | 0.0171 |
| 14.2 | 0.0135 |
| 4.3 | 0.0119 |
| 2.3 | 0.0119 |
| 1.5 | 0.0119 |

为了检验自己的判断是否正确, 昂纳斯寄希望于比铂和金更纯的水银。水银是当时能够达到最高纯度的金属, 因为采用连续蒸馏法可以做到这一点。

昂纳斯的水银管如图 1。这是一组 U 形毛细管, 内径只有 1/20 毫米, 反复提纯过的水银在真空状态下注入管中, 水银降温后即凝固形成金属线。最难处理的问题是如何防止玻璃管在温度变化时破裂, 于是就精心设计了贮存水银样品的 U 形管。从图 1 可见, 在 U 形管上端设有贮液器, 以适应水银体积的变化。在电阻两头设有四个端点, 分别为电流接头和电位接头, 电位接头又由铂丝引出。

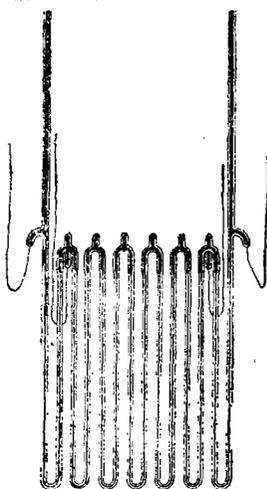


图 1 水银管

1911 年 4 月的一天, 昂纳斯让他的助手霍尔斯特 (G. Holst) 进行这项实验。水银样品浸于氦恒温槽中, 恒定电流流经样品。测量电位接头引出的电位差。出乎他们的预料, 当温度降至氦的沸点 (4.2K) 以下时, 电位差突然降到了零。会不会是线路中出现了短路? 在查找短路原因的过程中, 霍尔斯特发现当温度回升到 4K 以上时, 短路立即消失。再度降温, 仍出现短路现象。即使重接线路也无济于事。于是他立即向昂纳斯报告。昂纳斯起先也不相信, 自己又多次重复这个实验, 终于认识到这正是电阻消失的真正效应。

昂纳斯在 1911 年 4 月 28 日宣布了这一发现。此时他还没有看出这一现象的普遍意义, 仅仅当成是有关水银的特殊现象。11 月 25 日他作了《水银电阻消失速度的突变》的报告, 明确地给出了水银电阻 (与常

温下电阻相比较) 随温度变化的曲线 (如图 2)。他在

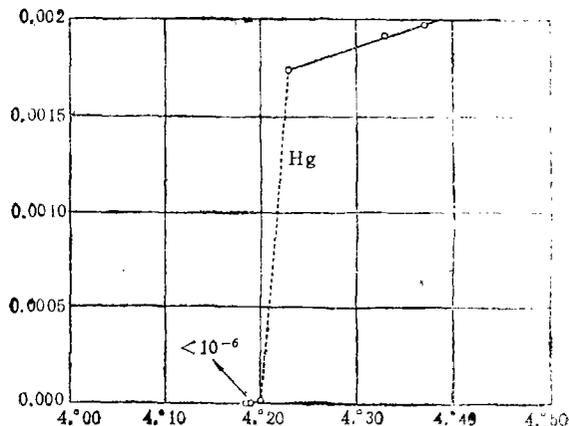


图 2 水银电阻突降为零

报告中说:

“测量表明, 从氦的融点直到氦的沸点附近, 曲线呈现出电阻下降速度通常表现的那种逐渐降低的现象。……在略高于与略低于沸点处, 即从 4.29K 到 4.21K 之间也可清楚看出电阻有同样的逐渐变化的趋势。但是在 4.21K 与 4.19K 之间, 电阻却减小得极快, 并在 4.19K 处完全消失。”

在 1912—1913 年间, 昂纳斯又发现了锡 (Sn) 在 3.8K 电阻突降为零的现象, 随后发现铅也有类似效应, 转变温度估计为 6K (后来证实为 7.2K)。1913 年, 昂纳斯宣称, 这些材料在低温下“进入了一种新的状态, 这种状态具有特殊的电学性质。”超导一词就是昂纳斯命名的。

昂纳斯进而研究杂质对超导的影响, 出乎他的意料, 在水银中加杂质并不影响超导现象的出现。看来, 昂纳斯为了试验最纯的金属, 选用了水银, 却偶然地发现了并不只是属于纯水银的一种普遍现象——超导电性。

然而, 对于昂纳斯来说, 这一发现并非完全偶然, 因为第一, 他首先实现了氦的液化, 而且直到二十年代, 全世界只有他独家生产液氦; 第二, 他所在的低温研究所有大规模的液氦生产设备, 可以保证维持氦恒温器的低温状态; 第三, 他明确地认定要探索低温下物质的各种特性, 特别是电阻的变化。所以超导电性的发现对于昂纳斯来说, 又是必然的。

昂纳斯因对低温下物质性质的研究, 特别是液氦的制备获 1913 年诺贝尔物理学奖。他是继洛仑兹、塞曼和范德瓦尔斯之后荣获这一最高科学荣誉的第四位荷兰物理学家。

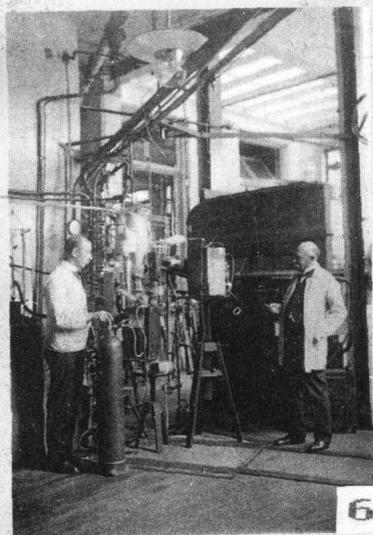
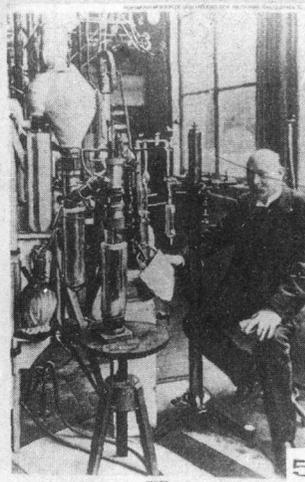
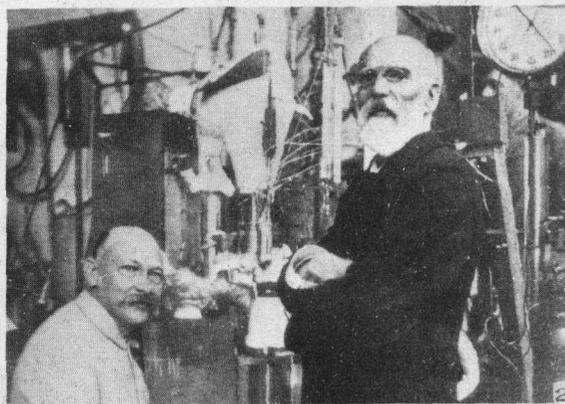
(上接第 31 页)

$$\therefore t = \frac{r_{AB}}{2} = 10 \text{ (秒)} \quad S = \frac{1}{2} \times v_{甲} \times t = 2.5 \text{ (米)}.$$

比较以上两种解法, 图解法更简明直观, 但需对 $v-t$ 曲线有透彻的了解, 方能得心应手。 (晓真)

昂纳斯与莱顿低温研究所

(详见本期《氮的液化和超导电性的发现》)



图片说明:

1. 荷兰莱顿大学低温研究所 (1922年)

2. 范德瓦尔斯 (站立) 与昂纳斯在实验室中

3. 昂纳斯像

4. 1902年昂纳斯在实验室中

5. 昂纳斯正在做低温实验

6. 1922年昂纳斯和助手弗林在实验室中

(谷清提供)