

布朗运动相关科学史

冉诗勇

19世纪中叶，麦克斯韦和玻尔兹曼提出了分子运动论学说。这个学说建立在物质是由原子和分子组成这一前提下。在该前提下，以前用能量观点解释的宏观物理量，如热能，可看成是众多分子或原子热运动行为的统计结果。然而，当时物理学界的实证主义思潮使建立在分子原子假说上的气体动力学理论受到了很多批评和质疑。很多人认为玻尔兹曼的分子原子观点是无法实证的虚构的数学模型，其中的代表人物是持“唯能论”观点的 chemist 奥斯特瓦尔德和物理学家和哲学家马赫。“原子”和“分子”是真实存在的吗？这在当时是一个问题。原子和分子真实存在性的最终证实和得到科学界广泛承认，要归功于爱因斯坦建立在分子运动学说上的关于布朗运动的理论以及其后的实验证实。什么是布朗运动？科学史上对该运动有怎样的认识过程？本文试图从此出发，简要介绍与之相关的科学史人物和研究历程。

1. 布朗的发现

罗伯特·布朗（1773~1858，图1）生于苏格兰的蒙特罗斯，16岁进入爱丁堡大学学医，1893年离校，并没有完成学业也没有获得学位。为了谋生，21岁时他加入了英军，随后被派往北爱尔兰，在军中担任外科医生助理。业余时间他喜欢收集各种植物制作标本。1801~1805年他接受邀请，乘远洋勘察船赴澳大利亚考察，收集了大量的大洋洲植物标本。1805年返回伦敦，将他收集的近3900种标本进行分类，整理后写入《澳洲植物志》一书，对植物分类学作出了贡献。

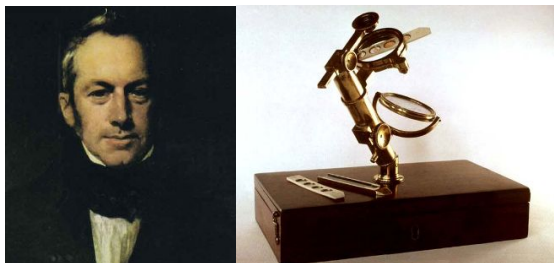


图1 罗伯特·布朗与他所用的显微镜

1827年布朗用显微镜观察悬浮在水中的克拉花（图2）花粉中的颗粒时，发现颗粒在水中永不



图2 克拉花

停息地作无规则运动。随后他考察了其他植物花粉以及保存了超过一百年的无生命的植物标本中的颗粒的运动，观察到同样的现象。布朗进一步把无机物玻璃粒子、小石块碾成的细粉末代替花粉放入水中观察，其运动也是如此。

1828年布朗将这些观察结果写成一本小册子并在《爱丁堡科学杂志》上发表。物理学家布鲁斯特（图3）时任该刊编辑，他认为该运动应该完全由物理原因导致，而非生命体的运动。布鲁斯特的判断无疑是正确的，但并没有给出一个确切的解释。



图3 布鲁斯特

在布朗的第二篇论文中，他回应了一些评论并报导了进一步的实验。为了证明颗粒运动不是由蒸发引起的，他在含有颗粒的水中加入杏仁油，混合之后体系含有直径1/50至1/200英寸的水滴，周围被杏仁油包围。这些水滴在一段时间内不会蒸发，并且有些水滴内只包含单个颗粒。这样蒸发以及颗粒之间的相互作用因素被排除，不可能是布朗运动的产生原因。

关于布朗运动的发现，要说明两点。第一，布朗观察到的不是花粉的运动（很多教材，文献用词混淆不清），而是花粉中分离出来的小颗粒的运动。

花粉的尺寸在 $100\ \mu\text{m}$ 量级 (图 4), 如此大的物体不可能存在显微镜下能观察到的布朗运动。根据最近文献的重复实验, 布朗所观察到的颗粒呈圆形和椭球形状 (图 5), 这些粒子的尺寸恰好使其布朗运动能在显微镜下观察到。第二, 在布朗之前的 1784 年, 英格豪斯 (Jan Ingen-Housz) 也观察到了这种运动, 但他并没有进行深入的探究, 而且错误地认为该运动是蒸发造成的。而布朗是第一个对之进行系统研究的人, 因此将发现者的荣誉冠与他并不为过。

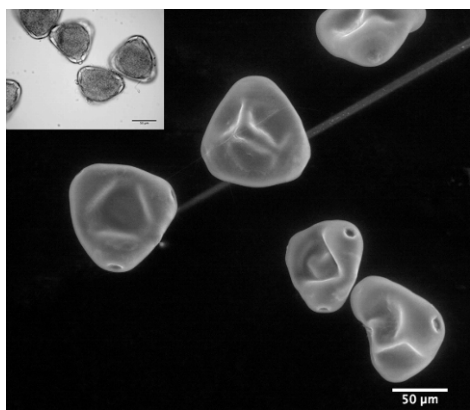


图 4 克拉花花粉的电镜照片, 嵌图为光学显微镜照片 (引自文献 Philip Pearle et al. *Am. J. Phys.* 2010, 78 (12): 1278~1289.)

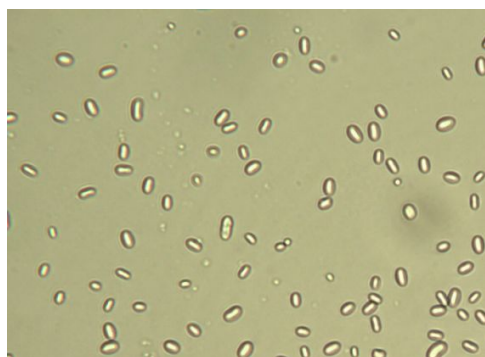


图 5 克拉花花粉中解离出来的颗粒, 即布朗所观察到的颗粒 (引自文献 Philip Pearle et al. *Am. J. Phys.* 2010, 78 (12): 1278~1289.)

2. 19 世纪下半叶对布朗运动的认识

布朗的论文发表后, 19 世纪下半叶不断有人试图解释布朗运动。如 1858 年勒诺尔 (Jules Regnault) 认为该运动是由于光的吸收导致液体的局部加热, 从而形成宏观流动引起的; 1874~1880 年间, 德耳索 (J. Delsaux), 蒂里翁 (J. Thirion) 和卡伯奈尔 (X. Carbonelle) 认为分子尺度上的涨落是导致该

运动的原因。他们认为由于分子的速度有一分布, 在液体或气体中的局部微观尺度上存在密度和压力的涨落。这种涨落在宏观尺度上可抵消掉。但如果液体中的粒子足够小, 则这种涨落将导致粒子不停地运动。应该说, 他们的看法是正确的, 但是并没有得出能够通过实验印证的结论。德国植物学家卡尔·耐格里 (Karl Nageli, 图 6) 试图反驳布朗运动是粒子与周围流体分子之间碰撞的结果。他发现真菌、细菌等通过空气传播时, 即使在静止的空气中也可以不沉。联系到物理学中气体分子以很高速度向各方向运动的结论, 他推测在阳光下看到的飞舞的尘埃是气体分子从各方向撞击的结果, 这一推测相当正确。但是耐格里却得出了相反的结果, 他计算了单个气体分子和尘埃微粒发生弹性碰撞时微粒的速度, 结果要比实际观察到的小许多数量级, 于是他错误地认为由于气体分子运动的无规则性, 它们同时撞击粒子的力会倾向于互相抵消, 不能使微粒达到观察速度值。而在液体中, 由于介质和微粒的黏滞阻力, 由于分子碰撞产生的粒子运动效应要更小。最后他得出错误的结论: 粒子布朗运动的原因不是分子的热运动, 而是吸引和排斥作用。

维纳 (Christian Wiener) 和西格蒙德·埃克斯纳 (Sigmund Exner) 试图通过测量布朗粒子的位移来测量其速度。其后西格蒙德·埃克斯纳的儿子费利克斯·埃克斯纳 (Felix Exner) 利用同样的实验条件和方法重复了该测量。测量给出了当时看来令人困惑的结果: 位移与时间间隔的比值取决于时间间隔, 即使在时间间隔相当短的时候也是如此。该比值似乎对于相当小的时间间隔也没有极限。直到爱因斯坦 1905 年的工作出来之后, 人们才意识到测量速度是没有意义的。



图 6 卡尔·耐格里

法国物理学家古依 (Léon Gouy, 图 7) 在 1888~1895 年期间对布朗运动进行过大量的实验观察, 也试图引入涨落的概念来解释该运动。更有意义的是古依还提出了布朗运动并不遵循热力学第二定律的看法。在微观尺度下, 该运动受周围分子撞击可以“永动”。这一设想可以说是现代科学中的“布朗轮” (或者叫“布朗马达”) 研究的思想起源。

古依的独创性思想得到了庞加莱（图 8）的欣赏和回应，他评论道：“如果是这样，那么我们就不需要无比玄妙的麦克斯韦妖了，显微镜也能满足同样的功能。对于太大的物体，譬如 100 μm 尺寸的，其周围的分子会从各个方向撞击，但是由于撞击次数庞大，概率原理使撞击力互相抵消，因而物体并不会运动。但是对于小粒子，撞击的次数过少，撞击力并不能抵消，因而也就产生了永不停息的运动。”



图 7 古依



图 8 庞加莱

3. 布朗运动理论以及实验证实

1905 年 4 月，爱因斯坦（图 9）完成了《分子大小的新测定法》论文并以之申请苏黎世大学的博士学位。在这篇论文中，爱因斯坦首先考虑了悬浮在液体中的小的刚性球对液体黏滞系数的影响，得到第一个结论：液体黏滞系数增加比率等于单位体积中悬浮小球的总体积的 2.5 倍。随后讨论了不溶解的稀溶液中溶质在溶液中的扩散，将斯托克斯（图 10）方程与范霍夫渗透压公式联立得到了著名的爱因斯坦-斯托克斯关系：

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

该关系将扩散系数 D 与液体的黏滞系数 η 和粒子的半径 r 联系起来，与第一个结论结合可以用于测定分子大小。爱因斯坦从糖在水中的扩散系数以及水的黏滞系数等实验数据出发，推算出了糖分子的大小以及阿伏伽德罗常数，数量级完全正确。同年 5 月，他在物理年报发表了《热的分子运动论所要求的静液体中悬浮粒子的运动》。该文明确指出：由于分子的热运动，大小可用显微镜观察到的粒子悬浮在液体中，必定产生可为显微镜观测到的运动。爱因斯坦谨慎地相信该运动就是布朗运动，并且认为对于该运动的理论预言与实验观测结果一致是分子热运动学说以及分子存在的一个有力的证据。该文第四部分将悬浮粒子的不规则运动与扩散方程联系起来，得到

粒子在时间 t 时的位移分布，并进一步得出粒子运动位移的平方均值 $\overline{x^2}$ 与时间的关系： $\overline{x^2} = 2Dt$ （针对于一维方向上的位移）。将爱因斯坦-斯托克斯关系代入，就可得到可观测量 $\overline{x^2}$ 与阿伏伽德罗常数 N_A 的关系。这样，对该关系的实验验证就顺理成章地成为分子热运动学说成立与否的一个有力判据。

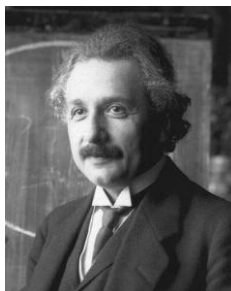


图 9 爱因斯坦



图 10 斯托克斯

爱因斯坦的布朗运动理论建立在统计假设和扩散方程基础上，并没有针对某一个特定的模型，有其优劣性。优点在于该理论可以适用各种情况，可推广性强。缺点在于该理论并没有给出微观尺度上布朗运动的动力学，只是一个介观尺度的理论。在爱因斯坦的论文发表后不久，波兰物理学家斯莫卢霍夫斯基（图 11）从硬球碰撞的微观动力学模型角度出发，研究了布朗运动，也得出了 $\overline{x^2}$ 与时间 t 的线性关系，但数值因子比爱因斯坦的结果小 27/64 倍，当是由于其推导中作了各种近似所导致。斯莫卢霍夫斯基在随后的论文中承认了爱因斯坦的结论的正确性。

1908 年郎之万（图 12）写出描述单个布朗粒子运动的方程，其中包含有随机力项，是一个随机微分方程。从郎之万方程出发对粒子运动轨迹的平均



图 11 斯莫卢霍夫斯基



图 12 郎之万



图 13 欧尔斯坦图



图 14 乌仑贝克

得到的结果，同样与爱因斯坦的结果吻合。随后欧尔斯坦 (Orstein, 图 13), 乌仑贝克 (Uhlenbeck, 图 14) 和王明贞 (图 15) 等人总结发展了布朗运动理论, 所撰写的论文成为布朗运动理论经典文献。尤其值得一提的是

已于 2010 年仙逝于北京的王明贞先生是我国杰出的女物理学家, 1906 年出生于江苏吴县, 1938 年赴美国留学, 在美国工作期间与导师乌仑贝克 1945 年发表在《现代物理评论》上的《On the theory of Brownian Motion II》论文对耦合谐振子的布朗运动进行了详尽的理论分析, 在布朗运动研究历史上留下了中国人的足迹。除此之外, 她还在雷达技术的噪声理论、高分子统计理论等领域都作出了杰出的工作



图 15 王明贞

爱因斯坦在他的布朗运动论文末尾写到:“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个问题!”他的愿望得到了响应, 佩兰 (Perrin, 图 16) 通过郎之万了解到了爱因斯坦的工作, 于 1908 年开始着手实验验证该理论。他的实验分为两种。一种是实验测定溶液中悬浮粒子浓度随高度的分布规律, 从中可以测定阿伏伽德罗常数。另一种实验是直接显微镜观察测量粒子的布朗运动, 得到其位移数据, 然后进行统计平均, 与理论对照求得 N_A 。各种实验方法和实验条件下测量得到的 N_A 都与现代公认的数值 6.022×10^{23} 十分接近。值得一提的是, 在佩兰着手实验的前一年, 化学家斯维德伯格 (图 17) 也用超显微镜观测了金溶胶的布朗运动, 并试图验证理论。但是佩兰认为他的实验并不能让人足够信服。由于佩兰验证布朗



图 16 佩兰



图 17 斯维德伯格

运动的实验工作, 1926 年他获得了诺贝尔物理学奖, 同年化学奖也颁给了斯维德伯格。

至此, 布朗运动理论的成功和实验的准确验证使分子的真实存在性无可辩驳。包括能斯特、阿累尼乌斯在内的科学界主流人物都承认了这一点。而原先的主要反对者奥斯特瓦尔德 (图 18) 则说:“布朗运动和动力学假说的一致, 已经被佩兰十分圆满地证实了, 这就使哪怕最谨慎的科学家也得承认这是充满空间的物质的原子构成的一个实验证据”。数学家和物理学家庞加莱承认:“化学家的原子现在是一个真实存在”。只有马赫 (图 19), 即使在爱因斯坦写信请求他看看自己关于布朗运动的论文后, 仍然固执地认为原子和分子是虚幻的。这不禁让人想起了普朗克原理——“一个新的科学真理不能通过说服她的反对者并使其理解而获胜, 它的获胜主要由于其反对者终于死去, 而熟悉她的新一代成长起来了。”



图 18 奥斯特瓦尔德



图 19 马赫

4. 现代科学中的布朗运动

经过了近百年的发展, 布朗运动无论是在应用还是在理论上并没有过时, 而是在各个科学领域发挥着越来越重要的作用。由布朗运动理论发展出来的几率平衡方程如福克-普朗克方程, 克拉默斯 (Kramers) 方程在物理、化学等领域起着基石的作

用。由朗之万方程发展出来的布朗动力学模拟方法，则是计算物理中的一种有效的计算机模拟方法。在数学领域，布朗运动又叫维纳过程，其处处不可导的特性引起了一系列相关的数学研究。在电子工程领域，布朗运动理论可用于描述噪声。在金融领域，期权定价模型的本质也是布朗运动理论。另外值得一提的是，布朗运动研究肇始于生物学领域，引发了物理学相关的研究。与之对应，在现代科学研究中，布朗运动理论又能给予生物学反哺。譬如近年来的建立在光镊等实验技术上的单分子生物物理研究，就是利用粒子的布朗运动校准光阱的刚度系数。

5. 结语

威廉·布莱克有诗云：“一粒沙中窥世界，一朵花中见天堂。”联想到布朗观察克拉花花粉无意间的发现导致的一系列科学的进展，也可说是“一朵花中见真知”。对布朗运动种种殊途同归的理论解释也在昭示：真理从不吝啬，只是喜欢以不同的角度示人。本文所述布朗运动的科学史所涉及领域包括生物、物理、化学和数学等等学科，这也表明学科之间从来都应当是相通，互为促进的。

(温州大学物理与电子信息工程学院 325035)

科苑快讯

“冰立方”南极显身手

在发现有史以来能量最高的 2 个中微子后，科学家利用深埋在南极点冰下的巨型粒子探测器，发现了另外 26 种新型高能中微子存在的迹象。这些新发现的中微子的能量要比之前发现的两个中微子的能量小一些，但似乎比宇宙射线撞击大气层——这也是地球中微子的主要来源——所形成的中微子的能量大一些。因此，这意味着，这些粒子可能由人们目前并不了解的、在深空中发生的天体物理学过程所形成。

“目前该结论仅仅是很初步的结果。”在 5 月 15 日于美国麦迪逊市举行的天体物理学粒子研讨会上，威斯康星大学麦迪逊分校学者怀特霍恩 (Nathan Whitehorn) 表示，“我们并不完全确定这种新粒子来源于某种天体物理学过程。”但是，仅凭已知的太阳系过程，科学家很难解释为何这些粒子会有如此多的数量并携带如此多的能量。“如果在分析更多数据之后，我们发现结果确实是这样，并且其确实来自某种新型天体物理学来源，那么我们就能据此解释很多之前认为几近无解的问题。”

在冰立方（南极冰立方中微子天文台）工作的物理学家正在努力理解高能宇宙射线——从宇宙中飞来并轰击地球——的带电粒子起源，他们认为，这或许与上述中微子的起源有关。“基本上，任何你能想到可以产生宇宙射线的物体，都能同时产生中微子。”怀特霍恩说，与宇宙射线轰击大气层时局部产生的中微子不同，天体物理学的中微子或许是和宇宙射线同时、由同一物体所产生的。

冰立方中微子天文台利用一张特制的“网”来捕捉著名的中微子的滑行过程。冰立方由 5000 多个埋在南极冰下 2 千米的光线传感器组成，其所涉及的南极冰体足以填满几十万奥林匹克游泳池。在这么大的体积中，来自宇宙的中微子穿过太空、穿过人体甚至是岩石，偶尔会撞上冰中的原子，从而发出微弱的闪光。

而这种闪光的特性，例如光的式样（存在斑点还是存在条纹）、粒子运动的方向（是从天空中向下运动，还是向上穿过地球）等，都能够揭示中微子的三个基本属性及其来源。中微子研究有一个关键优势——其他带电宇宙射线运动的轨迹因受到磁场的影响，都是弯曲缠绕的，而中微子则可不受这些因素影响，其运动轨迹为直线，也就是说，沿着其运动轨迹回溯，即可找到它们的来源。

因此“冰立方”物理学家、同时就职于威斯康星大学麦迪逊分校的尼尔森 (Naoko Kurahashi Neilson)，尝试通过追溯新粒子的到达方向来寻找其最初来源的蛛丝马迹。“我目前的工作是搞清沿着其路径回溯，是否会发现能够产生宇宙射线的天体。”她说。不过，或许由于可研究的粒子数量太少，研究者没有发现特别有力的证据。“因为虽然相对之前，我们已经做了相当多的工作，但是，这还远远不够。”她补充说，“我们得出了不存在可辨别的中微子来源的结论。”

(本文摘编自 2013 年 5 月 23 日《中国科学报》，作者：段歆澐)