

尤里和氘的发现

郭奕玲

在查德威克给《自然》杂志发信报告发现中子的前一天,美国《物理评论》杂志收到了尤里、布里克韦德和墨菲三人联名发表的论文,宣称找到了氢的重同位素“ ^2H ”(后来正式定名为氘—— D)。这一发现结束了多年来关于氢同位素是否存在的推测。

氘的发现对核物理学有重要意义。由于氘核的质量数为2,它由一个质子和一个中子组成,电荷数为1,是最简单的复合核,这就为核物理学的研究提供了一个理想的研究对象,探讨氘核的结构和质子、中子间的相互作用力有非常重要的理论意义。氘核还可以代替 α 粒子作为核轰击实验的入射粒子。氘和氧 ^{16}O 的化合物 D_2O 叫重水,可以充当核反应堆中降低中子速度的缓冲剂。由于这些原因,氘在被发现以后,立即成了科学界研究的重点对象。

氘的发现过程有一点戏剧性,它的历史也许会给读者一些启发。

推测氘的存在

氢有同位素,这件事早在二十世纪初就有人作过预测。

1913年,美国的兰姆和李(R. E. Lee)曾极其精确地测定水的密度,灵敏度达 2×10^{-7} 克/厘米³,可是用不同的方法,在完善的温度控制下,经过最佳的提纯技术精心制备的水样品,密度相差却达到 8×10^{-7} 克/厘米³,这使人们相信,纯水的密度并不是一个确定的值,而与水的制备方法有关。看来,纯水并不“纯”,是由不同的组份组成的。这是人们从实验中发现同位素氘的最早证据。

同位素的概念是索迪在与卢瑟福多年合作研究放射性的基础上于1913年才提出来的。如果当时兰姆和李就认识到影响水的密度是同位素效应,并继续改进水的分馏的话,说不定氘的发现不会是后来那样了。

英国卡文迪许实验室的J.J. 汤姆逊长期研究正射线(正离子组成的射线)导致了他的助手阿斯顿发现氖的同位素 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne ,并于1919年发明质谱仪。这是一种靠电磁场使不同荷质比的带电粒子分离的技术,由此测定各种粒子(原子或分子)的质量。用质谱仪,阿斯顿陆续发现了多种同位素,其中包括氯、氮、汞及一些惰性气体。与此同时,美国纽约大学的坦普斯特也独立地用自己发明的质谱仪测出许多轻金属,例如镁、锂、钾、钙、锌等的同位素,并测出了它们的含量比例(也叫相对丰度)。

1919年,斯特恩曾考虑过一种可能性,原子量为1.0079的氢可能是两种同位素的混合物,一种是原子

量为1的 ^1H ,一种是原子量为2的 ^2H 。根据1与1.0079的差值估计它们的相对丰度,判定 ^2H 应占1%,他和同事沃尔默研究,却无法得到证实。不论是氢还是氧都一直没有发现有任何同位素的迹象。

直到1929年,氧的同位素 ^{17}O 与 ^{18}O 才由吉奥克和约翰斯顿发现。他们是从太阳光谱经大气吸收后,从氧吸收区中发现大气中存在这两种同位素的。随后,贝伯柯克从吸收的强度估计 ^{18}O 约占 ^{16}O 的1/1250, ^{17}O 比这个值还少得多。

氧同位素的发现给原子量的标定带来了麻烦,因为各种元素的原子量一直是取氧的原子量为16作标准的。现在发现氧有同位素,就出现了两种标度。一种是化学标度,与氧的自然混合物的原子量比较;一种是物理标度,与氧 ^{16}O 比较,阿斯顿通过质谱仪测得的原子量应该用物理标度。由于两种标度的不一致,引出了一场

关于氢的原子量的争论,导致尤里发现氢的同位素氘。

尤里的生平

尤里是美国哥伦比亚大学化学教授,他的研究工作与物理有密切关系。1933年以后担任美国物理学会的刊物《化学物理学杂志》主编。1934年因发现氘荣获诺贝尔化学奖。

尤里1893年生于美国印地安纳州的农民家庭,自幼丧父,靠自己劳动求学。高中毕业后教过几年书。1921年入伯克利加州大学当化学研究生。导师刘易斯是著名的物理化学家,擅长热力学,兴趣广泛,勤于探索,对尤里有很大影响。刘易斯教授积极主张氢有同位素,与尤里发现氘有直接关系。在刘易斯指导下,尤里做的博士论文题目是关于双原子气体的性质,后来在预测氘的热力学性质时很有用处。1923年获化学博士学位后,于1924年得奖学金到丹麦哥本哈根玻尔研究所学习原子物理。回国后与别人合写过一本著名教材,叫:《原子、分子和量子》,这本书对化学家掌握近代物理学成果很有帮助。发现氘后,尤里从事同位素分离工作,对原子能的利用作出了贡献。

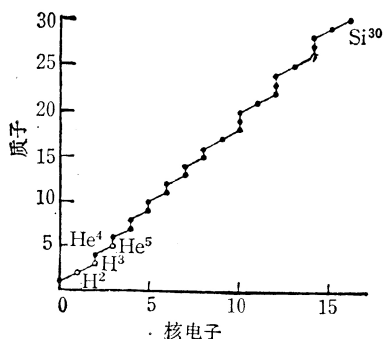
尤里探索氢同位素的动因

和许多对同位素问题感兴趣的科学家一样,尤里很了解氢的原子量之谜。在二十世纪的二十年代,同位素是研究的热门,人们努力寻求下列问题的解答,诸如:为什么存在同位素?同位素的质量数和相对丰度决定于什么?同位素的存在有什么规律?还有那些元素的同位素没有发现?

尤里积极参加了这些问题的探讨,到1931年,尤里的同事、著名物理学家伯奇(R. T. Birge)和天体物理学家门泽尔(D. H. Menzel)根据两种方法测得氢原子量的差异,推算氢有重同位素 ^2H 占1/4500,促使尤里投入了探寻氘的研究。从尤里和他的合作者发表的那篇论文的开场白,可以了解他们工作的背景:

“氢同位素存在的可能性已经讨论好多年了。再早的讨论有普劳特(Prout)假说,涉及氢是否是由同位素混合物构成的问题。这些氢同位素之一的原子量正好为1,另一个或其它同位素则为整数值,它们的比例使平均原子量为1.008。1927年,阿斯顿用质谱仪测氢的质量数为1的同位素的原子量得到了精确的结果,不但证明这个原子量不等于1,而且这个值与化学测定值相符甚好,使人们认为氢除了质量数为1的同位素外,不大可能还有别的同位素。1929年,吉奥克和约翰斯顿发现氧同位素,表明原子量的化学基准与阿斯顿用的不同,所以阿斯顿的值有了疑问,当氢原子量的化学测定值和质谱仪测定量都还原成共同的基准,先前表面上的一致就破坏了,原来它们是不同的值。伯奇和门泽尔证明这一分歧可以用氢有质量数为2的同位素来解释。这种同位素占4500分之一。”

据尤里的合作者,美国国家标准局的布里克韦德的回忆,尤里当时有明确的目标。他在回忆中举了两个例子:



尤里的同位素图表

“尤里和别人一起作了一张图表,描绘了各已知同位素,来阐述与它们的存在有联系的那些关系。上图就是尤里的图表。那时,中子尚未发现,它是在氘发现一年之后的1932年发现的。这张图表根据的是原子核是由质子和电子组成的理论。质子数作为纵坐标,核电子数作为横坐标-质子数被当作核质量数,而核电子数则是质子数减原子序数。尤里的图表中实心圆圈代表1931年以前已知的从 ^1H 到 ^{30}Si 的核,空心圆圈代表1931年前未知的核。图表的曲线呈阶梯形,当此曲线延伸到 ^1H 时,就使尤里想到 ^2H 、 ^3H 和 ^3He 可能存在,因为它们是补足阶梯形状所必需的。”

“尤里在他的实验室墙上挂了一张这样的图表。……这张图表现在只有历史意义了,但对尤里来说却是寻求氢的重同位素的鼓舞力量。”

另一个例子是:“我记得1929年和尤里与希尔德布兰德的一次谈话。希尔德布兰德是伯克利的一位著名化学教授。我们正在华盛顿从旅馆到会议中心参加一次学术会议的出租汽车上。尤里问希尔德布兰德,伯克利有什么新的研究时,希尔德布兰德回答说:吉奥克和约翰斯顿刚刚发现了氧具有同位素17和18,同位素18丰度较大。……希尔德布兰德接着说:‘他们不能在更重要的元素中发现同位素了。’尤里回敬他说:‘除非是在氢中。’这是发现氘两年前的事。尤里不记得这句话,但是我记得。”

这两件事情说明尤里寻求氢的同位素是十分自觉的。

尤里发现氘

1931年,就在尤里读到伯奇和门泽尔的通信之后的一两天内,他开始了探索氢同位素的活动。他根据廿年前玻尔的能级跃迁理论,估算了如果氢同位素D存在的话,氢原子光谱谱线可能的位移:

从巴尔末公式:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{H}}} = R_{\infty} \left(\frac{m_{\text{H}}}{m + m_{\text{H}}} \right) \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

当 $n=3$ 时,得巴尔末系的第一条谱线 H_{α} ;当 $n=4$ 时,得巴尔末系的第二条谱线 H_{β} ;当 $n=5$ 时,得巴尔末系的第三条谱线 H_{γ} ; R_{∞} 为里德伯常数, m 与 m_{H} 为电子与氢核的质量, $\left(\frac{m_{\text{H}}}{m + m_{\text{H}}} \right)$ 代表核的质量不为 ∞ 时对里德伯常数的影响。

对于氘,巴尔末公式应改为:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{D}}} = R_{\infty} \left(\frac{m_{\text{D}}}{m + m_{\text{D}}} \right) \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

而 m_{D} 是氘核的质量,等于氢核的二倍即 $m_{\text{D}} = 2m_{\text{H}}$,

由此估计 $\frac{m_{\text{D}}}{m + m_{\text{D}}}$ 约比 $\frac{m_{\text{H}}}{m + m_{\text{H}}}$ 大0.0026%。

据此,尤里估计 H_{α} 谱线与 D_{α} 谱线波长差: $\Delta\lambda_{\alpha} \approx 1.8 \text{ \AA}$,而 $\Delta\lambda_{\beta} \approx 1.3 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda_{\gamma} \approx 1.2 \text{ \AA}$ 。这样小的波长差在凹面光栅的光谱仪中是有可能观测到的。

于是,他和助手墨菲开始了实验。仪器是当时最精密的罗兰凹面光栅,半径21英尺,15000条/英寸,用第二级光谱,色散率为每毫米 $1.5 \text{ \AA}$ 。试样是工业用的钢瓶氢气。他们似乎看到了 D_{β} 、 D_{γ} 和 D_{α} 的痕迹,但在常态氢中氘即使有,浓度也太低,再加上光栅难免出现“鬼线”,所以找到的痕迹,究竟是氢的重同位素还是光栅“鬼线”或某种杂质引起的,很难分辨。

尤里决定暂不发表实验结果,而是设法分馏氢和它的同位素。他运用统计热力学理论,计算了假想中

的重同位素D的性质,求出在常态氢的三相点 13.9K 下,两种分子的蒸汽压比为 $P_{11}/P_{12} = 2,688$, 内 P_{11} 属于 H_2 分子, P_{12} 属于 HD 分子;判定在这个温度下,普通氢分子 H_2 将优先蒸发出来。

于是尤里到华盛顿的国家标准局请求帮助,标准局的低温部负责人,上节提到的布里克韦德欣然应允给予合作。第一个样品是从 6 升液态氢在 20K、一个大气压下蒸发成只剩下 2—3 立方厘米的残液,用一小瓶送到哥伦比亚大学的实验室进行光谱实验。然而出乎意外,实验所得与常态氢没有多大差别,说明氘的浓度很低,甚至可能没有氘在场。幸好第二个和第三个样品是在三相点 (14K) 53 毫米汞柱的条件下蒸发的,液氢从 4 升浓缩为 1 立方厘米左右,经测试得到了明确的证据,证实了尤里的预计。巴尔末谱线的强度比第一个样品强 6—7 倍。经比较,尤里估计重同位素的强度约为普通氢的 1/4000。

下表是尤里等的测量数据,说明理论计算与实际测量基本上是一致的:

	H_α	H_β	H_γ	H_δ
计算位移	1.793	1.326	1.185	1.119
观测				
普通氢	—	1.346	1.206	1.145
样品 I	—	1.330	1.199	1.103
样品 II 与 III	1.791	1.313	1.176	1.088

关于 1931 年的初步试验,尤里 1935 年在接受诺贝尔化学奖演说词中讲道:

“美国标准局的布里克韦德博士非常友好地根据理论要求的条件蒸发制备了氢的样品。最好的样品是从 4000C. C 液态氢在三相点附近,蒸发到只剩下 1C. C 的残液。1931 年秋,我和助手墨菲研究了这一样品和其它分馏的氢样品,还有天然氢的样品的光谱。用的是半径 21 英尺,每英寸 15000 条的凹面光栅。我们即使在商业电解氢中也可发现三条巴尔末系的氘线。布里克韦德博士制备的样品使这些谱线的亮度增大了四、五倍。还有, D_α 线也在浓缩的样品中发现了,而且还发现它是双线,其间距与氢线的精细结构理论一致。结论是:这些增加的谱线可解释为来自原子量为 2 的氢同位素,因为 (i)、他们的波长与理论预计的同位素波长在实验误差 0.02 Å 的范围内相符, (ii) 发现 D_α 线是双线,与氢线的理论和实验所要求的相符, (iii) 这些氘的波长只有当在所谓黑暗阶段中放电时才出现在我们的照片上,这种放电会产生强烈的原子光谱,表明它们是原子光谱线,而不是普通氢的分子光谱线, (iv) 氘线在浓缩的样品中更强,这就表明了浓缩有效,这些谱线不是‘鬼线’。再有,已证明在 D_α 、 D_β 、 D_γ 、 D_δ 线的计算位置和观测位置处没有记录到的分子光谱线

与之相符。……

“尽管天然氢中氘线容易检测,如果没有用分馏法制备更为浓缩的样品,要确定它的存在会是十分困难的,因为不规则的刻制光栅的,‘鬼线’就可以对观测到的附加谱线给予解释。所以,在这些原始研究中设计并用到浓缩的方法对证明这一同位素存在是重要的。”

错 中 有 错

上节讲到,尤里的工作是伯奇和门泽尔的分析报告激励的,可是哪里会想到,正当尤里在 1935 年因发现氘领取诺贝尔奖之际,阿斯顿报告说,原来以物理标度由质谱仪测定的氢 1H 的原子量不是 1.00778,而是 1.00813,转换到化学标度是 1.0078,与当时通用的化学标度的氢原子量 1.00777 正好一致,这样,伯奇和门泽尔的结论就不能成立了,如果伯奇还要推算,只能得出氢的同位素将比氢还轻的结论。

当然,这并不影响尤里的功绩。通过尤里的工作,氘的存在是确定无疑的了。

这件事直到尤里作诺贝尔奖演说时他还不知道。后来,当演说词刊印时,尤里在后面加了一个遗补,写道:

“我宁愿把这一段(伯奇和门泽尔)的论证保留下来,即使现在看来它似乎是不正确的,因为这个预言在氘的发现中是重要的。没有这个预言,也许我们不会进行这项研究,氘的发现也许要拖延若干时日。”

这个错误究竟是怎么回事,后来当然弄清楚了。氢原子量测定的误差可能估计过小了。两种方法测到的原子量的精确度并不足以估算氘的丰度。后来的测量结果就没有这个矛盾了。

还有一件事往往引起人们议论,尤里为什么不采用电解法从水中提炼重水,从而获得高纯度的氘来进行试验,而采用了一个相当麻烦的三相点分馏法,据了解,尤里当初确曾考虑过采用电解法,被一位权威教授劝阻了。尤里并没有放弃电解分离氘的想法,所以当氘发现之后,就和有关同事一起,研究了电解法,肯定了电解法的优越性,使之成为后来生产重水和氘的主要方法。然而,这一切都是在发现氘之后进行的。我们要用历史的眼光来看待前人的创造发明。在探索的过程中,走点弯路是难免的。

氢的同位素从猜测到探索成功,许多人作出了贡献,尤里的工作也并非尽善尽美,在评价他们的成败

(注) 据 Encyclopedia of Physics (Addison-Wesley, 1981, ed. R. G. Lerner and G. L. Trigg):

H 的化学原子量为 $1.0079u \pm 1ppm$, 而原子质量为: $^1H: 1.00782522 \pm 4u$, 相对丰度 99.985;

$^2D: 2.01410222 \pm 7u$, 相对丰度 0.015。(均取 ^{12}C 的原子量为 12.000000u.)

时，也许用得着亚理士多德的一句名言：

“寻求真理，一方面是艰难的，另一方面又是容易的，因为显然谁也不能充分掌握它；也不会完全错过它。只要每个人都对自然知识增添一点点，积累起来，必成巍然壮观。”