

萬 有 文 庫

第二集七百七種

王 雲 五 主 編

原 子

(下)

培 高
蘭 銛
著 譯

商 務 印 書 館 發 行

子

原

(下)

著 蘭 培
譯 銛 高

王雲五主編
萬有文庫
第二集七百種

原 子

二 冊

Les atomes

版權有所翻印必究

中華民國二十五年九月初版

原 著 者

J. Perren

譯 述 者

高

銛

發 行 人

王

上海河南路
雲

五

印 刷 所

商

上海河南路
務印書館

館

發 行 所

商

上海及各埠
務印書館

館

(本書校對者胡達聰)

◆ D 五二五二

壽

九

萬有文庫

第百七種

總編纂者
王雲五

商務印書館發行

第四章 布朗運動之定律

一 愛因斯坦之理論

(68) 一定時間內之變位

乳狀液之平衡分配由布朗運動而定。運動愈盛，則其達平衡也愈速；而運動活性之大小，與其最後所成之分配狀態不生影響。粒子同大小且有同一之外觀密度 (ρ) 者，恆有同一之結果。吾人從來所研究者，只此定常狀態，而其所以達此定常狀態之機構，則尚未之及。

此機構之解析，實由愛因斯坦之理論的研究而告成功。(註一)更有一解析的研究，雖其發表較遲，論點相異，而不能不舉及之者，即斯摩魯周斯基之研究也。氏之研究雖僅近似的解析，而卻富於暗示性。(註二)

對於布朗運動之活性之特徵。兩氏皆具同一之思想。即欲定粒子活動之平均速度，唯正確的追求此粒子之路徑而已。然而由此道所得之值，對於微程度之粒子，一秒間不過數微而已。

雖然，粒子之軌道錯雜異常，變化復迅速，故其活動之跡，終不可求。又實際所測得之軌道，比諸事實真象，既小且簡，故其所得之值，皆不可恃，而有大謬存焉。不僅此也，在一定時間內，一粒子之外觀平均速度，轉化至速，而方向亦時易，故此時間無論若何縮短，亦不能達一定之極限。此可以簡單示之，即在顯微鏡之視界內，每一分或五秒間，將一粒子之位置攝影察之即可。或更如亨利（Victor Henri）及康曼登（Comandon）勃羅格利（de Broglie）等，以活動攝影法攝此活動之粒子，每二十分之一秒攝一影，就以觀察，更可以明。（註三）蓋在其軌道之任何一點，即欲引一近似的切線而亦不可得。此蓋不具微分係數之連續（註四）函數之見於自然者也。此種函數，曾為數學家所想及，若視之為數學家之好奇心，則結果乃誤。蓋自然因曾暗示於吾人，有此不具微分係數之連續函數之存在。

愛因斯坦斯摩魯周斯基兩氏置此不可測之真速度於不顧，在一定時間，粒子所行之錯雜徑

路亦未留意，只在出發點至到着點間，採取其直線部分，認為活動之特徵的大小。由此以論大小，則活動愈盛而愈大，自不必言。夫此直線部分，實為粒子在此所與時間內之變位而已。在普通觀察情況下（垂直位置），由顯微鏡直接所窺得之水平面上之投影，即為水平變位。

（69）布朗運動之活性

布朗運動在其直角或垂直方向，視為全然不規則的運動，此固與定性的觀察之結果一致。（註五）且此不惟不可謂為假說，而由此所得之結果，皆得實驗的證明。

今與以承認，則不必假用其他假說，吾人即可以證明：四倍其粒子之變位時間，粒子之平均變位只有二倍；或百倍其時間，粒子之平均變位只十倍。嚴密言之，在 t 時間內之水平變位之平均自乘 $\bar{x}^2$ ，只與 t 為比例而增大。

以故在任意水平軸上，水平投影之平均自乘 $\bar{x}^2$ ，即上述自乘之半，亦有同樣結果。（註六）換言之，對於一定之粒子，在一定之流體中， $\frac{\bar{x}^2}{t}$ 之商恆為一定。粒子活動愈盛，則此商愈大。此即可謂為此粒子布朗運動活性之特徵。

然必須加以注意者，觀察之時漸次縮短，則在其時間內，粒子已不爲全不規則之運動，其結果乃不正確。此蓋當然者也，如其不然，則真速度且爲無限大矣。粒子射出於液中，以真平均速度爲速度者，由液之黏度所來之摩擦，使其最初之進勢爲零，其所須之時間，乃與上述得爲不規則運動之極限時間或爲相等。（同時因分子之衝突，粒子乃反躍於另一方向）對於水中之一微之球，其能爲不規則運動之時間之極小限，約爲十萬分之一秒。對於一毫米之球，爲其百倍大，即千分之一秒。對於黏度百倍大之液中，速度亦百倍其小。此種短小之時間，比諸觀察運動所達到之短時間，實爲渺小之至。

（70）乳狀液之擴散

純粹之水，與有同大粒子之水溶乳狀液相接觸時，溶解物由布朗運動，以擴散之同樣機構，在水中起粒子之擴散。且此粒子之布朗運動愈盛，則擴散愈速。愛因斯坦只於『布朗運動恆爲不規則』之假定之下，作精密計算。由此乃假定乳狀液擴散有如溶液擴散，係數 D 乃爲所測粒子活動性之數之一半。（註七）

$$D = \frac{1}{2} \times \frac{v^2}{f}$$

吾人已熟知乳狀液之垂直圓柱內，定常狀態之分配，乃由兩種相反作用之平衡維持而得。即其一爲重力引粒子以向下方，其一爲布朗運動使粒子散亂。精細言之，即在各個斷面上，由擴散之力使粒子流入稀層之量，與由重力引入於濃層之量間，所成之平衡也。

斯托克定律（第五十九節）可以適用於此。又對於顯微鏡之小粒子，只須濃度相同，則粒子與分子皆呈同一之滲透壓，余已實驗之矣（第六十節）。在粒子爲半徑 a 之球時，得下列結果即：

$$D = \frac{RT}{\eta} \times \frac{1}{6\pi a l}$$

在此式中， η 爲液體之黏度， T 爲絕對溫度， N 爲阿佛加德羅恆數，然因擴散係數 D 等於布朗運動 活性之半，故上式更可改立如次：

$$\frac{v^2}{f} = \frac{RT}{\eta} \times \frac{1}{3\pi a l}$$

在此式中更可以分子之平均能 w 之三分之二 $\left(\frac{2}{3}w\right)$ 代入之。

由是，粒子之運動活性（或擴散之速度）與分子能（或絕對溫度）爲正比例，與液之黏度

及粒子之徑爲反比例。

(71) 迴轉之布朗運動

以上所述，皆就粒子之位置變化而言，即只論移動之布朗運動也。然而粒子在其移動之際，同時有不規則之迴轉運動，亦爲吾人所知。對於此迴轉之布朗運動愛因斯坦乃得一方程式，可與上述方程式相比擬。在 t 時間內，一軸之周圍之迴轉角之成分（註八）表以 A^2 。則 $\frac{A^2}{t}$ 之商，對於一種粒子恆爲一定。此蓋布朗運動活性之特徵。然由下式

$$\frac{A^2}{t} = \frac{RT}{n} \times \frac{1}{4\pi a^3 \eta} \quad (a \text{ 爲球之半徑})$$

可知此迴轉之活性與移動之活性相同，與絕對溫度爲正比例，與黏度爲反比例。然此 $\frac{A^2}{t}$ 之商，實與體積爲反比例而變化，非與直徑爲反比例，則爲移動之活性異。例如直徑爲一〇之球比之直徑爲一者，移動活性減十分之一，而其迴轉活性則減千分之一。

此方程式由河路徑導出，雖不能明示於此。茲欲一言者，即對於同一之粒子，移動之平均能與迴轉之平均能互相等，則已含於此方程式。此固爲波爾茲曼所已明示（第四十二節），吾人能證

明愛因斯坦之式，則此亦可以證明矣。

二 實驗的證明

以上所述之理論，全恃愛因斯坦之力。如吾人可得一小球，其半徑可以測定，則其理論即可以實驗的證明。以故余由郎吉萬 (Langevin) 聞知此說時，即欲作實驗的證明。不久，由余所施之實驗，或在余指導之下所行實驗，其結果皆得證其說之正確。

(72) 粒子軌道之錯雜

自外觀上，吾人以布朗運動（與重力為直角之方向）為全然不規則的運動，此固愛因斯坦理論之基也。然而此運動縱謂其能為不規則的，亦必嚴密的加以確證。

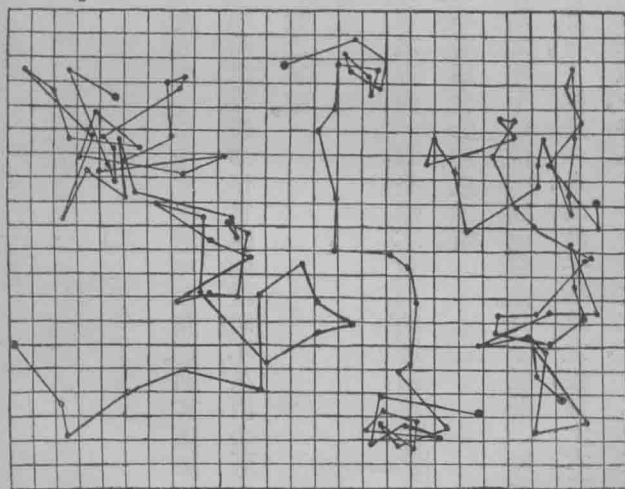
在此確證之前，第一當測定粒子之連續所起之水平變位。欲測此變位，只須於顯微鏡之視界內（一定之擴大倍數），記此同一粒子之位置即可。下圖所示者，為粒子所成之象，每十六區分等於五十微。係就同一之乳香粒子（半徑為 0.53 微），每三十秒所見之位置，順次以直線相連

而成之水平投影圖也（自此圖，吾人極易得此等線之投影於任意之水平軸上，即如網目之橫軸或縱軸，皆可以爲軸）。

若此之圖，雖可明任意之尺度，更可得多數之變位，如次圖所示，實際真軌道之如何錯雜。尙未足以表示之也。果其時間再減短百倍，每瞬間記此粒子之位置，則其各線當爲多角之輪廓。如圖所示，在此種軌道上，欲求一切線，直無意義可言，自不必贅。

（73）粒子之活動完全爲不規則的活動

運動果爲不規則的，則在一軸上投影

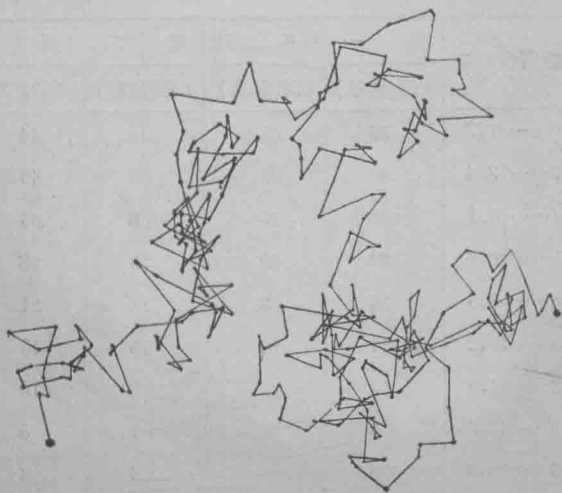


第八圖

之平均自乘 x^2 ，當與時間爲比例。實際由多數之實驗，此平均自乘對一百二十秒之時間者，比諸對三十秒者，約爲二倍。（註九）

雖然，以馬克斯威爾對於分子速度之理論（第三十五節）擴張於粒子之變位，更可以得一完全證明。蓋其理論對分子速度及粒子變位，皆可以適用者也。

第一，變位之某軸之投影，正如速度之投影（等時間內相等球之速度）。由拉普拉斯（Laplace）及高斯（Gauss）之大數定律，（Loi du hasard）必分配於其平均值之周圍（平均值因對稱關係乃爲〇）。（註一〇）



第九圖

在余實驗室中，從事研究之曹得才蓋斯

(Claudeaignes)，曾就余所作之藤黃(α II

0.272 微)之粒子，加以記錄及計算。變位之

數 n ，具一·七微(在網目紙上與毫釐相當)

之連續倍數間所含之投影，有如下表所列。

更有一顯著之證明，得郎吉萬之力者，即觀察

所得之水平變位使其自身平行移動有共

通之原點。(註一)由此所得，向量之端正如向

一標的所射之彈丸，分配於其標的之周圍，而

必分配於原點之周圍。是即下圖所示者也。在

此圖中，有相等半徑 0.367 微之粒子，分配於

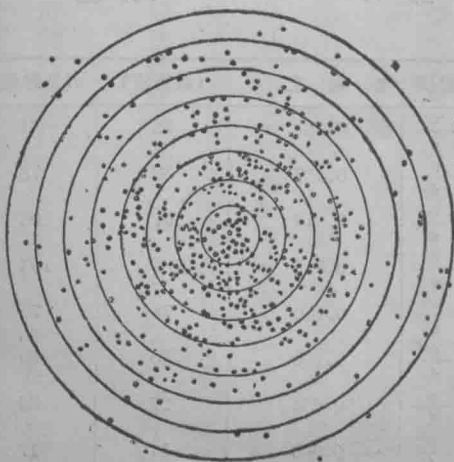
每三十秒所作之五百觀察，其變位之平均自

投影之所含範圍	第 一 系 列		第 二 系 列	
	n (實驗值)	n (計算值)	n (實驗數)	n (計算數)
0..... 1.7	38	48	48	44
1.7..... 3.4	44	43	38	40
3.4..... 5.1	33	40	36	35
5.1..... 6.8	33	30	29	28
6.8..... 8.5	35	23	16	21
8.5.....10.2	11	16	15	15
10.2.....11.9	14	11	8	10
11.9.....13.6	6	6	7	5
13.6.....15.3	5	4	4	4
15.3.....17.0	2	2	4	2

乘 e^2 ，乃等於 7.84 微之自乘。圖所示之圓，其半徑爲 $\frac{e}{4}, \frac{2e}{4}, \frac{3e}{4}, \dots$ 。

於是此證明又復爲量的證明。由大數定律標的之連續二輪間不能不有若干之點，可以計算而得。次表所示者，爲一變位之端，落於各輪中之確度 P 之近傍時，對五百之變位，加以計算及實驗而得之數 n 。

第三之證明，即在水平變位 d 除以平均自乘變位 (Le déplacement quadratique moyen) e 之商 $\frac{d}{e}$ 之計算值與實驗值之間，頗爲一致。自分子速度之平均自乘 v^2 ，可以求得平均速度 G ；與此同理，可以證明 d 之值約等於 e 之九分之八。實際上，對於有 0.5 三微半徑之粒子之三百六十之變位，曾求得



第一〇圖

$\frac{d}{e}$ 等於 0.886 。自理論上所計算者，則為 0

• 八九四。

此種之證明，尚可引用於他，但已無其必要。總之證明此布朗運動為不規則，實為定量的嚴密的，大數定律之最佳應用之一。

(74) 愛因斯坦理論之最初證明

(變位)

愛因斯坦發表其說，同時將布朗運動之大小程度與氣體運動說所預想者，甚相一致之說亦加以觀察。斯摩魯周斯基一方收集當時能利用之材料，深加研求而得同一之結論。(此所謂材料者，即指粒子之密度與性質，對此現象無關，及溫度上昇

變位之所含範圍	各 輪 之 p	n (計算值)	n (實驗值)
$0 \dots \dots \frac{e}{4}$	0.063	32	34
$\frac{e}{4} \dots 2 \frac{e}{4}$	0.167	68	78
$2 \frac{e}{4} \dots 3 \frac{e}{4}$	0.214	107	106
$3 \frac{e}{4} \dots 4 \frac{e}{4}$	0.210	105	103
$4 \frac{e}{4} \dots 5 \frac{e}{4}$	0.150	75	75
$5 \frac{e}{4} \dots 6 \frac{e}{4}$	0.100	50	49
$6 \frac{e}{4} \dots 7 \frac{e}{4}$	0.054	27	30
$7 \frac{e}{4} \dots 8 \frac{e}{4}$	0.028	14	17
$8 \frac{e}{4} \dots \dots \infty$	0.014	7	9

或粒子半徑減小時，對分子活動之定性的觀察，及對於微程度之粒子之變位之概略計算等而言。

由是，吾人知布朗運動正如分子運動說所要求，不有五倍之強，必無五倍之弱，可以確定。其大程度與定性的性質約爲一致，使此現象之運動說，(Théorie Cinétique) 益爲有力，而亦爲此說之創造者所已說明者也。

對於愛因斯坦及斯摩魯周斯基之此種說明，迄於千九百〇八年，曾無實驗的證明，足資以爲證者發表；並其作此證明的實驗者亦無之。(註一一) 色狄 (Seddig) 適於其時發表一證明，雖爲部分的，卻富有趣味。(註一二) 彼就辰砂之限外顯微鏡的粒子 (Grains ultramicroscopiques) 之相同大小者，於種種溫度下，每十分之一秒所受之變位加以比較。愛因斯坦之式如果正確，在溫度 T 及 T' 黏度 η 及 η' 時之平均變位 d 及 d' 之比當爲下式：

$$\frac{d}{d'} = \frac{\sqrt{\frac{T'}{T}}}{\sqrt{\frac{\eta}{\eta'}}} \quad \text{在十七度及十九度間則當爲：}$$

$$\frac{d}{d'} = \sqrt{\frac{273+90}{273+17}} \sqrt{\frac{0.011}{0.0032}} = 1.12 \times 1.86 = 2.05$$