

尤列與氘的發現

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

1931 年的感恩節，尤列（Harold Clayton Urey）發現氘的重同位素之明確證據。尤列發現氘，是一個充分利用原子核與熱力學的基本模型的故事。然而，這也是錯過機會與錯誤的故事——這種錯誤特別有趣，因為某些錯誤在發現的過程中扮演決定性的積極角色。觀看導致偵測質量數為 2 的氘之理論與實驗工作性質，即可明白半世紀前物理與化學的許多研究方法。

雖然摩菲（George M. Murphy）與卜里韋得（Ferdinand G. Brickwedde）在 1931 年與尤列共同發表專文報導氘的發現，但是提議、策劃，並且領導研究工作的是尤列。因此，表揚發現氘的重同位素之諾貝爾獎，名正言順地由尤列來獲得。

在本文中，我們首先用當時的眼光來看導致這項發現的研究工作。

其次，我們用現代的眼光來看當時的某些活動。此外，本文也包括與這項發現

有關係的一些插曲。

§ 1. 尤列的生平

尤列 1981 年逝世，享年 87 歲，他的一生頗多創造而且有趣。他是對科學具有極其廣泛興趣的化學家，也是令人難以忘懷的十八、十九世紀物理學家。（與他合作的摩菲則後來到紐約大學去擔任化學系教授與系主任於 1968 年逝世。）

1893 年，尤列出生在印第安納州的一家農場，而在他的兒童時期，他們全家搬到蒙大拿州的田園。高中畢業之後，他在一所公立學校教了三年書，然後進入蒙大拿州立大學主修動物學，並以化學為輔系。他的大學時代非常窮困。學期當中，他在帳篷中讀書與睡眠。暑假期間，他參加奉派修築道路的犯人隊。在西北部鋪鐵路。

1917 年，尤列大學畢業，獲得理學

士學位。由於當時是第一次世界大戰期間，各方面極需化學家。他在費城的貝雷特（Barrett）化學公司服務，處理軍需物資。戰後，尤列在蒙大拿州立大學教了兩年化學。1921年，他進入加州大學伯克萊校區的化學研究所，接受著名的化學熱力學家劉易斯（Giebert N. Lewis）的指導。在研究生時代，尤列是第一位利用光譜數據來計算熱力學特性的人。1923年，獲得博士學位。第二年，獲得美國—北歐基金會的資助，在哥本哈根的波耳物理研究所當研究員。

離開哥本哈根之後，尤列進入約翰霍布金斯大學擔任教職。雖然他在化學系，但他經常出席物理系教師與研究生每週舉辦的書報討論會，並且參加討論。當時，我（F. G. Brick wedde 作者）還是物理研究生，就是在這討論會上認識尤列。尤列在約翰霍布金斯大學時，他和陸阿克（Arther E. Ruark）共同著作一本古典教科書「原子，分子與量子」，是關於原子構造的第一本英文版詳盡教科書。我（作者，卜里韋得）即為著作者校對該書。

尤列的研究跨越物理與化學。1929年，他受聘為哥倫比亞大學化學系副教授，而從1933年到1940年，他是美國物理學會的刊物「化學物理期刊」的總編輯。當傳記刊物「美國科學家」請科學家互選著名科學家時，尤列當選為著名物理學家。1934年，亦即發現氘的三年後，尤列

獲得諾貝爾化學獎。

§ 2. 尋找以前

1913年，紐約大學的蘭姆（Arthur B. Lamb）與李（Richard Edwin Lee）報告純水密度的極精密測定。他們的測定靈敏到 $2 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ 。利用最佳淨化技術與溫度控制而細心製備的各種水樣品，其密度相差高達 $8 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ 。他們下結論說：「純水沒有獨一無二的密度」。

今天，我們知道水的同位素成分不同，而同位素成分不同的水樣品，其蒸氣壓也不同，使蒸餾工作變成分餾過程。蘭姆，李二氏的研究很有趣，因為這是顯示不同同位素的不同性質之第一份實驗報告，也是表明同位素值得承認的最早實驗證據。〔1913年，英國的蘇第（Frederick Soddy）與德國的法揚（Kasimir Fajans）分別指出同位素的存在。〕想一想，假如蘭姆與李利用蒸餾法來繼續逐步分餾水，把天然水分離成為分子量不同的各種成分，情況將會怎樣？

不到20年後，氘被發現時，同位素的研究相當風行。同位素的研究促進1930年以後的原子核物理學之迅速發展。這是尋找尚未被發現的同位素之時期，特別是輕元素（包括氫在內）的同位素。而尤列積極參加尋找工作。

卜里韋得(作者)記得, 1929 年他與尤列及希德伯蘭(Joel Hildebrand, 係加州大學伯克萊校區著名的化學教授)之間的談話。他們參加華府的科學研討會, 而在從會場回去旅館的計程車上交談的。當尤列詢問希德伯蘭, 伯克萊有什麼新發現時, 希德伯蘭答說, 吉奧克(William Giauaue)與約翰斯頓(Herrick Johnston)剛剛發現氧有原子量 16、17 與 18 的同位素, 其中原子量 18 的同位素比 17 還多。他們的論文不久將出現在「美國化學會會誌」上。然後, 希德伯蘭加上一句:「他們在最重要的元素發現了同位素。」尤列答說:「不, 除非這元素是氫。」這是氫被發現的兩年前之事。尤列不記得這件事, 但是卜里韋得記得。

當時, 大家都在尋找下列這類問題的答案: 同位素為什麼存在? 其數目, 相對豐度與質量(歛集率)由什麼來決定?

正如其他的人一樣, 尤列也繪製已知同位素的圖表, 以便尋找其間的關係。圖 1 表示尤列的圖表之一。當時中子尚未被

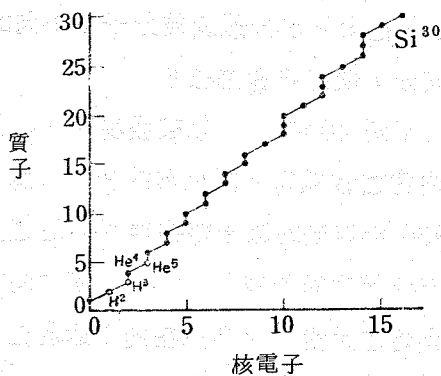


圖 1

發現——中子是 1932 年才被發現, 亦即發現氫的第二年。圖表是根據當時的理論繪製的, 這理論認為, 原子核由質子(圖表上的縱座標)與核電子(圖表上的橫座標)所組成, 質子數是核質量數, 而核電子數等於質子數減去該元素的原子序。在尤列的圖表中, 實心圓圈代表 1931 年以前已知存在的從 H¹ 到 Si³⁰ 之原子核。空心圓圈代表 1931 年以前未知的原子核。保持圖表上的圖樣而把折線延長下來到 H¹, 便使尤列想到 H², H³ 與 He⁵ 可能存在, 因為如欲保持整個圖樣的完整, 必定需要這些同位素。

尤列把這張圖表的副本掛在他的實驗室牆壁上。同位素 He⁵ 並不存在, 而折線沒有指出後來被發現的 He³ 的位置。現在這張圖表只有歷史上的意義, 但它是刺激尤列去尋找氫的重同位素之主要因素。

§ 3. 預言與證據

1931 年——發現氫的那一年——加州大學伯克萊校區的物理教授伯治(Raymond T. Birge)與黎克(Lick)天文台的天文物理教授孟哲(Donald H. Menzel)寫信給「物理回顧」期刊的編輯, 指出氧的同位素之相對豐度與當時使用的兩種原子量系統(物理系統與化學系統)之間的關係。物理系統的原子量由質譜儀來決定, 把同位素 O¹⁶ 的原子量定為 16。而在

化學系統中，原子量由整體技術來決定，自然界出現的氧同位素 O^{16} , O^{17} , O^{18} 之混合物，將其原子量定為 16。因此，一個同位素或元素的原子量在兩種標度上應該不一樣。原子量使用物理標度時，數目較大。

然而，1931 年，在實驗誤差範圍內，氫的原子量在兩種標度的數值相同。化學值是 1.00777 ± 0.00002 。加文狄希 (Caveudish) 研究所的阿斯頓 (Francis W. Aston) 所測定的質譜儀值是 1.00778 ± 0.00015 ，伯治與孟哲指出，這兩種原子量幾乎相同，因而可得以下結論：通常的氫是兩種同位素的混合物，其中 H^1 的濃度較高而重同位素的濃度較低。原子量在物理標度的數值並且較大，因為質譜儀方法只能顯示輕同位素的原子量。

對重同位素，他們給予符號 H^2 ，這個符號出現在文獻上，這可能是第一次。假定重氫的原子量等於 2，再根據物理標度的 H^1 之原子量與化學標度的氫同位素普通混合物之原子量，伯治與孟哲計算兩種同位素的相對豐度。所得的結果是， H^2 的豐度只有 H^1 的 1/4500。

收到 1931 年 7 月 1 日出版的「物理回顧」期刊之後一天內，頂多兩天內，尤列宣布一項研究工作計畫，以便決定氫的重同位素是否真正存在。

在哥倫比亞大學，尤列與摩非利用巴

耳末系 (Balmer Series) 譜線，採用光譜技術來鑑定氫與其同位素。原子光譜是利用伍德放電管 (Wood's electric discharge tube) 得到的。該放電管在所謂「黑色階段 (black Stage)」運作。黑色階段就是電流與壓力的一種組態，在此狀態下，最能激發氫的原子光譜而不大引發分子光譜。他們利用 21 呎光柵，在第二級中觀察光譜。彌散度是每毫米 $1.3 \text{ \AA}$ 。因此，預期的移位大約 1 毫米，如表中的數字所示。氫譜線在真空中的波長是根

表 1

Line	$\lambda(H^1)$ ($\text{\AA}$)	$\lambda(D)$ ($\text{\AA}$)	$\Delta\lambda(H^1-D)$	
			計算值 ($\text{\AA}$)	觀測值 ($\text{\AA}$)
α	6564.686	6562.899	1.787	1.79
β	4862.730	4861.407	1.323	1.33
γ	4341.723	4340.541	1.182	1.19
δ	4102.929	4101.812	1.117	1.12

據下列巴耳末系公式與「最佳」原子常數來計算的：

$$1/\lambda_H = R_H (1/2^2 - 1/n^2)$$

$$n = 3, 4, 5, \dots$$

$$R_H = (2\pi^2 e^4 / h^3 c) m_e m_H / (m_e + m_H)$$

氫與氘的巴耳末 α , β , γ 譜線分別相隔 $1.8 \text{ \AA}$, $1.3 \text{ \AA}$, $1.2 \text{ \AA}$ 。在底片產生照相密度相同的 H 與 D 譜線所需的時間，測定並比較這時間即可得到氘對氫的相對濃度。 H_β 與 H_γ 的曝光時間大約 1 秒。

利用鋼筒裝的氫，尤列與摩非發現在計算所得的 D_β , D_γ 及 D_α 的位置有非常

模糊的譜線。因為普通氫中的氘之濃度很低，所以這些譜線很模糊。但是，這些譜線可能是雜質導致的，也可能是比較強烈的氫原子巴耳末光譜所引起的光柵鬼線。

§ 4. 決定性證據

尤列決定不要冒昧地搶先趕去發表這項重要的發現。直到他獲得決定性證據，能夠證實「新」光譜線不是雜質導致，也不是鬼線，而真正重同位素發出的。只要增加伍德放電管內的氫中之氘之濃度，觀察氘巴耳末譜線的強度比氫巴耳末譜線為強，即可獲得這項證據。

增加氘濃度的各種方法，尤列經過仔細考慮之後，決定採取利用液態 H_2 與液態 HD 的不同蒸氣壓之蒸餾。他利用統計熱力學的方法，計算 H_2 的三重點 ($14^\circ K$) 之固態 H_2 與固態 HD 的蒸氣壓。在這溫度時， H_2 的液相與晶相達到平衡，其蒸氣壓相同。這項計算是根據德拜 (Debye) 的固體理論與固體的零點振動能 (沿用德拜的符號，其值等於 $9 R\theta/8$)。在 $14^\circ K$ 時，計算所得的蒸氣壓比值 $P(HD)/P(H_2)$ 等於 0.4，表示固態 H_2 與固態 HD 的蒸氣壓相差頗大。根據這一點，尤列預測，在 H_2 的沸點 $20.4^\circ K$ ，液態 H_2 與液態 HD 的蒸氣壓之差應該不小。

尤列到華府國家標準局去找卜里韋得，邀請他參加尋找氫的重同位素之工作，

希望把 5~6 呎液態氫蒸發到 2 cm^3 的液態殘留物，裝在玻璃燒杯中，由快車趕運哥倫比亞大學去作光譜驗定。在 1931 年時，美國只有兩個實驗室能夠供應 5~6 呎的液態氫，一個是華府的國家標準局，另外一個是加州大學伯克萊校區的吉奧克實驗室。卜里韋得欣然答應參加，並在標準局蒸餾液態氫，得到含有重同位素的樣品。

卜里韋得寄給尤列的第一號樣品，是在 $20^\circ K$ 與一大氣壓之下蒸發的，其中的重氫部分光譜線強度並沒有增強多少。這是令人覺得意外的。

第二號樣品在較低的溫度 ($14^\circ K$) 與 53 毫米汞柱高的壓力之下 (亦即 H_2 的三重點) 蒸發。在這種情況之下， H_2 與 HD 的蒸氣壓之相對差額應該比 $20^\circ K$ 時為大，而重氫濃縮的速率應該更快。

這些樣品顯示，氘的巴耳末譜線，其強度增加 6~7 倍。根據這件事實，可以得到結論：在氫光譜中，從此認為由氘所發出的譜線，確實證實是氘發出的。同時，決定性的發現是， D_α 譜線 (D 巴耳末譜線中最亮的) 的照相像有一部分裂開成為雙重線，正如巴耳末系光譜理論所預言。

從 H 與 D 巴耳末系譜線的相對強度之測定，尤列估計在普通氫中，每 4500 個輕氫原子中，有一個重氫原子。後來的測定顯示，幾近 6500 個 H^1 中有一個 H^2 。

§ 5. 錯誤的喜劇

現在可以明白，寄給尤列的第一號樣品爲什麼沒有顯示氘濃度的預期增加，而可能反而減少一些。從分離H與D的電解法能夠加以說明。這種方法是國家標準局的化學部主任華旭邦 (Edward W. Washburn) 提議的，並且由華旭邦與尤列做實驗予以證實。

當尤列考慮氘的各種濃縮方法時，他包括電解法，而與喇莫 (Victor Lamer) 討論。喇莫是尤列在哥倫比亞大學的同事，也是電化學的世界權威。因爲喇莫對分離氘同位素的電解法之成功性深感失望，所以尤列放棄電解法而採用蒸餾法。喇莫認爲，在室溫的情況，在電池電極的同位素，其平衡濃度之差可能很小，因此，同位素的分離可能效果不佳。

華旭邦卻認爲情況不是如此。他指出，氘同位素的原子量，其相對差數很大，比其他任何元素的同位素都大得很多。因此，華旭邦認爲氘的同位素，其作用情形可能與其他元素的同位素不同。

經驗主義者華旭邦是對的，氘的同位素可以用電解法來輕易予以分離，但是，這件事實是氘被發現以後才發覺的。

卜里韋得爲尤列液化並且蒸餾的氘，是利用電解法產生的。尙未製備第一號樣品給尤列之前，電解裝置完全拆除，清洗，裝上新鮮的氫氧化鈉溶液。因爲氘集中

在裝置內的電解質，要放電的第一批氣態氘的氘不夠。所放出的氘中之氘濃度大約等於電解質中的氘濃度之 $1/6$ ，亦即等於普通氘中的氘濃度之 $1/6$ 。氘含量不夠的液態氘，其蒸餾增加D對H的濃度，而在第一號樣品中恢復普通氘的原來氘濃度。

當電解在進行時，必須加水來補充所消耗的水。電解質中的氘濃度增加到某一數值時，離開裝置的氘之速率與所加之水裏的氘進入裝置的速率達到平衡。因此，電解裝置使用一段時間之後，就保持動平衡，所以後來裝置放出來當第二號與第三號樣品而寄給尤列的氘，大致上保持正常的氘濃度。5～6呎的這種液態氘被蒸發到 2cm^3 之後，殘留物中的氘濃度大約增加六倍。

§ 6. 結果的報告

尤列發現氘以後，要報告其所獲結果時，他面臨非常現實的問題。這是第二次世界大戰以前，整個學術研究界的共同情形。尤列在哥倫比亞大學的研究，摩菲與卜里韋得在國家標準局的研究（當時卜里韋得是該局低溫實驗室主任），都沒有受到政府的任何資助。據說，當時的研究工作都是利用自製儀器來做的。美國政府資助研究工作的政策，起始於第二次世界大戰——遠在後來的事。

第二次世界大戰以前，要尋覓旅費去

參加科學會議是一件難事。尤列打電話告訴卜里韋得說，他可能湊不出旅費去杜雷因（Tulane）大學參加1931年12月舉行的美國物理學會年會。本來尤列打算在該年會宣讀論文，報告氘的發現。尤列請求卜里韋得設法獲得旅費，代表他去宣讀論文。爲了這件事，卜里韋得必須去見國家標準局研究測試部副主任布立格茲（Lyman J. Briggs）。布立格茲是穎悟力強而且顧慮週到的物理學家，後來升任國家標準局局長。他一聽到要發表氘的發現，就替卜里韋得準備旅費。同時，哥倫比亞大學的傑出物理學家戴維斯（Bergen Davis）聽到尤列的困境，便去見哥倫比亞大學校長巴特勒（Nicholas Murray Butler），要求提供旅費給尤列，因而尤列得以成行。卜里韋得與尤列一起參加美國物理學會年會，由尤列宣讀論文，一共費時10分鐘。在後來的幾個月內，他們又在「物理回顧」期刊上發表更詳細的專文。

英國化學家蘇第是1921年諾貝爾化學獎得主，他發現同位素，但他不願意接受氘是氫的同位素之觀念。蘇第研究天然放射性元素的同位素，其原子量很大而同位素的相對質量差很小，這些同位素的化學性質之差異，觀察不出來，又不能運用化學方法來分離。當蘇第創造同位素這個新字時，他對同位素的定義是，不能運用化學方法分離的一個元素之同位素。1932

年中子被發現以前，這種定義爲大眾所接受。

中子的發現之後，同位素的定義是，核內質子數相同而中子數不同的原子。然而，蘇第固執地堅持以不能運用化學方法來分離當作判斷同位素的依據，而不肯承認氘是氫的同位素。對蘇第而言，氘是原子量不同的一種氫，而不是氫的同位素。

§ 7. 幸運的錯誤

氘被發現四年以後，阿斯頓發表專文指出，從前他所報告， H^1 的原子量在物理標度上是1.00778，這個數值是錯誤的。（伯治與孟哲卻在1931年的信中用過這數據。）阿斯頓所修正的物理標度數值是1.00813，相當於化學標度值1.0078，與當時採用的最新數據——氫的化學標度原子量爲1.00777，相當一致。既然如此，氫的重同位素根本沒有必要。因此，伯治與孟哲的結論被認爲無效。誠然，根據阿斯頓的修正值，伯治與孟哲可能不得不獲得下列結論：氫有較輕，而不是較重的同位素。

伯治與孟哲預言氫有重同位素，這是根據氫的兩個不正確原子量值，亦即，阿斯頓的質譜儀值與化學值。我們不得不下結論：測定原子量的實驗誤差，超出兩種標度的原子量之差。

尤列計畫做實驗時，他不知道這件事

。直到 1935 年，尤列在校對諾貝爾獎講詞時，阿斯頓才宣布修正值。尤列在印好的諾貝爾獎講詞後，補充下列一段。

補 遺

這篇講詞寫完以後，阿斯頓把氘的質譜儀原子量由 1.0778 修正為 1.0081。根據氘的這個質量，伯治與孟哲的論據變成無效。然而，我寧願保留講詞中提到這個論據的那一段，雖然現在他們的論據顯然不正確，但是他們的預言對氘的發現很重要。假如沒有他們的預言，我們可能不會去尋找，而氘的發現可能會延誤一段時間。

不用說，尤列與他的同事非常高興曾經發生這種錯誤。阿斯頓說，他不明白尤列的寓意何在。尤列不可能鼓勵人家故意去犯錯。他可能以為唯一要做的是，繼續研究下去。

§ 8. 發現的衝擊

據說，諾貝爾物理獎與化學獎是要頒發給那些使科學研究與科學思想發生重大變化的實驗或理論研究成果。尤列在紐奧爾良花了十分鐘宣讀論文，發表氘的發現以後不到三年，他就當選 1934 年的化學獎得主。這項不尋常的及早頒獎與後來在氘方面的蓬勃研究有關係。氘被發現以後兩年內，關於氘或其化合物的研究所發表

的論文，超過 100 篇，而第三年（1934）再增加 100 篇以上。

把氘當追蹤劑使用，即可追蹤含有氘的化學反應之過程。在研究複雜的生理過程與醫藥化學時（例如脂肪組織的損壞與膽固醇的新陳代謝），這種應用特別有效。

此外，重氘的發現為原子核撞擊實驗提供新的發射體——氘核。氘核顯然能夠有效引起許多輕原子核發生蛻變。氘核包括一個質子與一個中子，是最簡單的複核，其結構與其質子中子間的交互作用之研究，是原子核物理學的基本而重要的一環。

在回顧尤列尋找氘的過程時，使我們聯想到華府國家科學院大廈正面的希臘文碑銘（摘自亞里斯多德言錄）：「真理的尋求，一方面很困難，另外一方面很容易，因為沒有人完全了解它，也沒有人完全忽視它。但是每一個人在我們的自然知識上添加一點點，而集合所有的事實，即能形成偉大的成果。」

（取材自 PHYSICS TODAY/SEPTEMBER 1982）