

基于密里根油滴实验的基本电荷量测定和布朗运动研究

Zric 物理学系

摘要：本实验基于密里根油滴法测量基本电荷量并通过定量研究油滴布朗运动测量玻尔兹曼常数。使用动态法测量电荷量，采用多种方法分析数据并分析精度，得到最优基本电荷量 $e = (1.586 \pm 0.003) \times 10^{-19} C$ ，与标准值相对误差 1.0%。定量测量了平衡状态下不同大小油滴的布朗运动，得到玻尔兹曼常数 $k_B = (1.40 \pm 0.02) \times 10^{-23} J/K$ ，与标准值相对误差 1.4%，并分析了油滴蒸发对实验结果的影响以及通过分段减小时间间隔修正该影响。

一、引言

电荷不连续性的发现和电子电量的精确测定推进了人们对微观结构的认识，密里根实验通过观测电场中带电油滴的运动，证实了电荷的量子化特性并测定了基本电荷的数值，为量子理论奠定了基础。^[1] 随着测量精度的提高可以用更加先进的仪器进行油滴运动的观察以及数据分析，使得密里根油滴实验的研究方法不断丰富。^[2]

在空气分子热运动导致的不断碰撞下，油滴会做随机游走运动，称为布朗运动。布朗颗粒扩散的快慢取决于两种机制的竞争：首先由能均分定理，在高频率碰撞下，布朗颗粒也具有与溶液分子相同的平均动能。其次在运动过程中，微粒受到粘滞力的影响，其大小取决于斯托克斯公式，可以通过对油滴布朗运动的定量测量得到粒子的扩散系数 D ，进而估算玻尔兹曼常数 k_B 。^[3]

二、实验原理

油滴半径 r ，无外场下匀速运动时，重力与粘滞阻力平衡得到：

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_1 - \rho_2)g = 6\pi\eta r v \quad (1)$$

$$\Rightarrow r = \left[\frac{9\eta v}{2g(\rho_1 - \rho_2)} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{9\eta s}{2gt_f(\rho_1 - \rho_2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

平衡法计算电荷量的公式为：

$$q = 9\sqrt{2}\pi d \left[\frac{(\eta s)^3}{(\rho_1 - \rho_2)g} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{U_1} \left(\frac{1}{t_f} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{1}{1 + \frac{b}{pr}} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

动态法计算电荷量的公式为：

$$q = 9\sqrt{2}\pi d \left[\frac{(\eta s)^3}{(\rho_1 - \rho_2)g} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{U_2} \left(\frac{1}{t_f} + \frac{1}{t_r} \right) \left(\frac{1}{t_f} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{1 + \frac{b}{pr}} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (4)$$

其中， t_r 为上升时间， U_2 为提升电压，其余参数与平衡法公式中相同。公式 (3)(4) 中的仪器参数取值及量纲如下表所示：

Table 1 仪器参数值/量纲

参数含义	符号	数值	单位	参数含义	符号	数值	单位
油滴下落距离	s	1.0	mm	油密度	ρ_1	0.981×10^3	kg/m ³
油滴下落时间	t_f	待测	s	空气密度	ρ_2	0.0012928×10^3	kg/m ³
油滴上升时间	t_r	待测	s	重力加速度	g	9.7913	m/s ²
极板间距	d	5	mm	运动修正系数	b	0.008	N/m
粘滞系数	η	1.83×10^{-5}	Pa·s	大气压强	p	1.01325×10^5	Pa
平衡电压	U_1	待测	V	提升电压	U_2	待测	V

布朗运动扩散系数由 Stokes-Einstein 关系式给出^[4]：

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (5)$$

其中， D ，扩散系数； k_B ，玻尔兹曼常数； T ，温度； r ，油滴半径。在实际使用该关系时还需要引入粘滞系数修正：

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \left(1 + \frac{b}{pr} \right) \quad (6)$$

在演化时间 t 远大于弛豫时间 τ 的条件下，利用朗之万方程，得到单个布朗粒子相对于起始点的平均平方总位移 (Mean Square Displacement)MSD 为：

$$\text{MSD} = \langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (7)$$

三、实验装置及过程

3.1 实验装置

实验装置采用 ZKY-PQB0501 数字型密里根油滴实验装置，主要由电源、油滴发生器、光学显微镜、CCD 相机、数据采集系统等组成，如示意图所示：

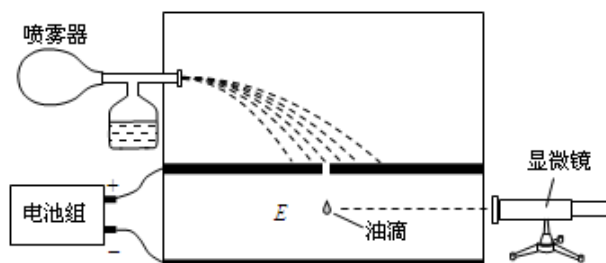


Figure 1 实验装置示意图 [5]

通过喷雾器向极板间喷入油滴，油滴会因和空气摩擦而带上一定量的电荷，可以通过调节两个平行极板间的电压实现对油滴运动的控制。

实验前需要先调节极板平行，否则观察到的画面中油滴可能因电场不完全竖直会出现水平定向的平移运动，影响实验结果。具体调节方法为：转动极板底座上的几个平衡旋钮，保证上下极板水平，加上电场后观察油滴的运动情况，观察到油滴不出现水平移动，说明极板平行。

3.2 实验过程

1、电荷量测量

电荷量测量有平衡法和动态法两种方法。平衡法是通过调节电场使油滴悬浮在电场中，平衡时油滴的重力和电场力相等，利用公式 (3) 计算电荷量。但由于布朗运动的影响，难以判断油滴是否处于平衡状态，测量精度较低。 [5]

本实验使用动态法测量电荷大小。选取视野中运动速度合适的带电油滴，在调节电压至油滴大致悬浮后，将该电压加倍，此时油滴会匀速上升。通过多次测量上升（双倍电压）与下降（不加电压）时的速度计算时间 t_f, t_r 并分别取平均，代入公式 (4) 得到电荷电量。

测量多个油滴的电荷量，得到约 20 个电荷量数据，再根据数据的分布情况进行分析得到基本电荷量 e 。

2、布朗运动测量

本实验先选取合适半径和带电量的油滴，调节电压使油滴受力平衡悬浮，再每隔 1s 的时间间隔对观测区拍一次照片的方式记录长时间内 (20-30 分钟) 单个油滴的运动轨迹，再使用图像分析和数据处理软件提取油滴在二维平面内水平和竖直方向上相对于初始点的位移 x, y ，利用公式 (7) 计算出油滴的扩散系数 D ，代入公式 (6) 定量测量玻尔兹曼常数 k_B 。

同时，因为观察时间较长，需要考虑液滴的蒸发引起的半径变小，在实验前后需要分别测量油滴的半径 r_0, r_f ，方法是使油滴自由匀速下落一段距离，测量匀速下落的时间 t_f ，然后根据公式 (2) 计算出油滴的半径。

四、实验结果和分析

4.1 基本电荷量测量

对于测量到的电荷值，按照升序排列并绘制散点图，横轴为序数，纵轴为电量，如下图所示：

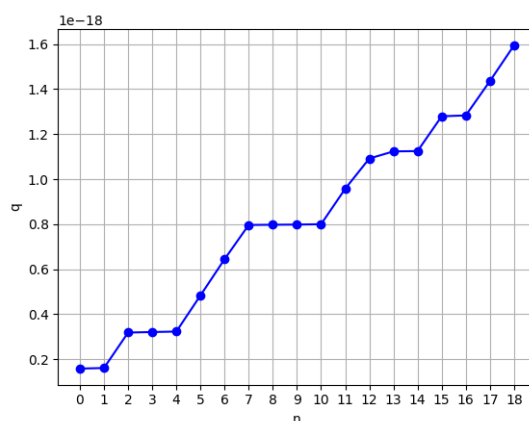


Figure 2 油滴带电量散点图

可以看到，电量呈现为阶梯状分布：具体表现为有多个电量相近的平台，以及相邻平台中间连线的斜率相近，不妨据此假设电荷是量子化的。

实验中观察到的最小电量为 $1.588 \times 10^{-19} C$ ，假设这个电量接近一个未知的单位元电荷的大小 e ，且不存在比这个电量更小的电荷。然后根据不同电量的差值，对测量到的电量进行分组，认为相差电量小于 0.5×10^{-19} 的电量对应相同电荷数，通过与最小电荷量做比值并取最近整数值得到 n ，假设每组分别带有 ne 的电荷。

(1) 最小化 MSE

定义方差 MSE 作为损失函数，优化 e ，使得 MSE 最小：

$$\text{MSE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (q_i - ne)^2 \quad (8)$$

MSE 是关于 e 的二次函数，仅有一个最小值点，将改点对应 e 作为最优解：

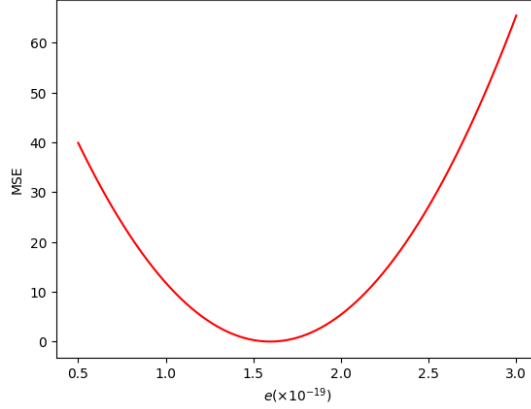


Figure 3 MSE-e 关系图

最小的 $\text{MSE} = 4.66 \times 10^{-41} C^2$ ，对应的 $e = 1.586 \times 10^{-19} C$ ，与标准值 $1.602 \times 10^{-19} C$ 相对误差 1.0%。

不确定度分析：利用二次曲线在极小值处一定范围的展宽估计不确定度，当 MSE 偏离最小值 $0.233 \times 10^{-41} C^2 \approx 5\% \text{MSE}$ ，得到 $e = (1.586 \pm 0.003) \times 10^{-19} C$ ，可见此种拟合精度较高。

(2) 线性拟合 (最小二乘法)

相比于最小化 MSE，线性拟合方法使用了 $y = kx + b$ 中的 k, b 2 个待定参数，而最小化 MSE 方法只使用了一个待定参数 e 。采用同样的分组策略，但对于同组的电量，取其平均值作为该组电荷数对应的电量，再对数据 (q, n) 进行线性拟合，结果如下：

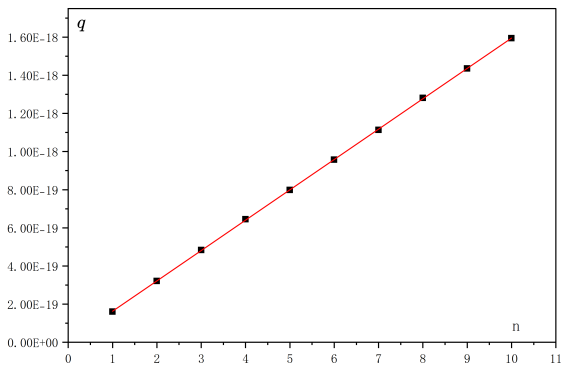


Figure 4 线性拟合图

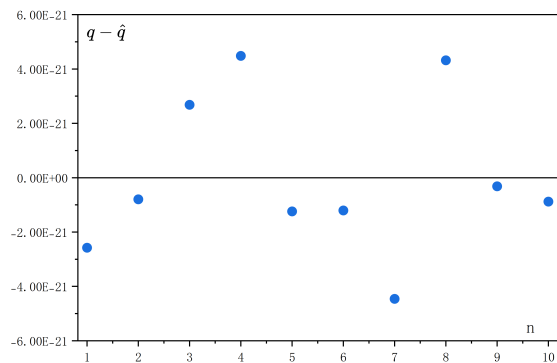


Figure 5 拟合残差图

拟合斜率 k 即电荷量 e , $e = (1.561 \pm 0.003) \times 10^{-19} C$, 与标准值 $1.602 \times 10^{-19} C$ 相对误差 2.6%。直线截距 $b = (3.54 \pm 2.11) \times 10^{-21} C$, $R^2 = 0.998$, 拟合优度非常好。

误差分析: 直线截距 $b = (3.54 \pm 2.11) \times 10^{-21} C$ 约为基本电荷量的 0.02%, 基本可以忽略, 认为电荷量没有零点漂移。同时电荷量相对误差 2.6%, 可以认为线性拟合方法的精度较高, 但因为引入了两个待定参数, 可能会导致拟合结果不如最小化 MSE 方法。

(3) 快速傅里叶变换 (FFT)

考虑在以电量为横坐标的谱图中, 分布是离散的 δ 特征函数峰, 位于近似等间距的电量处。由此可以考虑对电量进行类似频域-时域的傅里叶变换, 得到其特征谱图并求得最佳单位电量 e 。

定义变换:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt = F(\omega) \quad (9)$$

以测量电荷量为时域上的时间点构造冲激信号, 即在每个测量电荷量处取值为 1, 其余处取值为 0, 得到时域信号 $f(t)$, 然后对其进行傅里叶变换, 得到频域信号 $F(\omega)$, 根据峰的分布确定最可几频率。

实际计算过程中, 因为只存在正频率, 故对频谱截断为正频率部分。又考虑到电荷量的取值范围有限, 进行 FFT 时截取时域窗 $1 \times 10^{-19} \sim 2 \times 10^{-18} C$ 进行频率分析, 而不考虑时域窗以外的部分, 因为窗以外的电荷分布是未知的, 为保证计算精度, FFT 时窗的大小应贴近实际电荷量的分布范围。

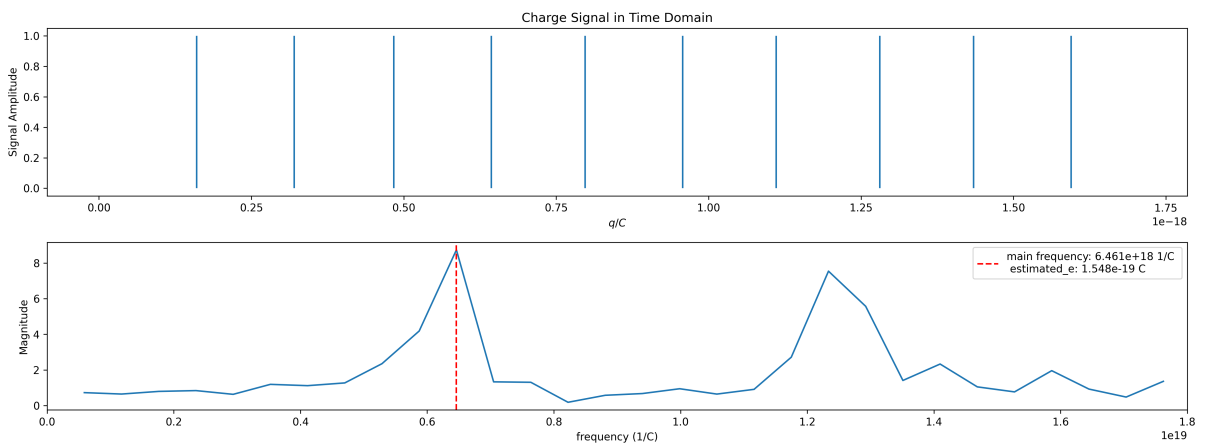


Figure 6 傅里叶变换谱图

FFT 求得的谱图中, 选取幅值最大的特征峰对应频率为主频, 求倒数得基本电荷

量 $e = 1.548 \times 10^{-19}C$ ，与标准值 $1.602 \times 10^{-19}C$ 相对误差 3.4%。

不确定度分析：将频谱图主峰在主峰值 95% 范围的展宽作为不确定度，得到 $e = (1.548 \pm 0.005) \times 10^{-19}C$ 。FFT 拟合精度低于前两种方法，这是因为 FFT 方法引入了窗函数，而窗函数的长度取决于采样信号的长度，这里由于数据量过小，降低了拟合精度。

4.2 布朗运动测量

在室温 $T = 298.5K$ 下观察了 2 个不同半径和带电量的油滴，每个油滴观察了 20-30 分钟。对每个油滴的运动轨迹进行分析，得到其在水平和竖直方向上的平均位移 x, y ，和平均平方总位移 MSD。第一幅图为油滴在观察时间内的布朗运动轨迹，第二幅图实线为实验油滴的 MSD 和时间的关系，虚直线为初始一段时间内 MSD 和 t 的线性拟合，第三幅图为油滴 x, y 在观察时间内的位移绝对值的均值的变化。

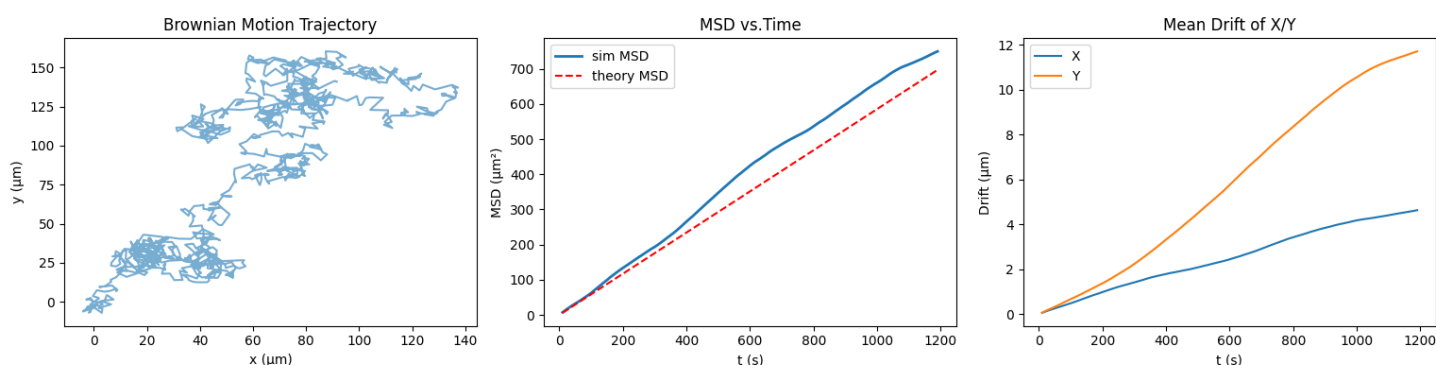


Figure 7 1 号油滴布朗运动测量结果

实验前测量油滴下落时间 $t_f = 21.35 \pm 0.10s$ ，代入公式 (2) 计算得到油滴半径 $r = 0.634 \pm 0.015 \mu m$ ，使用数据分析软件对 MSD 拟合计算得到 $D = 3.26 \times 10^{-11} m^2/s$ ，代入公式 (6) 计算得到玻尔兹曼常数 $k_B = (1.31 \pm 0.03) \times 10^{-23} J/K$ ，与标准值 $1.38 \times 10^{-23} J/K$ 相对误差 5.1%。

实验后测量下落时间 $t_f = 22.84 \pm 0.08s$ ，得到油滴半径 $r = 0.615 \pm 0.011 \mu m$ ，可见长时间测量过程油滴存在蒸发现象，油滴半径减小。

误差分析：从第 2 张图可以看出初始一段时间内 MSD 和时间的线性拟合效果很好，随着时间的增加，MSD 和时间的关系逐渐偏离向上线性关系，说明油滴的扩散系数 D 在逐渐增大，主要由于油滴蒸发导致质量变小。

从第 1 张图可以看出，油滴在 y 方向布朗运动的范围要大于 x 方向，从第 3 张图可

以看出，油滴在观察时间内的 x 方向位移绝对值均值均小于 y 方向位移绝对值均值，这说明油滴在竖直方向上的受力未达到平衡，导致油滴在 y 方向上具有更大的位移。这一方面是由于油滴蒸发引起重力与电场力不再平衡，另一方面是由于开始调节油滴平衡时具有一定的误差，电场力并未完全平衡重力，但由于油滴的定向运动不明显而无法判断。[6]

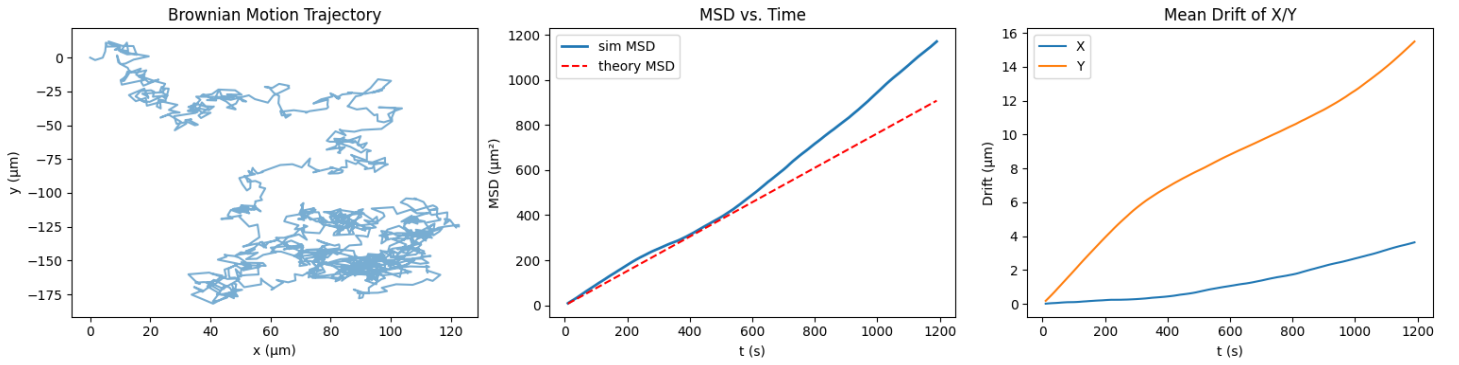


Figure 8 2号油滴布朗运动测量结果

实验前测量油滴下落时间 $t_f = 34.40 \pm 0.11\text{s}$ ，代入公式 (2) 计算得到油滴半径 $r = 0.499 \pm 0.009\mu\text{m}$ ，使用数据分析软件对 MSD 拟合计算得到 $D = 4.36 \times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$ ，代入公式 (6) 计算得到玻尔兹曼常数 $k_B = (1.40 \pm 0.02) \times 10^{-23}\text{J/K}$ ，与标准值 $1.38 \times 10^{-23}\text{J/K}$ 相对误差 1.4%。

实验后测量下落时间 $t_f = 36.06 \pm 0.10\text{s}$ ，得到油滴半径 $r = 0.487 \pm 0.007\mu\text{m}$ ，相比于 1 号油滴，2 号油滴的半径更小，布朗运动更剧烈，对 k_B 的测量精度更高。

修正：为减小油滴蒸发带来的误差，可以减小时间间隔截断数据，单独分析每一小段时间内的 MSD，得到每一小段时间内的扩散系数 D ，然后对算得的玻尔兹曼常数取平均，得到最终结果。这是基于布朗运动不依赖于之前的运动状态，且在短时间内油滴蒸发可以忽略。采用此方法重新处理了 1 号油滴的数据，将数据等分为 2 段，计算得到 $D_1 = 3.24 \times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$ ， $D_2 = 3.31 \times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$ ，分别用初始和结束的油滴半径代入公式 (6) 计算得到玻尔兹曼常数 $k_1 = \times 10^{-23}\text{J/K}$ ， $k_2 = 1.31 \times 10^{-23}\text{J/K}$ ，对其取平均得到 $k_B = (1.32 \pm 0.02) \times 10^{-23}\text{J/K}$ ，与标准值 $1.38 \times 10^{-23}\text{J/K}$ 相对误差 4.3%，精度升高。

可以预见的是，如果继续减小时间间隔，对玻尔兹曼常数的测量精度理论上会继续提高，但同时由于采样时间减少导致布朗运动的范围减小，不确定因素带来的误差影响会加大，因此精度不会继续提高，而是有一个最优范围。

五、 结论

本实验基于密立根油滴法测量基本电荷量，使用动态法测量电荷量，再用 MSE，线性拟合，快速傅里叶变换 3 种方法分析数据，得到最优基本电荷量 $e = 1.586 \times 10^{-19}C$ ，与标准值 $1.602 \times 10^{-19}C$ 相对误差 1.0%，并分析了三种方法的拟合精度，认为最小化 MSE 方法精度最高，线性拟合方法精度较高但引入了一个待定参数，FFT 方法由于样本数据过少精度最低。

此外，还利用油滴在受力平衡下做布朗运动的特点，测量了 2 个不同半径油滴，1 号油滴扩散系数 $D = 3.26 \times 10^{-11}m^2/s$ ，半径 $r \approx 0.63\mu m$ ，测得玻尔兹曼常数 $k_B = (1.31 \pm 0.03) \times 10^{-23}J/K$ ，与标准值 $1.38 \times 10^{-23}J/K$ 相对误差 5.1%。2 号油滴 $D = 4.36 \times 10^{-11}m^2/s$ ，半径 $r \approx 0.49\mu m$ ，测得玻尔兹曼常数 $k_B = (1.40 \pm 0.02) \times 10^{-23}J/K$ ，与标准值 $1.38 \times 10^{-23}J/K$ 相对误差 1.4%。说明油滴半径越小，布朗运动越剧烈，测量精度越高。并分析了油滴蒸发对实验结果的影响以及误差来源，验证了通过减小时间间隔截断数据，单独分析每一小段时间内的 MSD 的方法可以减小油滴蒸发带来的影响。

六、 参考文献

- [1] 郑雪丽, 李巧梅, 杨骏骏, 丛杨, and 雷迪. 多种方法结合处理密立根油滴实验数据. 物理与工程, 29(S1):119, 2019.
- [2] 董键. 密立根油滴实验再认识. 大学物理, 40(02):36–41+62, 2021.
- [3] 关舒月, 张明, 张师平, and 吴平. 密立根油滴实验中的布朗运动. 大学物理, 38(06):48–54+59, 2019.
- [4] 林宗涵. 热力学与统计物理. 高等教育出版社, 北京, 2006.
- [5] 秦先明. 大学物理实验. 高等教育出版社, 北京, 2016.
- [6] 陈学文, 张家伟, 方旺, 向思璇, 谢腾辉, and 张欣笛. 密立根油滴实验的理论分析和测量结果讨论. 实验技术与管理, 37(07):150–153, 2020.