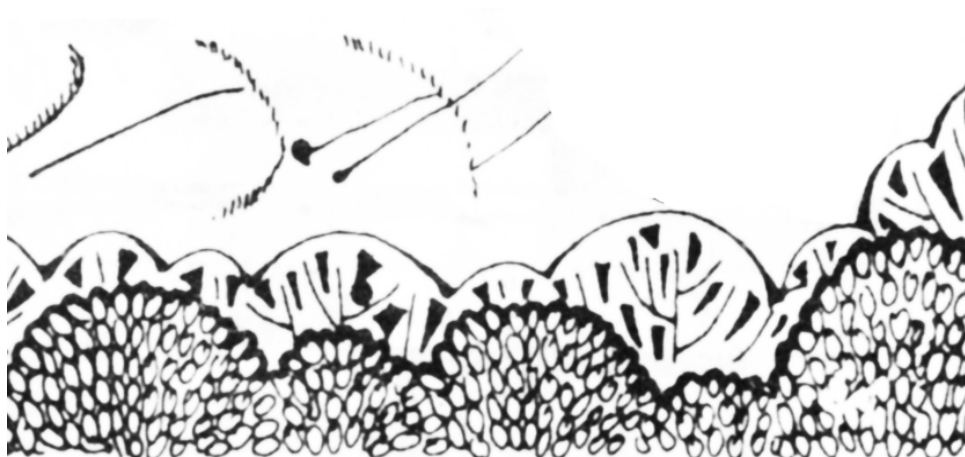


20 世纪 化学发展与演变 (一)

文强 编著



目 录

新物理学促使化学发展	1
早期量子论的诞生	2
原子结构模型的演进	10
波粒二象性	24
原子结构的量子力学描述	30
化学键的电子理论	36
放射化学和核化学	40
放射化学的开端	40
同位素问题	43
核蜕变	45
人工放射性	51
中子引起人工放射	55
核裂变的发现	58
铀的链式反应和原子能的开发	60
超铀元素	62
超重核稳定岛及其攻坚战	70
中国放射化学和核化学	76
放射化学和核化学发展趋势	83
核反应化学的领域	92
结构化学	95
晶体结构分析的历史发展	95
晶体结构分析与生物大分子	105
元素和化合物的结构化学	107
晶体缺陷与表面的结构化学	108
蛋白质工程进展	109
中国结构化学	110

结构化学发展趋势	112
量子化学	113
量子化学发展的历史	114
价键法和分子轨道法	115
氢分子和氢原子的量子化学计算	118
分子轨道对称守恒原理和前线轨道理论	127
量子化学计算方法的演进	130
量子化学基础理论研究现状及发展趋势	133
中国量子化学	137
化学热力学	141
能斯特和热力学第三定律	142
昂萨格和他的倒易关系	146
普里高津和他的耗散结构理论	149

新物理学促使化学发展

化学，在 19 世纪大发展的基础上，在 20 世纪继续有所前进，有所扩展。然而，20 世纪的化学发展，绝不只是对 19 世纪的化学成就做出一些增补或是填充部分空白，而是发生了一系列革命性的变化。这首先是由世纪之交物理学三大发现开始的，X 射线、放射性和电子的发现，揭开了一个客观存在的、但我们一直没有觉察到的崭新世界——“微观世界”。这个崭新世界的揭露是非常可喜的现象，因为人类认识自然的本领有了新的跃进，从“宏观世界”进入到“微观世界”。但是微观世界的自然规律有别于宏观世界，牛顿力学的体系显然不能适用了，这就要求人们在观念上作出革新。这就是通常所说的发生在 20 世纪之初的物理学革命。1900 年由普朗克 (MaxKarlErnstLudwig, 1858—1947) 提出的量子论，1905 年由爱因斯坦 (AlbertEin-stein, 1879—1955) 提出的狭义相对论，吹响了 20 世纪物理学革命进军的号角。从此，不仅在物理学中引起一系列的变革，并且还带动了其他学科，特别是化学的革命发展。物理学革命的一系列成果，如量子论、相对论、光电效应、波粒二象性、量子力学、测不准原理等构成的新物理学，促使化学面貌一新，登上了一个崭新的台阶。化学研究的对象，也发生了天翻地覆的变化。恩格斯说：“在 19 世纪，对于化学家是原子的世纪。”道尔顿的原子论和门捷列夫周期表等伟大成果，皆出自化学家之手，而分子

运动论的业绩则属于物理学家们。因此,对于物理来说,可称为分子的世纪。但是到了 20 世纪,情况发生了逆转。原子物理学都是物理学家们的业绩,而化学家则工作于分子的领域。因此,可以说,在 20 世纪,对于物理来说是原子的世纪,而对于化学来说是分子的世纪。但是,分子是由原子组成的,原子并非莫破质点而是有结构的。化学工作在新物理学的基础上,因而面貌一新,并在知识层次上登上一个新的台阶。这就解释了编写 20 世纪化学史为什么要从物理学革命写起。因为不这么做,就不能把化学在 20 世纪的发展变化写清楚。这是兄弟学科之间交流和借鉴的问题,而非学科的隶属问题,也不能认为化学于 19 世纪在原子学科上带了头,就可以老子天下第一。

早期量子论的诞生

从整个发展过程来看,通常把普朗克在 1900 年提出的“量子论”做为 20 世纪物理学革命的开端。但是正像科学史上许多带有划时代的重要事件一样,在一开始的时候,它的提出者有可能认识不到它的份量和深远意义。这就无怪乎普朗克在 30 多年以后还把他当年的贡献称为“孤注一掷的行动”。

“一言以蔽之,我所做的事情可以简单地叫做孤注一掷的行动。我生性平和,不愿进行任何吉凶未卜的冒险。然而……一个理论上的解释……必需……以任何代价非把它找出不可,不管代价多么高……我认为,那两条(热力学)定律必须在任何情况下都保持成立。至于别的一些,我就准备牺牲我以前对物理定律所抱的任何

一个信念……”以上是 1931 年 10 月 7 日普朗克给罗伯特·威廉·伍德 (Robert William Wood) 的信。

什么事情使“生性平和”的普朗克,不惜付出“代价”和“牺牲”,甘愿从事“孤注一掷”的冒险呢?这就是发生在 20 世纪初的“紫外灾难”。

(一)“紫外灾难”和量子论的提出

“紫外灾难”是从研究物体的热辐射而来的。完全辐射体即理想黑体可以吸收投射在它上面的电磁波;同样,黑体辐射所发出的电磁波也是强度最大和波长最完全的。对于这个现象的研究可以追溯到较早的时期,而且人们在生活中对于这个现象并不是没有感受的。我们略去一些历史上的细节,直到 19 世纪最后几年,由于实验方法的改进,人们得出以下几点结论:

(1)黑体辐射发出具有多种波长的电磁波(波长越短,能量越大),这个现象说明黑体辐射发出的能量存在着从小到大的分布,它仅与温度有关而与黑体是什么无关。

(2)如果把能量分布与波长(或频率)的关系作图表示出来,得到的是一条波长很长和波长很短的方向都趋于零的曲线,曲线有个高峰(即极大值),表明在那个波长辐射出的能量最多,即能量分布最大。

(3)温度越高,曲线上的高峰向波长短的方向移动。这就是维恩(Wilhelm Wien, 1864—1928)位移定律,这个定律可以表述为:波长的极大值和绝对温度的乘积为一常数,或频率的极大值和绝对温度成正比。

维恩在 1893 年利用麦克斯韦和玻尔兹曼的统计思想,从理论上推导出黑体辐射能量分布的公式,在波长较短的范围内与实验结果吻合得较好,随着波长的增加,

其理论推导的结果与实验的偏差越来越大。这表明从经典物理学推导出的结论并不能圆满地解释黑体辐射能量分布的事实。

瑞利利用古典物理学的原理，做了另一种尝试，在金斯 (James Hopwood Jeans, 1877—1946) 的修正下，得出了另外的数学表达式，这个表达式最初发表于 1900 年。和维恩做出的结果相反，这个数学表

达式在波长较长的范围内与实验结果吻合得较好，而随着波长的变短，辐射能趋于无限大。这是不可想象的，同时也是与事实不符的。波长变短意味着从可见光的波段向紫外方面移动，因此它被称为“紫外灾难”。

无论是维恩还是瑞利和金斯，他们的失败都意味着古典物理学在解释黑体辐射的能量分布问题上的无能为力。这就是普朗克在 1900 年前后所面对的形势和矛盾。要想圆满地解释这些，必须抛开古典物理学的一些传统观念，开辟一条新的道路。这里所说的古典物理学，不仅指牛顿力学，还包括在 19 世纪得到惊人发展的热力学、统计物理学以及电磁学。

为了解决这方面的矛盾，普朗克从 1894 年以来就“奋斗了六年”。纯粹是出于数学推导上的需要，他不得不引进“能量元”的概念，这样，他得到的结果是：在波长较长的范围内和瑞利—金斯公式相吻合，在波长较短的范围内和维恩公式吻合得较好。他在 1900 年 10 月 19 日在德国物理学会上报告了他所得到的公式，虽然得到与会者们的普遍承认，但他还不能说明他所做的数学处理的物理意义。直到同年 12 月 14 日，他在柏林物理学会上的演讲中说：

“我们采取这种看法——并且这是整个计算中最重

要的一点——认为 (一个振子的能量) E 是由一些为数完全确定的、有限而又相等的部分组成的, 而对于这个有限而又相等的部分, 我们应用了自然常数 $h=6.55 \times 10^{-27}$ 尔格·秒。”

这就是普朗克最早表述的关于“能量元”的观点。 h 被称为普朗克常数, 其现代值是:

$$6.625 \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒}$$

$$\text{或 } 6.625 \times 10^{-34} \text{ 焦耳} \cdot \text{秒}$$

它是现代物理学中的重要物理常数。普朗克的“能量元”的数学表达式为: $\varepsilon = h \cdot \nu$

式中: ε 表示辐射能;

ν 表示辐射能的频率。

即辐射能与其频率成正比, 其比例系数是普朗克常数。这个“能量元”即后来的能量子或量子 (quantum, 其复数为 quanta)。那么, 普朗克为摆脱“紫外灾难”, 更好地说明实验事实而付出的“代价”和“牺牲”究竟是什么呢?

原来普朗克并不相信原子的存在, 因而对建筑在这个基础上的玻尔兹曼的热力学第二定律的统计观点持否定态度; 现在为了推导他的数学表达式, 他不得不采用一向为他所厌恶的玻尔兹曼的观点, 即违反了他的本来意愿把“原子观点”引入能量的领域。从这里又一次看到, 科学家在事实面前不得不放弃自己的“偏见”, 从实际出发提出新观点的朴素的唯物主义的态度。仅仅从这里, 也可以清楚地看出“量子论”的提出的巨大革命意义。

能量在物理学中一向被认为是连续地传递的, 尽管 19 世纪 30 年代法拉第电解定律确立之后, 已经揭示了

电的粒子性质，但法拉第本人和绝大部分物理学家并没有注意到它的意义。最早指出它的意义的是赫尔姆霍兹。他是 1881 年在伦敦关于法拉第学说的演讲中提出的。虽然这时电的粒子性质（当时亦被称作电的“原子性质”）已从各方面显示出来并在以后从更多的方面得到证实，可是在普朗克以前没有任何人怀疑过这一点，能量的连续性和物质的原子（粒子）性质是古典物理学中牢不可破的传统观点，尽管在 19 世纪和 20 世纪之交曾出现一些引起人们怀疑和背离传统理论的现象。普朗克在做出“量子论”的结论之前已处于这种时期。虽然在此后相当长的时期内普朗克仍然致力于“消除鸿沟”或“搭桥”的工作，然而物理学的新的革命时期毕竟从此开始了。用原子观点来看，“量子论”只不过是能的“原子化”；用量子论的观点来看，原子只是物质“量子化”的结果。波是粒子，粒子又可以是波，古典物理学不能说明这些“颠倒”和“混乱”，物理学必须冲破旧思想的束缚，进行一场前所未有的革命——这也就是为什么在“量子论”提出来之后的一定时期内，深受传统束缚的包括普朗克在内的老一辈物理学家迟迟不能接受这个新观点的原因。

（二）爱因斯坦对光电现象的解释

首先支持这个新观点的是 26 岁的爱因斯坦。1905 年，爱因斯坦在德国《物理学年刊》(AnnalenderPhysik) 发表了具有划时代意义的三篇论文。

这些论文的每一篇都会使作者赢得名垂青史的美誉。它们的巨大影响，远远超出自然科学的范围而深入到人类的全部思想和观念。

这个评价并不过分。1905 年在科学史上应该是比 1

900 年更重要得多的一年。这里先介绍《关于光的产生和转化的一个启发性观点》这篇在量子论的发展史上具有重要作用的论文。

某些金属被光照射后放出电子的现象,在 19 世纪的最末十年中即被注意到。1902 年,德国物理学家勒纳德 (Philipp E. A. von Lenard, 1862—1947) 经过几年的研究,从实验中得出下面的结论:

“电子的能量从光频率的一个下限值出发,随着使电子释放的光的频率的增加而增加,而电子的能量和光的强度无关;光的强度只决定单位时间内释放出来的电子数目。”

这个关于光电效应的经验规律,用光的波动说是无法解释的。因此,古典物理学面临着一个新的挑战。

爱因斯坦在他的论文的开头部分指出:“用连续空间函数来运算的光的波动理论,在描述纯粹的光学现象时,已被证明是十分卓越的……可是,不应当忘记,光学观测都同时间平均值有关,而不是同瞬时值有关……当人们把用连续空间函数进行运算的光的理论应用到光的产生和转化的现象上去时,这个理论会导致和经验相矛盾。”这里“用连续空间函数来运算的光的波动理论,”就是古典物理学中的光的电磁理论,所以,爱因斯坦接着提出他的新看法:

“确实,现在在我看来,关于黑体辐射、发光致光、紫外光产生阴极射线,以及其他一些有关光的产生和转化的现象的观察,如果用光的能量在空间中不是连续分布的这种假说来解释,似乎就更好理解。按照这里所设想的假设,从点光源发射出来的光束的能量在传播中不是连续分布在越来越大的空间之中,而是由个数有限的、

局限在空间各点的能量子所组成,这些能量子能够运动,但不能再分割,而只能整个地被吸收或产生出来。”

上面由爱因斯坦所表达的观点完全可以解释勒纳德的观测结果。被释放

出来的电子的能量即电子的动能为 $\frac{1}{2}m_e v^2$, 其大小仅由电子的速度 v 决

定, 它是由具有频率 ν 的量子 [在这种情况下即是光子 (photon)] 的能量 ($h\nu$) 传递给它的。如果 ν 不够大, 电子的动能不足以克服金属对它的吸力, 这个电子便不可能被释放出来。电子为克服金属对它的吸力而做的功, 对一种特定的金属而言是固定的, 因此, 只有光子具有足够的能量, 即足够大的 ν 才能把电子释放出来, 这就解释了为什么释放出电子所需的光频率, 必须有一个下限值。超过这个 ν 的下限值, ν 越大, $h\nu$ 越大, 即电子从光子得到的能量越大, 而电子的速度 v 也就越大。光的强度的大小, 表示光子数目的多少, 只要光的频率不变, 被释放出的电子数目随着光量子的多少而增减, 而电子的能量并不改变。因为电子能量的大小仅仅由光的频率 ν 决定。爱因斯坦利用上面的设想进行计算, 计算的结果和勒纳德的观测值吻合得很好。

除此之外, 爱因斯坦还指出应该存在着光电效应的逆效应, “因此应当假设, 一个电子的动能将用于产生许多个光子。”这个假设是对的, 这个逆效应就是产生 X 射线, 即伦琴 (Wilhelm Konrad Röntgen, 1845—1923) 射线和 γ 射线的原因。20 年代初期, 美国物理学家康普顿 (Arthur Holly Compton, 1892—1962) 在中国物理学家吴有训的协助下做的一系列实验, 对光的粒子性提供

了进一步的证明。他用高能的 X 射线光子（X 射线的频率比紫外线还要高，因而能量也大得多）和原子外层的电子碰撞的实验来检验 X 射线光子的粒子性；在几乎对正碰撞的情况下，电子被高速地击向冲力的方向，而 X 射线光子失去其大部分能量；在侧击情况下，电子沿一定的角度发生散射，而 X 射线光子失去的能量较少，从它原来的方向发生较小的偏射；在 X 射线光子只是擦过的情况下，电子散射的角度很小，而 X 射线光子几乎没有什么偏斜而继续前进，且只失去其原有能量的极少部分。用光量子的术语来说：它意味着在散射过程中，偏转角大的 X 射线光子将具有较小的能量，因而具有较大的波长；X 射线光子失去的能量导致电子的散射，散射后偏转角的大小和电子从 X 射线得到的能量大小有关。以上就是康普顿效应的大体内容，它对爱因斯坦提出的光量子假说是个有力的支持。

爱因斯坦把光量子学说应用在其他方面（如 1912 年在建立光化学定律上）取得的辉煌成就，我们不拟一一加以介绍。光量子说指出了在微观现象中光的粒子性，当然不像某些人说的像是又回到了牛顿的光的粒子说，而是在新的基础上涉及到物质的一个基本属性——波粒二象性，这在古典物理学中是不可想像的事。这种观点对新的量子物理学的建立是个很大促进，这本来是由普朗克开始的。但是，尽管光量子学说的提出是普朗克的量子论的胜利，但深受传统束缚的普朗克在开始时完全没有意识到这一点，直到 1913 年以前，他一直拒绝承认光量子说。这又一次证明，由科学内部积累而形成的传统，对新的思想和理论的顽固阻碍作用。

原子结构模型的演进

19 世纪末的物理学三大发现彻底动摇了原子不可再分的传统观念。这时候,原子和电子的新知识从各种不同的途径接踵而来:X 射线、放射性、光电效应和电子从热金属中发射等等的发现以及放电管中离子和电子的测量。原子可以分离成正离子和具有可测性质的普通电子。从 19 世纪末到 20 世纪的前 25 年,人们设计和检验了几种原子内部结构的图象,并衍生出多种化学键理论。

(一) 原子的结构 (1890—1910)

19 世纪末,人们发现并研究了阴极射线和阳极射线。在充以低压气体的放电管中,强电场产生了两束粒子:

阴极射线。这些射线像是在阴极附近发出,它们飞过管子,并能穿过阳极上的小孔,好像是一束带电的粒子流。从电场和磁场导致的偏转表明,

它们带负电,速度很快,不论用什么气体,它们的 $\frac{e}{m}$ 都相同。

阳极射线。它们飞行的路线相反,并能穿过阴极上的小孔。电场和磁

场偏转表明,它们带正电,速度很高,并有不同的 $\frac{e}{m}$ 值,它们和阴极射线的 $\frac{e}{m}$ 值相比,要小很多倍。

所有这些足以使英国物理学家 J·J·汤姆逊 (Thomson, sir Joseph John, 1856—1940) 把阴极射线的负粒子称为电子,而且用许多方

法得到的电子都完全相同，它们的 $\frac{e}{m}$ 也相等。它们可用热灯丝蒸发得到，

可用光照金属而逸出，也可利用 X 射线从原子中激发出。它们也被某些放射

性原子作为 β 射线放射出来。它们的 $\frac{e}{m}$ 大约是电解中的氢离子的 $\frac{e}{m}$ 的

1840 倍。根据可靠有力的间接证据，J · J · 汤姆逊猜测，在气体或溶液中的电子和氢离子两者所带电荷 e 大小相等；因此 J · J · 汤姆逊得出结论：

电子的质量大约是氢原子质量的 $\frac{1}{1840}$ 。看来电子都是相等的，并且是原子

的共有组成部分，它们很容易用轰击等方法分离出来。

阳极射线粒子看来是原子失去一个或多个电子后剩下部分。它们的 $\frac{e}{m}$

与电解中相应离子的 $\frac{e}{m}$ 相同。事实上，阳极射线不过是快速运动的离子而

已，它们可以是原子团或单个原子，也可能带几个正电荷（例如 H^+ 、 O^+ 、 O^{++} 、 H_2O^+ ）。

原子结构的早期模型就是用这两个部分。为了保持系统的稳定性，设想电子是被镶嵌在一个带正电物质的大球内，这球体把电子拘留在里面，就像葡萄干嵌在布丁面里一样。这里 J · J · 汤姆逊提出的模型，它在 20 世纪初曾被广泛采用：一个直径为 10^{-10} 米或更大的、很重的、带正电的布丁，中间嵌有很微小的、轻的负电子，使它恰好呈现中性。这样一个模型解释了在放电管中观察到的那些效应，并使人们容易理解为什么像 β 射线、 α 射线这样的快速粒子能够笔直地穿过物质。它们将笔

直地穿过布丁，因为在布丁的任何地方，它们都不会遇到相距很近、而使它们发生很大偏转的带有大电荷的大质量。与此同时 J·J·汤姆逊提出了化学键的电子理论，这个被称为正—负理论曾在 20 世纪初期风靡一时。

像考古学家修复碎片那样，J·J·汤姆逊和其他人根据在放电管中发现的被打破的原子碎片，从而建立了他们的模型。但是这些组份的简单组合，引起了一个严重问题。负电子不能自由地停在带正电的剩余部分的外面。由于在这样微小的距离上有着极大的作用力，电子会被拉进去，并会碰撞在正的核心上。也不能用正负粒子来安排这样同一种想象的模型，使它们在平方反比律的条件下，能互相保持平衡。电的引力和斥力虽有可能将它们保持在平衡中；但这种分布将是不稳定的，一个小小的扰动就会产生极坏的后果，从而导致模型的瓦解。

这种平衡也不适用于加速系统，例如像沿轨道运行的行星那样周而复始运动的电子；但那种运动要引起一个严重的缺点。绕轨道运动的电子具有加

速度 $\frac{v^2}{r}$ ，并且已知加速的电荷要发射电磁波。所以，沿轨道运动的电子

将产生辐射，损失能量，结果在极短的时间内，轨道将向核心收缩，最后导致崩溃。为了避免这一困难，汤姆逊设想，电子嵌在布丁里，它们依靠神秘的非平方反比力结合在一起，而保持稳定。

然而，到了 1910 年，这一设想被证明是不能令人满意的。用作探索原子结构的 α 粒子，所给出的结果，表明不能用布丁原子来进行解释。卢瑟福 (Rutherford, Ernest, 1871—1937) 提出了一个新的原子模型：布丁主要是空心的而不是实心的，电子围绕其中很小的核运动

——关于那个令人遗憾的辐射问题则未说什么。

(二) α 散射和卢瑟福原子模型 (1910—1915)

一束 α 粒子流能直接穿过诸如金箔这样的原子薄层。但有些 α 粒子偏离原来路线构成一个小角度, 设为 5° , 10° ; 而少数 α 粒子则偏离 60° 或 80° 的大角度, 极少数 α 粒子偏离很大的角度, 譬如说 150° 。在研究了散射的实验数据之后, 卢瑟福看出, 汤姆逊原子模型无法解释这种罕见的大偏转。发生反弹回去这种情况, 需要某种很重的物体 (质量要比已知的 α 粒子为大) 发生碰撞, 并需要强大的作用力。卢瑟福猜想这力可能来源于 α 粒子的电荷和金原子带正电部分的电荷之间的斥力, 这是服从平方反比定律的。如果是这样, 则 α 粒子因经受斥力的作用而减速, 并非常非常地靠近那个正电荷, 小于 1 或 $2\text{\AA}$ (“一个原子的大小”) 时, 反弹回来。此外, 该力必须是未被负电子屏蔽的金原子的正电荷的斥力。因此卢瑟福提出一个新的原子模型: 一个很小的带正电的核, 几乎集中了原子的全部质量; 远离核的外围, 有一组电子绕核在轨道上运动, 就像行星绕太阳运动一样。他假定:

氢原子具有带一单个电荷 $+e$ 的核, 核外有一个带电 $-e$ 的电子; 氦原子具有带二个电荷 $+2e$ 的核, 核外有二个带电 $-e$ 的电子; 锂原子具有带三个电荷 $+3e$ 的核……顺着周期表的次序这样类推下去。

他认为以“原子序数” Z 表示它在周期表中的位置的第 Z 个原子, 它有 $+Ze$ 的核电荷和 Z 个核外电子。

然后卢瑟福提出以下几个数学问题:

“如果一个带 $++$ 电荷的 α 粒子轰击这样的原子, 则在电子层内时 α 粒子的轨道将是什么形状, 当它靠近

核时，轨道又是什么形状？

如果金箔包含有这种原子，当一束 α 粒子流击中金箔时，散射的 α 粒子在各个方向上将怎么分布？

假定在 α 粒子和原子的核心之间是平方反比的斥力。假定金原子核带电荷 $+Ze$ 。

盖革和马斯登(Marsden)的 α 粒子金箔散射实验[见《哲学杂志》第 25 卷(1913 年)第 610 页表]以明确有力的证据，支持在金原子内部很大的范围内，是平方反比定律在起作用的论点，轨道将是双曲线(它适用于斥力)。

卢瑟福甚至能估计出核电荷。他首次计算得到的数值等于原子序数。这个序数，对于较轻元素来说，差不多等于其原子量的一半，这一论断在处理原子问题时曾是一个流行的有用概念。这样，原子中的电子数似乎也可能是原子量的一半左右。氢是一个例外，所有迹象表明它只有一个可以失去的电子。

而且，既然已经肯定作用力服从平方反比定律，并且知道核电荷的数值，就能计算 α 粒子通过核近旁时距离有多近。我们发现最近的距离大约是 10^{-14} 米，即 $0.001\text{\AA}$ 。该值比我们估计的原子大小即 $1-2\text{\AA}$ ，要小 1000 0 倍。

看来原子的 $\frac{9999}{10000}$ 部分好像是空的。

这样，我们就有了一幅清晰的原子图象：一个很小而又很重的核，带有 Z 个电子电量的正电荷 $+Ze$ ，在核外很远处有 Z 个电子绕核旋转。氢原子的 $Z=1$ ，具有一个正电荷 $+$ 的核和一个电子；氦原子的 $Z=2$ ，核带 2 个正电荷 $++$ ，核外有 2 个电子，等等。失去电子后，氢原子变