



1.1 被冷落了半个世纪的“分子论”

作为化学学科基础的分子概念，在化学的发展过程中，曾经有过一段“惨痛”的经历。虽然 1811 年阿伏加德罗提出分子的概念时，有着确凿的实验事实作为基础，而且可以用来很好地消除道尔顿原子论在解释气体体积简比定律时所遇到的种种矛盾，同时阿伏加德罗对分子概念的叙述又是如此的简单明了。现在看来，不过是在原子概念之上，再增加一个分子的概念而已，并没有对原子概念作出任何的“侵犯”，但是却被当时化学界的权威们封杀了整整半个世纪！

在物理学发展史中，在光的波粒二象性的认识得到确立之前，关于光的粒性或波性的争论此起彼伏地前后进行了近 200 年，人们的争论主要集中于新发现的实验事实所应得到的结论方面，亦即在波性和粒性二者之中，何者能够更好地反映出光的本质。争论不等于冷落，是人们在追求真理的过程中经常发生的一种情况，所谓真理越辩越明，就是这个意思。

道尔顿的原子假说固然可以很好地解释当时人们在研究纯物质发生反应时所总结出来的定组成定律（定比定律）和倍比定律，从而衍生出朦胧的原子量的概念，但是却无法解释气体反应时的体积简比关系。意大利物理学家阿伏加德罗根据这个实验事实提出了分子假说，亦即发生反应的气体质点（即分子）中可能包含着不止一个原子，他的假说并没有否定原子作为物质最基本的质点的假说，只不过在道尔顿的复杂原子之外，提出了物质可以采取的另一种比较复杂的存在形式而已。但是由于道尔顿及其拥护者的强烈反对，以至于这一假说被冷落了半个世纪。虽然在科学史中，一个学说提出之后，被科学界立即接受的不乏其例，不能得到当时科学界承认的也不乏其例，但是像阿伏加德罗分子假说这样和当时所有的实验事实之间并不存在任何矛盾的理论，只是由于得不到权

威人士的认同而遭到长期封杀的事例，却并不多见。

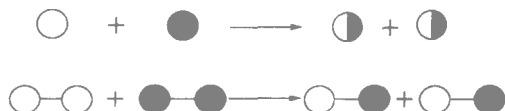


图 1.1 阿伏加德罗和道尔顿对气体体积简比定律的解释

图注：1. 气体在同温同压下发生化学反应时，其体积互相成正比，意味着此时在相同体积的气体内包含着相同数目的“原子”或“分子”。

2. 原子论自相矛盾，分子论则迎刃而解。

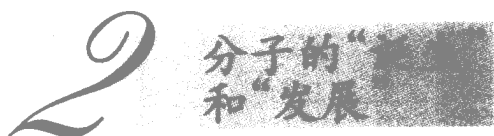
2 今天的认识

今天应该怎样来认识这件历史事实呢？恐怕要从整个科学史的角度来认识这个现象，才能得出正确的结论。现在知道的构成物质的基本粒子已有很多，与化学直接有关的有原子、分子、电子、质子、中子、离子等等，但是其中由化学家发现或提出的却屈指可数，大部分是物理学家的贡献，而且在物理学家所预言或推测的物质基本形式中，至今尚未发现的大约要占到一半以上。另一方面，化学家在近代特别是在 20 世纪的后半叶，从自然界分离并鉴定过的化合物

加上自己设计并合成出来的新化合物的数目到 1999 年已经超过了 2 200 万种，而且在以每年 100 万种以上的速度继续增长着，二者形成了鲜明的对比。重要的是，化学家通常只承认那些组成和结构都经过确定的化合物，因为化学家对实验证明的权威性的执著是化学属于一门实验科学的另一注解。因此物理学可以从理论物理和实验物理两个方向同时发展，而化学中的理论化学部分却始终没有得到应有的重视。如果说在 20 世纪上半叶之前，化学家由于用于观察分子行为的有效手段和理论工具的不够完备，因而难以获得对分子的化学行为进行理论研究时所必需的实验数据，那么当现代科学技术已经为化学家提供了类似于 STM、AFM 和飞秒级的时间分辨技术，以及量子力学方法和高速度的计算机之后，在分子水平上进行理论研究和实验研究的条件应当认为已经基本具备。千百年来蒙在“分子”之外的神秘的面纱，将在 21 世纪被新一代的科学家所揭开。阿伏加德罗的分子假说将变为人们可以直接感知的真正的“实在之物”。

泽维尔（A. Zewail，美埃双重国籍）等人在 20 世纪 80 年代后期，完成了用飞秒时间分辨光谱技术检测分子在化学反应过程中所产生的过渡态或中间体的研究，使得这些寿命短至飞秒量级的中间态第一次

进入人们的视野。分子也就像小说中的隐身人被脱去了隐身衣那样，从“虚无缥缈之物”一下子变成为“具体实在之物”。泽维尔等人在这个领域中所实现的重大突破，是化学史中的一个新的里程碑。为此，泽维尔获得了 1999 年的诺贝尔化学奖。



2.1 分子并非自古就有的

分子作为物质在自然界存在的一种形式，成为一种介入人类社会与物质生活的无所不在的基本微粒，所经过的演化历程比起它被人们认识的过程要漫长得多。其经历和现在人们从化学教科书中所读到的及展示在我们眼前的五光十色的化学现象相比，是如此的错综复杂，就像一部想像力极为丰富的科幻电影，然而它却是与宇宙同在的客观现实，久远而深邃。经过 150 亿年的演变，至今在地球的大气圈中以及其他星球的附近，还残留着这个演变的遗迹。尽管今天人们对于分子已经知之

甚详，但是用今天对分子的认识来推测 150 亿年以来的分子演变历史，就像考古学家依据化石和遗址进行考古时一样，手头的古物和资料只能是依据之一，必须将经历长达亿万年的地球与生命演化过程紧密地结合起来，加以分析和印证。要有对浩如烟海的资料和信息进行综合和选择以及明辨真伪的本领，才能做到由一片化石推知它所经历过的漫长而复杂的变化过程。关于恐龙和恐龙蛋的故事就是其中的最为人们所熟知的一个例子。经过美国科幻电影《侏罗纪公园》创作者的艺术加工和电影特技的运用，看过这部电影的读者，一定留下了深刻的印象。它同时也使我们深深地感觉到，考古学是多么的神秘和神奇啊！任何一个考古学的研究结论，既令人叹服，但也会经常给人们留下许多疑问，它促使着科学家们永不疲倦地去继续探索。

分子在自然界中的发展史，是人们研究宇宙起源和生命起源问题时的一个副产物。因为在这项研究中，分子之于宇宙学家或生命学家，就像是考古学家手中的化石。虽然我们现在普遍认为分子的寿命在适当条件下几乎是永恒的，但是由于构成分子的某些元素的同位素中有不少是具有放射性的，而具有放射性的同位素的寿命却是有限的，通过它们和相应的稳定

同位素之间比率的变化，可以推算出由它们所构成的分子的大致演化过程。这种技术在考古学和地质学中早已得到普遍的应用，于是人们又把这种技术移植到宇宙和生命起源的研究中来。与此同时，分子的发展历程之谜也就被逐步地揭开了。

2.2 宇宙中最早的分子——氢和氦

距今 150 亿年的一次大爆炸，是诞生宇宙的“母亲”，这是现在颇为流行的一种关于宇宙起源的学说。它的依据是高空杂波中存在着的一直困扰着物理学家的所谓“剩余杂音”。现在认为它的主体是大爆炸产生的火球的残余，发现这个关系的两位物理学家还因此获得了 1978 年的诺贝尔物理学奖。

宇宙最初诞生时，是一个温度高达 1 000 亿摄氏度的超高温世界。在这个温度下，光和其他物质的存在状态是不可分辨的，正是因为这个原因才酿成了一次大爆炸。爆炸使得宇宙迅速膨胀，温度则急剧下降。这个过程经历了约 10 万年，在此过程中，宇宙不断发光，并伴随着质子和 α 粒子捕获自由电子的过程，从而产生了氢原子和氦原子（这两种元素在周期

表中构成第一周期)。同时由于温度的下降,光的亮度骤然变弱,宇宙逐渐地变得清澈透明,这和我古代流传的“混沌初开”的说法,颇有相似之处。据估算,这时宇宙中的氢原子和氦原子加在一起,每立方厘米不过 1 万个左右(约等于现在地球外大气中的原子密度的一千亿分之一的水平),宇宙的温度大约为 500 °C。

宇宙不断地因膨胀而冷却,这时原子间的相互作用虽然还很弱,但是密度不同的原子“团簇”因为受到的重力作用不同,开始发生“分化”,密度大的区域内的团簇内部的原子聚集得越来越紧密,形成了至今仍然可以观察到的银河。当重力超过斥力时,便形成了质量密度较大的星球。根据宇宙学家的推算,这个过程大约用了 1 亿年左右。

重力使原子团簇的密度继续增大,原子间的无规则碰撞的频率急剧上升,由氢原子结合成为氢分子的条件已基本具备,但是如果没有“第三者”及时地把氢原子形成分子时放出的能量移走,暂时结合在一起的氢原子仍然会无拘束地重新变为自由原子。读者不难想到,团簇中的其他氢原子或氦原子应当可以起到“第三者”的作用,当两个氢原子相互碰撞在一起的时候,同时第三个原子适逢其会也来到它们的身边,

这时相互碰撞的两个氢原子才具备形成氢分子的充分而且必要的条件，于是才有了氢分子。所以现在认为，氢分子是宇宙中出现的第一种由原子结合而成的分子。其实氢原子本身也就是分子，属于单原子分子，可是因为它的化学性质极不活泼，所以从化学的角度来研究问题时，人们更加偏爱氢分子。

原子通常被设想为球形，球形原子的运动方式相对要简单一些。除去平移运动外，围绕着通过球心的任何直径所作的旋转运动实际上都是等同的，亦即可以不必考虑。但是由两个球形原子结合而成的双原子分子如 H_2 就不同了，除去原子间的化学键为转轴时仍然保持着上面讲到过的特点外，还应当具有整个分子绕着重心所作的旋转，和两个原子沿着与化学键重合的轴线发生的伸缩运动。不难想到，当分子中的原子数增大时，分子的运动模式将会迅速增加。氢分子的运动模式虽然简单，但是和星球的生成与构成化学反应的先决条件却关系甚大。我国有一句古话“牵一发而动全身”，拿来描绘分子中原子的振动所能产生的影响，是颇为神似的。

原子和分子云密度升高到一定程度之后，频繁的碰撞和分子固有的振动及转动运动汇合在一起，分子的能量在不断地交换的过程中起伏着，这时所吸收和

释放的能量大致在微波和红外波段。由于同类分子所产生的共振吸收特别强，致使能量基本上被“封闭”在分子团簇之中，因而团簇在重力作用下不断收缩的过程中，温度反而不断升高。当温度达到 $5\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时，氢分子再度变为氢原子，而且氢原子对核外电子的约束能力也微乎其微。团簇的组成这时变得十分复杂，有氢分子、氢原子、质子（氢的原子核）和自由电子，分分合合达数百年之久，中心部分的温度可能超过 10 万摄氏度的量级。当重力达到平衡时，原始的星球就这样诞生了，不过星球的内部仍然保持着高温和多种微粒并存的状态。

2.3 氢和氦是其他元素之母

星球中心的温度高达 1 000 万摄氏度时所提供的条件，不仅可以使氢的原子核和核外电子分离并处于激烈的运动之中，而且为氢核克服质子间的斥力实现融合提供了可能性。核的融合产生了原子序数大于 1 的新元素。现在的研究表明，当温度达到 1 亿摄氏度以上时，在星球中心竟然可以通过核的融合生成重元素铁！在我们所熟悉的复杂世界里，高温通常可

促使分子分解、电子被剥离，是一种有利于分离的条件。但是星球的发展史所告诉我们的是事物的另一面，当温度高达 10 亿度或更高时，温度反而会有利于核的融合。分子和核在不同的温度区间的不同表现，说明不同层次的微粒在不同的温区内所遵循的规律可能是不同的。人们把后者归于核化学的范畴，核化学已成为化学的分支学科之一。

核融合过程可以简单地看成是核的“加合”过程，例如：



实际过程要比核反应式所表示的复杂得多，不仅要经过多个步骤，而且同时有光和放射线的产生。

总质量超过 3 个太阳的星体在频繁的核融合反应所释放的能量和急剧升高的温度的作用下，又一次发生大爆炸，爆炸使得太空中充斥着多种原子和由这些原子所形成的原子云。原子云在膨胀的过程中温度不断下降，分子便在这个条件下顺利地诞生了。



当星体的温度降到 3 000 ℃ 左右时，原子开始结合，结合时产生的能量以光或热的形式释放到周围的环境中去，从而保证了新生成的分子的稳定存在。例如碳原子和氢原子可以在这种条件下结合成为 CH、CH₂、CH₃ 和 CH₄ 等。根据现在对化合物的分类，其中只有 CH₄ 是名副其实分子；CH、CH₂ 和 CH₃，因为其中碳的化合价没有达到 4（化合价未饱和），称做自由基。自由基间的结合可以生成新的自由基，也可以生成新的分子。如：



形成的自由基仍有与其他原子或自由基结合的能力，所以在温度不太高的环境里，它们属于介稳物种，其中只有分子才是寿命较长的物种。这就是我们赖以生存的现实的分子世界！

飞散在宇宙空间里的分子逐渐冷却，最后飘浮在 $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温环境里，它是现在宇宙空间的主体。在这个温度下，除去氢分子外，差不多所有的其他分子都被冻结在 SiO_2 微粒的外部，成为目前所说的“星尘”，尺寸大约在 $400\sim 700\text{ nm}$ ，是货真价实的“纳米世界”。分子的这个尺寸和红外光的波长相当，在可见光的激励下，将发射远红外波段的光，因而使得星光变得黯淡或“红化”。

超低温世界中的分子，除非受到高能光的激发，否则几乎不会发生化学反应，它们很像是宇宙中的“分子木乃伊”。但是在浩瀚的宇宙中，其他星球的大爆炸却是此起彼伏，不断地发生着。爆炸时产生的紫外线、射线和质子流，充满了整个宇宙。这些高能射线常常会惊扰那些沉睡在超低温下的分子，使它们组成中的电子受到激发，于是在 $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，仍可发生化学反应，分解成活泼的自由基或更小的分子（光解反应），当然也可以再结合成为更加复杂的分子（光化学反应）。高能射线所起的起死回生的作用，揭示

了超低温下光化学反应的奥秘，因为它最大限度地抑制了在通常条件下温度所起的活化作用的干扰。

依靠微波和毫米波（也称做射频）无线电望远镜，从宇宙放射的电波中观测到现在的太空中存在着许多种类的分子，还包括离子化分子，但是重要的是其中有多种有机分子，如氰化物、乙炔化物、醛类和醇类化合物等。这项发现应当认为是对有机化合物的“生命力论”的最有力的反证。有趣的是，习惯于逆向思维的人，却认为这也许是宇宙其他星球上也存在着生命的有力证据。由此看来，关于外星人的种种传说和耗资上百万美元的宇宙科幻电影的原始构思，是在近几十年来的上述发现的启发下发展而成的哩。

现在已经确定，在猎户星座外宛如蝙蝠展翅状的大星云中，布满了 HCN 、 HCHO 、 CO ，还有醇类和醚类化合物。已经查明，木星周围除去 H_2 分子外，还存在着 NH_3 、 CH_4 、乙炔、乙烯、丙烷等多种分子，并认为是在太阳系中历经 46 亿年的化学反应的结果。经过科学家的估算，在银河系中心区存在的乙醇分子的数目，和 10^{20} 瓶威士忌酒所包含的乙醇分子数相近！不由得使人想到，人类乃至地球和整个宇宙相比是何等的渺小，但是人类征服宇宙的决心和勇气却又是如此的伟大。伟大的决心和勇气来自人类的智

慧和科学技术以及社会的进步。

关于宇宙进化与演变的研究，其物质基础是宇宙间存在的各式各样的分子（以及由分子派生的介稳物种），分子的“进化史”从一个侧面揭示了宇宙的进化过程。

与其他星球相比，地球上存在的分子不仅种类多而且有的组成极为复杂，至于还有具备着“记忆”功能和“自我复制”功能的分子的发现，就更为地球涂上了一层神秘的色彩。生命起源问题的研究之所以常盛不衰，大约与此有关。

从存放在试剂瓶或试管中的“分子”来看，它似乎是永恒不变的，但是如果沿着时间坐标去探寻地球演变的历程，就会发现“分子是进化的”结论，和达尔文的生物进化论同样地“正确”，不过分子的进化却要到长达 46 亿年的时间里去考察罢了。

无论是在地球上还是在地球外的宇宙空间中，分子的“进化”（通常称为变化，此处用“进化”，系指分子由简单到复杂这一演变过程而言），靠热和光向分子注入使之活化的能量的方法，是我们比较熟悉的方法。电子或其他高能粒子的撞击也可以引起分子的活化，不过它们往往会把分子撞击成碎片，使得此后的反应有时变得难以驾驭。尽管如此，在宇宙空间

中，后者反而是更为重要的一类过程。

地球在冷却成为星球后，地表温度对于分子来说是一个能够保持稳定和复杂结构的低温世界。分子溶入地表的水中形成了水溶液，水不仅提供了各种分子汇集、扩散、相互碰撞并发生化学反应的条件，水本身所具有的极性，还可以起到使溶解性不佳的有机分子相互簇集成为有序的“群体”的作用，分子间的相互接近、簇集和有序排列，可以看成是簇集体中分子发生反应的必要条件。当分子在外界作用下变为“活化”分子时，也就具备了构成复杂的“有序”分子的充分条件。随着分子组成和结构的复杂化和有序化，新的分子便逐步显示出一些新的功能。虽然人们相信现有的与生命有关的具备再生、复制、信息存贮与传递，以及反应控制等智能的分子的进化和上述构成有关，但是至今还没有真正探明由无生命到生命之间的鸿沟究竟是如何得以跨越的。也许这是 21 世纪的最大难题之一。问题是直到现在，我们对于一般分子之间由稳定存在到彼此间发生反应的真正过程，仍然处于朦胧不清的状态，遑论复杂的生命起源了，一般分子的化学变化虽然远比生命现象要简单得多，但是却更为基本，则是无疑的了。