

## 第一章 新物理学促使化学面貌一新

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 (Max Karl Ernst Ludwig, 1858—1947) 提出的量子论，1905 年由爱因斯坦 (Albert Einstein, 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。

### 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（见图 1-1）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”（见图 1-2）。

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一次演讲中说：

“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：

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

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： $E = h \cdot \nu$

式中： $E$  表示辐射能；

$\nu$  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》(Annalen der Physik) 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声誉。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 1900 年更重要得多的。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  $\nu$  的量子 [在这种情况下即是光量子 (photon)] 的能量 ( $h\nu$ ) 传递给它的。如果  $h\nu$  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，只有光量子具有足够的能量，即足够大的  $h\nu$  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  $h\nu_0$  的下限值， $h\nu$  越大， $h$  越大，即电子从光量子得到的能量越大，而电子的速度  $v$  也就越大。光的强度的大小，表示光量子数目的多少，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

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量子。”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  $\gamma$  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。