

# 一门蓬勃发展中的交叉学科

## ——化学物理

马兴孝 辛厚文

(中国科学技术大学近代化学系,合肥 230026)

在物理学和化学两门学科之间,存在着广泛的边缘交叉领域,它既属于物理学又属于化学,然而既非传统的物理学又非传统的化学。为了反映这一领域同两门传统学科的联系和区别,人们把它叫做化学物理学。在这篇文章中,我们概要地介绍化学物理学研究领域,产生背景、学科特点以及国内外发展情况,以期引起讨论、研究。

化学物理是介于化学和物理学两大学科之间的一门交叉学科。它以化学和物理学的新成就及近代实验方法来研究原子、分子及其聚集态的结构、性质和变化规律。

1933年美国物理学会主办的“*Journal of Chemical Physics*”创刊。在首卷首期首页上,首届主编 H. C. Urey<sup>[1]</sup>写道:

“化学物理杂志的出版发行是现代化学和物理学发展的自然结果。现在,化学和物理学之间的学科界限已完全沟通。那些按其所受训练,按其所属单位为物理系或物理研究所因而必须认为是物理学家的人正从事着传统的化学课题。而另一些按背景必须看成是化学家的人却又工作在应认为是物理学的领域。这些人,不论其出身和隶属关系如何,均具有两门学科的广泛知识。他们的工作受到他们在两门学科中同行们的羡慕和尊重。他们所用的研究方法在很大程度上不同于经典化学,而他们的研究领域既不是物理学工作者主体的第一兴趣所在,也不属于物理学的传统领域。因此,为这样一些人办一种针对此边缘领域的杂志或许是可取的。”

1939年,国际纯粹与应用物理丛书出版了由著名物理学家 J. C. Slater<sup>[2]</sup>撰写的《化学物理学导论》。他在序言中说:

物理

“物理学同化学曾彼此隔离,这或许是一件憾事。化学是论述原子及其组合方式的科学,而物理学则论及原子间的作用力以及由于这种力而形成的物质的大尺度特性。只要化学基本上是凭经验的和与数学脱离的,只要物理学尚不懂怎样处理小尺度上的原子力,那么这两门学科便显得相差甚远。然而,一方面,随着统计力学和分子运动论的发展以及另一方面,随着物理化学的发展,这两门学科开始走到一起。目前,统计力学已通向量子论和波动力学,并且找到了原子间相互作用的解释。化学同物理学之间的界限已不复存在。在几年之前,虽然化学同物理学的思想已很接近。但它们的实验方法却还是大相径庭的:化学家在试管中处理事物,配制溶液,沉淀,过滤,蒸发;而物理学家却使用电流计和光谱进行测量。但是,随着越来越多的物理装置进入化学实验室,就连这个区别也消失了。

这里存在着两门学科共同研究的宽广区域。我们应尽早地意识到这一点,越早越好。这一学科领域需要一个较好的名称,鉴于物理化学已先被起用,我们不妨将此共同领域称为化学物理学。它是一个交叉学科领域,

在此领域中，不论物理学家还是化学家均应接受训练。”

从以上两段话中，我们可以大致看出当初提出化学物理学学科的背景和化学物理学学科的基本特点。作为一门交叉学科，化学物理学必然同传统的化学和物理学的研究领域有所重叠。首先，它同物理化学有十分紧密的联系，有许多共同的研究领域。但化学物理又有别于传统的物理化学。传统的物理化学着重于应用物理理论和实验方法去处理化学问题，属于化学中的一门分支学科。而化学物理则主要是以化学同物理交叉或并重的问题作为研究对象，着重于从原子、分子水平去阐明和把握那些化学和物理分不开或不宜分开的问题，随着科学技术的发展，这类问题越来越多。另一方面，由于同样的原因，化学物理与原子、分子物理，凝聚态物理也有所不同，尽管它们联系紧密。

化学物理研究领域，同任何学科领域一样，是随着时代的发展而发展的。一般说来，化学物理的主要研究领域涉及原子、分子及其集合体的量子力学，化学热力学和非平衡态统计力学，表面物理和表面化学，光与物质的相互作用，化学动力学和物理动力学，高分子物理，凝聚态物理，化学物理流体力学等。它广泛影响到许多应用学科和技术部门，例如航天技术、激光技术、半导体、催化、大气化学、大气物理、燃烧爆炸、能源、环境和功能材料等等。

从历史上看，最有力促成化学与物理相结合，同时也最早促成化学物理学建立的事件，首推 W.Heitler 和 F London<sup>[3]</sup> 于 1927 年发表的关于氢分子量子力学处理的卓越工作。他们阐明了以往由化学论证所提出的关于化学键的实质，从而填平了化学与物理学之间的鸿沟。因为按照经典力学，这种分子的结合是不可能的，而为了解释分子的稳定性及其它化学现象，化学键的假设却是必要的，于是化学家和物理学家只好分道扬镳。自从量子力学成功地揭示出共价键的本质之后，有关分子的量子力学理论迅速发展并获得了辉煌的成就，产生了许多新的如分子轨道、共振、杂化等概念和五光十色的

近似计算方案，并形成了一门物理与化学密切结合的量子化学的学科。其后，随着群论、图论和拓扑学等数学方法的引入以及电子计算机的使用，量子化学取得了一个又一个丰硕的成果。量子化学是如此之有成效，以致于到今天，许许多多的问题均可以指望它来回答。因为计算机的理论计算同实验观测相比几乎具有等同的效力。量子化学是化学物理学发展的突出范例之一。一方面，它使物理学的基本原理在化学中得到了充分应用，另一方面，它本身也成为多粒子量子力学理论的重要组成部分。在这里，我们完全没有必要去划分何者为化学，何者为物理，何者为目标，何者为手段。而对在此领域工作的人来说，他必须化学与物理学的功底兼而有之。

人们最初考察化学反应时，是把反应物放在一起，经过加热等手段，然后分析得到些什么产物。后来根据原子分子假说，有了“当量”的概念，建立了反应物与产物之间的一定联系。后来根据化学组分随条件的变化，发现了质量作用定律，引伸出化学平衡常数。运用热力学定律，人们开始掌握从热力学函数去计算化学平衡常数的方法，并且可以对化学反应的方向作出判断，开始了物理同化学之间另一个有意义的结合，诞生了化学热力学。其后统计力学的发展证明，热力学函数包括化学平衡常数在内均可由只涉及分子能级结构的配分函数计算出来，而了解分子能级结构则是分子光谱和量子力学的任务。进一步，由 Eyring<sup>[4]</sup> 的过渡态理论，只要假定反应分子同过渡态达到平衡，则反应速率常数亦可通过配分函数进行计算。与此同时，单分子反应的统计理论也得到迅猛的发展。另一方面，分子动力论取得的成功促成了化学反应碰撞理论的建立，使化学反应过程的研究走向微观的层次。人们发现，由 Arrhenius 建立的速率常数表示式中的活化能同分子反应能垒有关，而指前因子则与分子的碰撞频率对应。上述种种发展，使得标志量子特征的普朗克常数和标志统计特征的玻耳兹曼常数在化学领域里越来越频繁地出现。在理论上，引用反

应势能面之后,所谓反应物和产物,便成为总的粒子体系在散射前后的初态和末态。它们可以由支配体系运动的哈密顿出发进行量子力学的动力学处理或者采用经典力学近似加以计算,在实验方面,利用分子束、激光和质谱等技术。人们对散射前的粒子状态进行选择,并对散射后的粒子种类和状态加以测量。人们也可以得到相应于微分散射截面的产物角分布。人们把这一同物理学中碰撞过程动力学融为一体的领域称为分子反应动力学(molecular reaction dynamics),成为最有代表性的化学物理学科领域之一。也是近代自然科学的一项意义重大的进展。1986年诺贝尔化学奖获得者 D. R. Herschbach, 李远哲和 J. C. Polanyi 便是这一领域的杰出代表。最近,科学家们正在利用飞秒级超短激光脉冲去探测一直作为重要假设的,寿命仅仅为  $10^{-13}$ s 左右数量级的反应过渡态,且已出现可喜的苗头。如果有所突破,那将是化学物理发展的又一个里程碑。

1952年福井谦一<sup>[5]</sup>提出了分子前线轨道的概念。按照福井谦一的理论,前线轨道是指最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)。这个理论指出,在化学反应中,前线轨道及其对称性起着决定性的作用。1965年 R. B. Woodward 和 R. Hoffmann<sup>[6]</sup>用相关图表示对称分子协同反应中反应物分子轨道同产物分子轨道间的联系,提出了著名的分子轨道对称守恒原理,预测了许多重要类型有机反应的最优途径和立体化学。上述两项工作均因贡献卓著而获诺贝尔化学奖。在化学反应动力学的实验中,缓慢的传统化学分析法显然不适应研究速率过程的需要,物理分析方法(例如光谱、色谱和快速流动等)的发展,使得对反应过程的跟踪成为可能,从而激发了考察基元化学反应的浓厚兴趣。我们知道,有了大量可靠的基元反应速率常数的数据,原则上便可以把握任何复杂的化学反应进程。基元反应的研究是化学动力学发展的重要阶段。直到今天,这类工作仍然在继续进行。基元反应研究的进一步深入,产生了叫做非平衡化学反应过程的新领域。人们意识

到,在一个基元反应中,处于不同平动状态和内部状态的分子一般具有不同的反应活性,同时,反应的初生产物的能量分配也往往不同于描述平衡态的玻耳兹曼分布。因而所谓热反应,只是化学反应十分缓慢,也就是反应过程的特征时间远大于建立平衡的特征时间的情景。否则,反应就应看成是一个非平衡过程。在此过程中,再把反应速率常数作为温度的函数便不恰当了。于是,化学动力学终于深入到态-态反应的程度。即,人们不仅关心产物是什么,而且关心处于一定内态的反应物以一定的速率,按一定的方位彼此碰撞而反应时,其初生产物及状态如何。这方面的工作成为后来发展化学激光和激光化学的基础。态-态反应的研究无论在理论上和实验方法上,均使化学反应动力学同物理学中的碰撞动力学融为一体。

催化是人类进行物质生产的重要手段之一。催化剂本身并不参与反应,但许多反应过程都必须在催化剂的作用下才能有效地进行。这是一个传统的化学和化学工程学的发展领域。但是当人们追溯到催化反应机理时,学科的性质便有了深刻的变化。从物质微观结构的层次去了解催化(这里和以下均指多相催化)机理,对于改善催化作用和发展新型催化剂和流程,对于加深对自然的认识均具有重大意义。催化反应的关键在于分子在固体表面上的化学吸附,用物理语言讲,就是分子同固体表面的相互作用。这种相互作用既与分子的结构和性质有关,也同固体表面结构和性质有关,这也是一个典型的化学物理课题。这里的问题还比分子反应动力学中的两体碰撞复杂。因为对分子结构的了解已不容易,对固体表面结构的了解更难,而对分子同固体表面的相互作用的了解就更是难上加难。为此,人们调动了几乎所有的近代实验手段和理论方案来进行研究。在这个领域,表面电子能谱、扫描电镜、X射线衍射、同步辐射、傅里叶变换光谱和分子束-表面散射等最现代化的实验装置、仪器和技术,都在被用来研究固体表面结构及其催化作用。同时,配位场理论、分子轨道理论和量子统计理论也在广泛

地发展着。虽然研究的难度很大,但由于意义重大,受到科技界和工业界的极大关注和广泛支持,已积累了丰富的资料,取得重大突破将为期不远。

材料科学,尤其是功能材料的发展中,存在着大量的化学物理问题。金属转向合金,半导体掺杂,等离子喷涂等,都会超出纯物理的范围,而高分子物质从诞生时开始,便不只是个化学问题。即使以物质超导性研究为例,情况也是这样。如果研究的对象限于金属,则它可以完全属于物理学的范围。然而有趣的是近年来液氮温区超导的突破,恰好是由于找到了像钇、钡、铜复合氧化物之类的超导材料才实现的。而它们的合成和一般性质却是为化学家而非物理学家所熟悉。这说明为了进一步推动液氮温区乃至常温区超导技术和理论的发展,化学家同物理学家的合作,化学同物理的结合是多么的需要,而且正如 Slater 所说,对此“意识得越早越好”。近年来,我国在发展偏硼酸钡非线性光学材料方面处于国际先进地位。其中,用量子化学理论方法提出的“晶体非线性光学离子基团理论”有着重要的指导作用。此外,近年来像尺度可达纳米量级的 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等超纯、超细粉末材料的发展,无论用什么方法生产都要求同时考虑化学反应动力学和结晶动力学两个方面。广而言之,几乎在所有新型功能材料的研究中,都体现出这样一些特点:化学与物理相结合,微观与宏观相结合,基础与技术相结合,而这些也就是化学物理学科的特点。

由于篇幅及作者的知识所限,我们不可能更详细地阐述化学物理领域的所有方面。以上所述,仅作为理解化学物理学科的性质和作用的一些例证,希望因此而引起联想和讨论。

关于化学物理的学科史,我们尚未研究过。不过我们觉得有一条简单的线索,那就是追踪“*Journal of Chemical Physics*”的创立和发展,因为这个刊物对于推动化学物理的进展起了不容置疑的巨大作用。1933年1月该杂志创刊,每年一卷,每卷12期。直到第二次世界大战爆发,每卷大致保持在900页上下约130—150篇

论文,40余篇通讯。大战期间篇幅有所减少,而战后又迅猛发展。到1945年,全年篇幅达2469页,论文417篇,通讯406篇。从1956年开始,每年开始出版两卷,成为半月刊。到1984年,全年篇幅已达12746页,论文1539篇,通讯216篇<sup>[7]</sup>。化学物理发展之繁茂由此可见一斑。现在“*Journal of Chemical Physics*”已成为国际上发行量最大,水平最高的几个权威性自然科学杂志之一。为了说明它的权威性,让我们列出第1卷论文作者中的一些领袖人物。他们是: J. D. Bernal, J. B. Conant, P. Debye, Immanuel Estermann, Henry Eyring, R. H. Fowler, William D. Harkins, Herbert S. Harned, G. Herzberg, J. H. Hildebrand, John G. Kirkwood, G. B. Kistiakowsky, Victor K. Lamer, Irving Langmuir, W. M. Latimer, Gilbert N. Lewis, W. F. Libby, Joseph. E. Mayer, Robert S. Mulliken, Linus Pauling, Oscar K. Rice, J. C. Slater, Charles P. Smith, F. H. Spedding, Hugh S. Taylor, Harold C. Urey, J. H. Van Vleck, E. Bright Wilson, Jr., 和 W. H. Zachariasen.

继“*Journal of Chemical Physics*”之后,在欧洲又出现了国际性刊物“*Chemical Physics Letter* 和 *Chemical Physics*”以及其它属于化学物理的刊物。

1939年,著名物理学家 J. C. Slater 撰写出版了他的“*Introduction to Chemical Physics*。”该书用统一的观点陈述了他认为化学物理学家应具备的基础知识。其后,诺贝尔奖金获得者 I. Prigogine 等主编了“*Advances in Chemical Physics*”丛书。借以反应化学物理的新成就,该丛书在不到30年的时间里便已出版了60多卷。

50年代苏联科学院成立了以苏联科学院院士、诺贝尔奖金获得者 Семёнов 为首的化学物理研究所。该所以燃烧爆炸等高速化学反应动力学领域为主攻方向。60年代,美国一些高校成立化学物理中心,开始了授予化学物理博士学位的计划。

在我国,由于老一辈科学家如著名科学家钱学森、郭永怀、柳大纲和张大煜等的倡导和推动,于1958年中国科学技术大学创办时设立了化学物理系。紧接着,中国科学院又先后建立了大连化学物理研究所和兰州化学物理研究所,在力学所设立以高温气体、超临界态、高压气体和高压固体为研究对象的物理力学研究室。相应地,中国科学院有关化学和物理方面的研究所,国防系统有关研究所以及许多高等学校有关的系、室均陆续展开了化学物理领域的研究课题。1985年中国化学会主办的《物理化学学报》创刊,1987年中国物理学会主办的《化学物理学报》创刊。概括地说,我国化学物理学科于50年代起步,经过不到十年的发展便由于社会原因而停滞。化学物理的长足发展还是近十几年的事,由于化学物理是同现代技术联系极为紧密的学科,因而随着改革开放政策的实施,新技术的引进,我国化学物理工作者同国际同行有较充分的交流,从而大大促进了研究水平的提高。

最后,我们想说,化学物理既是一门学科,一个研究领域,同时也体现了一种指导思想,一

种研究方法,一种治学方法,也就是说,它强调学科之间的结合,在这一点上,它同其它一些交叉和综合学科如生物物理、生物化学、统计学、协同学、非平衡过程理论、非线性理论等是一致的。我国有句老话,叫做“天下大事合久必分,分久必合”。化学同物理曾经同属一门科学,然后分道扬镳,各自建立了自己的丰功伟绩,但分久了,就孕育了合的契机,从科学的更深的层次上建立了它们的内在联系,化学物理于是应运而生。交叉学科是科学发展的新的生长点,这似乎是科学发展的一种规律。

在本文的写作过程中,中国科学技术大学刘凡镇教授、俞书勤教授和何天敬副教授等提供了有用的资料并参加讨论,在此深表谢意。

- [1] H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, 1(1933), 1.
- [2] J. C. Slater, *Introduction to Chemical Physics*, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York and London, (1939).
- [3] W. Heitler and F. London. *Z. f. Phys.*, 44(1927), 455.
- [4] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3(1935), 107.
- [5] K. Fukui et al, *J. Chem. Phys.*, 20(1952), 722
- [6] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 87(1965), 2046, 4388.
- [7] J. W. Sout, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 37(1986), 1.

## 国际活化分析及应用会议简讯

国际活化分析及应用会议(International Conference on Activation Analysis and Its Applications)于1990年10月15日至19日在北京举行,会议由我国活化分析和放射分析专业委员会组织,得到了国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国核物理学会、中国物理学会、中国化学学会、中国核化学和放射化学学会、中国核物理学会、北京核物理学会、以及总部设在意大利的国际理论物理中心的支持和赞助。

来自20余个国家的130名代表参加了会议,其中三分之一为外国科学家。会上以特邀报告、口头报告和大字报展讲三种方式交流了130余篇学术论文。

这次国际会议系统地反映了近年来在活化分析方法学及其应用方面的成果,尤其是中国学者的成果,会议共分九个部分:(1)铂族元素;(2)活化分析新方法;(3)数据处理;(4)放射化学分离;(5)在生命科学中的应用;(6)在地质学中的应用;(7)在材料科学中的应用;(8)在生物地球化学中的应用;(9)活化分析质量控制。

会议安排了四个大会特邀报告:(1)加拿大Chett博士的“生物大分子中微量元素形态的研究”;(2)我国田伟之副教授的“中国活化分析的最新进展”;(3)意大利Sabbioni博士的“核和放射分析技术在金属毒理学研究中的应用”;(4)丹麦Heydorn博士的“活化分析中的质量控制”,受到了与会代表的欢迎。

与会代表认为在元素化学形态研究、铀异常的寻找及其赋存状态研究、小组织体内中子活化分析、自动化及中子活化专家系统、微型中子源反应堆、参量化标准化理论及应用、可活化示踪分析、塑料爆炸物的探测、地气法找矿、分析质量控制等方面的学术报告达到了国际先进水平。

与会的各国代表高度评价了这次会议的圆满成功,认为这次会议无论从学术水平上、还是组织工作方面都是国际水准的,将会有力促进我国在活化分析及其应用研究的发展。

(中国科学院高能物理研究所 柴之芳)