

在物理学与化学之间的尼尔斯·玻尔

(吉林大学 邵龙、丁大军 编译自 Helge Kragh. *Physics Today*, 2013, (5): 36, 原文详见 <http://ptonline.aip.org>)

如同针对物理问题一样，玻尔原子理论强调了大量化学问题。但是这一伟大科学家想要建立一个崭新的原子分子化学的设想在当时并没有获得多大成功，也没有获得大多数化学家的认可。

1913年夏秋之际，尼尔斯·玻尔连续发表了三篇文章阐述他的具有划时代意义的理论，这一现今可以在高中和大学本科的教科书上看到的理论革新了物理学家关于物质的概念。玻尔理论通常被认为只适用于已获得惊人成功的单电子原子体系，从历史的观点看来，这是明显误解。事实上，玻尔最初就认为，他的这一智慧结晶应该对于无论是物理学家的原子还是化学家的分子在内的所有物质的构成都会产生全新的认识。在他的1913年三篇巨作中，虽然现今经常被忽略，实际上关于化学性质的考虑和结论占有相当重要的地位。同时，玻尔理论对化学的影响也是巨大的，特别是对元素周期排列规律的贡献。

从科学诞生以来，物理学和化学这两个姊妹学科之间的经常争论就一直存在着。在牛顿力学之后，1786年德国哲学家伊曼努尔·康德在《自然科学的形而上学基础》一书中指出，化学由于它的问题很难数学化且不遵循自然规律的必然性，而永远不能像备受推崇的力学物理那样成为真正的科学。在此之后，化学家们一直在努力寻找能使他们的科学建立在更高级的物理法则上的“化学的牛顿”。那时人们想玻尔理论也许就是这一答案？尽管所有的预言是这样，然而这

些并没有发生，玻尔半经典原子理论并没有在纯物理学的基础上成功解释化学。

1903年，当18岁的玻尔进入哥本哈根大学学习物理学时，他在数学、天文学、化学方面都受到了坚实全面的教育。在1921年成为哥本哈根大学的物理学教授尤其是创建了哥本哈根大学理论物理学研究所(现名为尼尔斯·玻尔研究所)之后，玻尔与丹麦化学家詹斯·克里斯蒂安森及约翰尼斯·布任斯特经常定期进行学术讨论。与玻尔经常互动并对其最有启发的是和他有着长期友谊的1943年诺贝尔化学奖获得者匈牙利物理化学家乔治·德·赫维西，他是玻尔早期原子结构和放射性来源的想法的接受者。在1913年2月7日给赫维西的信中，玻尔提到一些在他尚未完成的

理论中的化学内容，包括“对于元素周期律认识的非常建设性的说明”和原子是如何形成分子的。总而言之，当时雄心勃勃的玻尔提出了“对于我们所称为物质‘化学和物理’性质的详细设想”。

玻尔除了1922年获得诺贝尔物理学奖之外，还曾经在1920年和1929年两次被德国化学家们提名诺贝尔化学奖。尽管对化学有着浓厚兴趣和认知以及他的理论中存在一些与化学相关的内容，实际上玻尔并未真正地从化学角度思考问题。他在原子理论中使用的方法是物理的而不是化学的，并且他更倾向于把在化学中的推理模式作为服务于理论物理更深远目的的可开发资源之一。在1920年前后他做的一些演讲中，玻尔经常以经典简化论者的姿态表述他的

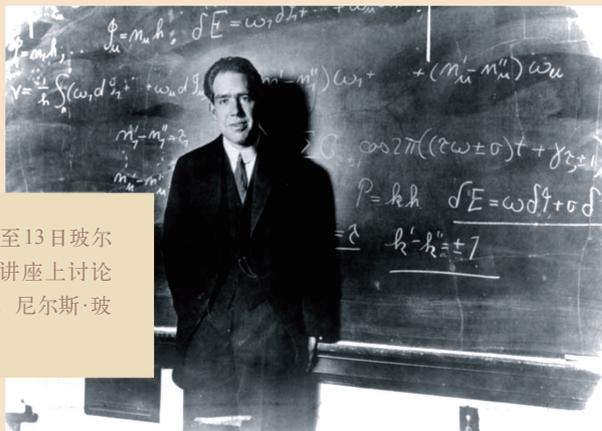
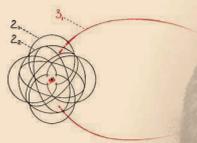
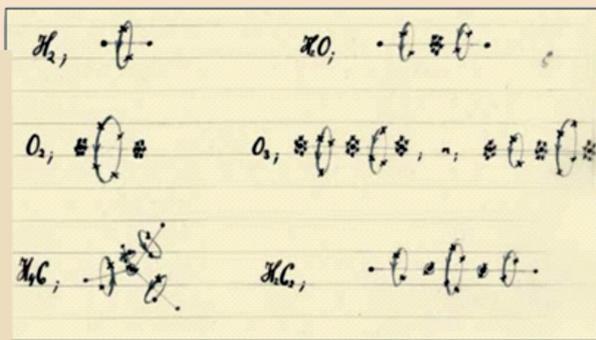


图1 1923年11月6日至13日玻尔在耶鲁大学的西利曼讲座上讨论了对应原理(哥本哈根，尼尔斯·玻尔档案馆提供)

图2 1912年玻尔寄给卢瑟福的“曼彻斯特备忘录”中关于构造成简单分子的原子可能的构型图。值得注意的是其中的O₃和水分子,当时玻尔把它们描述成线性分子(哥本哈根, 尼尔斯·玻尔档案馆提供)



看法,即化学应该可以由原子物理学推导出。图1是玻尔在耶鲁大学的一次演讲。

在1912年7月送给厄恩斯特·卢瑟福的被后人所熟知的“曼彻斯特备忘录”的草稿中,玻尔总结了他最初的原子分子结构图像(见图2)。他认为,在构造一个电子体系时,把所有的电子禁锢在单一“圆环”中并不总是可能的,在某一步骤一些电子需要形成一个新的外部“圆环”。通过这种方法,玻尔第一次建立了元素的最外层电子与它的化学价之间的关系,并且发现这种联系在解释元素周期律时是必不可少的。一年之后在他所发表三篇巨作中的第二篇中,他对这些建议做了详细的说明。

在他三篇巨作的第三篇中,玻尔处理了分子和共价键问题。在曼彻斯特备忘录中,他以显著篇幅描绘这种分子概念,设计了H₂, O₂, O₃, H₂O, CH₄, C₂H₂的初步模型,其中玻尔讨论最多也最深入的就是假设由两个原子核被两个电子的环轨道保持在一起的H₂。到了20世纪20年代初,虽然玻尔依然认为他的理论对化学的作用和以前一样重要,但他已经停止了对分子模型的猜测。在1921年到1923年期间的文章及会议上,包括1922年12月11日在他的诺贝尔奖讲演上,玻尔提出了更为成熟的复杂原子模型。在斯德哥尔摩和其他场

合,玻尔不断地利用他展示在画板上的不同原子电子轨道图像来阐述他的化学元素新理论。

然而,当玻尔试图将他的原子理论推广到化学领域时,在化学家这一更大的群体中却获得了褒贬不一的反映。在玻尔理论形成之初,也许是因为太难并对解决化学问题没有帮助,大多数化学家都没有注意到它的存在。化学家们对玻尔模型不满意的更主要原因是它不能说明分子的结构和化合价,因而认为它不如威廉姆·刘易斯、欧文·朗缪尔等人提出的化学模型。

显然,这时核心的问题成为化学认为有意义的东西在物理学看来则是没有意义的。化学中采用的原子立方体模型中电子必须是静止在空间某一位置上的,而玻尔原子中电子是动态的。到了20世纪20年代初,玻尔的动态原子模型和化学家的静态原子模型之争论进一步扩大为两种不同的科学文化间的对峙:物理学家和化学家对一个好的科学理论的标准是什么这样一个问题各持己见。

虽然大多数化学家认为玻尔模型在分子的结构和化合价方面没有用处,但是他们十分认可玻尔的元素周期律理论。按照物理化学的先驱者、1920年诺贝尔奖获得者瓦尔特·能斯特的说法,铪元素的发现证明了玻尔理论本质上是正确的。进一步地,玻

尔量子理论在现今被称为化学物理这一化学的分支中成功地用于分子光谱学的研究。

尽管玻尔最初设想并付出极大热情建立对物理和化学都有重要意义的普适原子分子理论的计划没有成功,但他的付出并非一无所获。从某种程度上说,玻尔的努力使得量子力学出现,并在20世纪20年代末期发展成量子化学。

量子化学的第一次突破是1927年瓦尔特·海特勒和费里茨·伦敦的H₂分子键的完全量子力学描述,这是几乎完全没有或漠不关心结构化学知识及问题的标新立异的理论物理学家的研究结果。

直到1930年代莱纳斯·鲍林的重要工作才清楚地展现了量子化学的成功非常依赖于化学证据和推理模式,新一代量子化学家们才又不得不从物理思考模式中解放出来,由此创造量子化学交叉学科的新的框架。量子化学的许多奠基人在20世纪20年代都访问过玻尔研究所,但是当量子化学腾飞时玻尔和他的同事也都不能跟上其发展的脚步。

然而玻尔非常了解这门新兴学科并注意到它的重要性,当1929年年轻的埃里希·休克尔来到哥本哈根做量子力学研究时,正是玻尔引导他研究海特勒—伦敦理论并且建议他关注双键问题。