

量子化学发展的哲学启示

徐翠香

(南京化工职业技术学院 应用化学系, 江苏 南京 210048)

摘要: 通过对量子化学发展的回顾和哲学分析, 指出了量子化学的发展是演绎法研究和分析化学研究相结合的成功典范, 而相关理论的不足也揭示了真理的相对性。

关键词: 量子化学; 归纳; 演绎

中图分类号: O641.12⁺1; B-49 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-275X(2009)03-0062-04

1998年在化学史上是划时代的一年。这一年的诺贝尔化学奖授予了库恩(W. Kohn)和波普尔(J. A. Pople)以表彰他们在量子化学领域做出的开创性贡献。库恩发展了电子密度泛函理论, 波普尔发展了量子化学的计算方法。颁奖公告说: “量子化学已经发展成为广大化学家所使用的工具, 将化学带入一个新时代, 在这个新时代里实验和理论能够共同协力探讨分子体系的性质。化学不再是纯粹的实验科学了”。公告还说: “当接近90年代快结束的时候, 我们看到化学理论和计算的研究有了很大的进展, 其结果使整个化学正在经历着一场革命性的变化。”量子化学被提到前所未有的重要地位^[1]。

为什么说是“革命性的变化”呢? 从17世纪波义耳(R. Boyle)开创现代化学以来, 化学一直被认为是一门实验科学。在19世纪末20世纪初, 虽然对化学过程前后能量关系的变化、化学反应前后物质浓度的变化都已经有了深刻认识, 但是对组成物质的基本单元——原子、分子的认识还很模糊, 连原子核也不知道。那时的化学家也主要还是在累积实验事实, 对化学变化的现象作分类、描述工作。一些重要的化学原理和规律, 如门捷列夫元素周期律, 都是根据实验总结归纳出来的。也就是说300年来化学家据以建立化学科学的方法是“实验科学的始祖”培根(F. Bacon)创导的归纳法。1927年Heider-London用量子力学来处理氢分子, 第一次在“精密科学”水平上认识了化学

键的本质, 开创了量子化学或者说开创了理论化学学科, 也标志着化学家开始用另一种探索自然科学的方法——演绎法来研究化学。

1 量子化学的发展

用演绎法研究化学的道路却不是很顺利。让我们回顾一下量子化学发展的历史。

1927年, 海特勒(W. H. Heider)和伦敦(W. London)用量子力学求解氢分子的波函数, 成功地定量阐释了两个中性原子形成化学键的过程, 开创了量子化学。

1928年, 鲍林(L. C. Pauling)在最早的氢分子模型基础上发展了价键理论, 马利肯(R. S. Mulliken)提出了最早的分子轨道理论。

1931年, 贝蒂(H. A. Bethe)提出了配位场理论并将其应用于过渡金属元素在配位场中能级裂分状况的理论研究, 后来, 配位场理论与分子轨道理论相结合发展出了现代配位场理论。价键理论、分子轨道理论、配位场理论是量子化学描述分子结构的三大基础理论。

虽然量子力学以及量子化学的基本理论早在1930年代就已经基本成型, 但是所涉及的多体Schrödinger方程形式非常复杂, 至今仍然没有精确解法, 而即便是近似解, 所需要的计算量也是惊人的。1929年量子力学的奠基人之一狄拉克(P. A. M. Dirac)宣称: “大部分物理和全部化学数学理论的基本规律现在已经完全知道了, 困难只是在于应用这些规律所得到的方程太复杂, 无法解”。狄拉克

的远见卓识本应在化学家中起到鼓舞作用,但是它反倒几乎淹没在一片悲观乃至反对的意见中。因而在此后的数十年中,量子化学进展缓慢,甚至为从事实验的化学家所排斥。1953年舒尔(H. Schull)等人用手摇计算机,摇了2年才完成氮分子的Hartree—Fock等级的从头计算。

20世纪的50和60年代是理论化学的悲观时期,甚至最有威望的理论化学家们对它都不抱多少希望。1958年,马利肯(1966年以分子轨道理论获得诺贝尔化学奖)表示对精确的量子化学计算不抱希望。1960年,鲍林(1954年以化学键理论获得诺贝尔化学奖)曾经说:“也许我们可以相信理论物理学家,物质的所有性质都应当用Schrödinger方程来算。但事实上,自从Schrödinger方程发现以来的30年中,我们看到化学家感兴趣的物质性质只有很少几个作出了准确而又非经验性的量子力学计算。”20世纪60年代初,理论化学家R. G. Parr曾在与友人的信中说:“干吗我们非得憋死在波函数里呢!”。这种情绪反映了当时理论化学家的苦恼。但是,从影响化学行为的角度上看,物质是由电子、质子和中子组成的,别无它物。既然化学的物质基础是统一的,难道化学就不能有统一的理论吗?^[2]

首先给理论化学家带来一线曙光的是库恩和他的助手和学生霍亨伯格(P. Hohenberg)、沈吕九(Lu J. Sham)的密度泛函理论。1964年,霍亨伯格和库恩证明了处于非简并基态的多电子体系其电子密度 $\rho(\mathbf{r})$,确定了该系统基态物理性质的基本变量。例如,该体系基态能量 E_0 可表示为 $\rho(\mathbf{r})$ 的泛函,等于动能、电子与核的作用势能和电子与电子的作用势能之和。称为“泛函”是因为标量 E_0 是函数 $\rho(\mathbf{r})$ 的函数。1965年,提出的Hohenberg—Kohn第二定理相当于波函数量子力学中的变分原理。由此,可以严格证明:用平均场思想折算成单粒子的平均有效势,能将多体作用全部纳入,最后导出Kohn—Sham方程^[2]。这个方程非常简单,几乎是一些经典概念如密度、平均场和有效势在起决定性作用,但实际内涵深刻。它是完全精确的量子理论,它的计算量为Hartree—Fock水平,但却已纳入电子的交换和相关效应,计算精度优于Hartree—Fock方法。此后经过二十余年的发展,密度泛函理论终于形成与分子轨道理论并齐的严格的量子理论构架。它是用电子密度形式而不是波函数形式建成的另一种形式的量子理论。

由密度泛函理论出发,还可以得到微观体系的其它概念,如压力、熵和温度,甚至还得到了类似于宏观热力学的麦克斯韦关系式。总之,密度泛函理论不但给计算分子性质开辟了新途径,更重要的是导致化学的基本概念“经历一个由(老概念)崩溃、重新定义(概念)到(概念)统一化的过程”(帕尔,1975年)。

在计算方面,波普尔深入研究了Hartree—Fock—Roothaan方法,作出两项重要工作:第一,提出“任何具体近似计算方案必须满足坐标变换的不变性条件,即计算结果不能依赖于坐标系的人为选取”。第二,提出“计算量最大的矩阵元(双电子积分)有些可以用原子基本性质的实验值(如原子电离势、电子亲和能等)来近似替代,以减少计算量”。这称为“参数化”或“半经验化”。显然,采用的性质的物理含义愈基本,近似适用的范围就愈广。参数化替代矩阵元的范围愈小,结果就愈不依赖于实验。完全不用参数化的就是“从头算”。这样,基于波普尔的研究,从本20世纪60年代初开始建立了一系列半经验量子化学计算方案,有NDDO(忽略双原子微分重叠)、CNDO(全忽略微分重叠)、NDO(间忽略微分重叠)以及不同的参数化方案的CNDO/1、CNDO/2等方法。在波普尔的基础上又发展出性能更好的半经验量子化学计算方案MINDO/3、MINDO AM1、PM3、ZINDO和SINDO1等。后来高斯函数的引入,突破了实现HFR方程计算的关键障碍。最终实现了半经验计算和从头计算,直至完成最著名的量子化学计算软件包Gaussian—70。后来不断发展成Gaussian—98、Gaussian—03等新版本,1992年起还接纳了密度泛函理论。

20世纪80年代,计算机技术格外地突飞猛进,推动了量子化学计算方法的成熟和推广应用。从1960年至今的数十年内,涌现出了组态相互作用方法、多体微扰理论、密度泛函分析以及数量众多形式不一的旨在减少计算量的半经验计算方法。由于量子化学家们的工作,现在已经有大量商用量子化学计算软件出现,其中很多都能够在普通PC机上实现化学精度的量化计算,昔日神秘的量子化学理论,已经成为化学家常用的理论工具。在做实验之前,化学家就可以先在计算机屏幕上根据统一理论来预计化学行为。

2 认识论的启示

量子化学自诞生起就跟人类的认识方法有着

密切的关系。量子化学是运用量子力学的基本原理和方法来研究和解决化学问题,而量子力学是演绎法最杰出的实例。量子力学形式理论之所以被承认是由于在此后的七十多年中经受了不同领域实验事实的检验,这些领域几乎包括物质科学世界的所有方面。同时,这个理论在各个不同领域的预言后来也得到了实验证实,有的竟符合到12位有效数字,令人惊叹!量子理论所经受实验检验的程度之深、领域之广是任何唯象理论远远不能比拟的。它给统一理论指明了方向。统一理论试图用一套自洽的、完整的形式理论体系,所谓“第一原理”,解释不同领域的各种实验结果。

在西方哲学史上,关于人类认识方法的问题上的争论,主要有两派:一派认为人类的认识方法是演绎法,另一派认为是归纳法。从文艺复兴到19世纪的经典科学,一般称为近代科学。在科学史上,这个漫长的时期主要是积累材料和归纳材料的时期。与这一科学发展状况相适应,产生了经典的科学哲学,它始于培根的归纳主义。培根认为,科学的发展是从个别上升到一般,从经验归纳出理论。但是归纳法不能排除有一天可能遇到的例外。19世纪末20世纪初,越来越多的例外发生了,原有的经典理论已经无法对其进行解释。爱因斯坦(A. Einstein)透过一些实验事实与旧理论的矛盾,进一步察觉到经典物理学理论基础即其基本概念和基本原理的危机。因此,他渐渐对那种根据已知事实用构造性的努力去发现真实定律的可能性感到绝望了。此时,狄拉克创导的演绎法逐渐崭露头角。在理论层次的科学认识中,演绎推论有着特殊重要的意义。首先,演绎推论揭示了前提和结论之间的逻辑联系,把某个领域的科学知识系统的结合成一个严密的体系,从而构成科学的解释性的基础。知识不再是零散的、孤立的,它在体系中逻辑地与基本概括、基本假说联系在一起。再者,演绎推论不但是科学解释的基础,更是作为科学预见的手段。把一般原理运用于研究对象作出的正确推论叫做科学预见。由于一般原理已被实践检验过,由此作出的演绎推论就是有科学根据的,可以作为新的观测和实验的出发点。爱因斯坦曾说过,要创立一门理论,仅仅收集一下记录在案的现象是远远不够的,还必须深入事物本质的大胆的、创造性的思维能力。因此,物理学家不应该仅仅满足于研究那些从属于事物现象的表面因素,相反地,他应该进而采取

理性方法,探索事物的根本性质^[3]。在当时,许多科学理论和命题都走在观察和实验的前边,如尺缩钟慢效应、质能转化、受激辐射、正电子的预言等等。带有强烈理性色彩的思想实验、虚拟实验也得以普遍应用。更加使人感到不可思议的是,全身瘫痪、无法言语、半躺在轮椅里的霍金,居然能构想出宇宙的一个个奥秘——理性在现代科学中的主导作用和强大威力真是令人叹为观止!正由于20世纪物理学,尤其是相对论和量子力学的伟大胜利,演绎法淹没甚至压倒了分析归纳法。但演绎法有着无法克服的局限性:它不能证明其前提的正确性。演绎法是以前提来推知结论的,但前提本身在这里不被证明。如果我们想用演绎法证明某个前提的正确性,就需一些更根本的前提。这样一直往上推,我们就会发现演绎法需要一些普遍性前提作为其立论的根本。这些普遍性前提实际上就是以假设、公理、定律等形式表现在各门学科之中。但是,这些假设、公理、定律又是从何而来的呢?这是演绎法所无法回答的问题。

其实,演绎法和归纳法作为发展科学必不可少的两种手段是相辅相成的,人们对客观事物的认识,正是在演绎和归纳的相互转化的过程中充分发展起来的。演绎必须以可靠的归纳为基础。没有演绎同样也没有归纳,因为归纳总是在一般原理、原则或某种假说、猜想的指导下进行的。

3 真理的相对

近年来,密度泛函理论这一形式理论也受到了一些批评。随着研究的深入,密度泛函理论在计算一些体系性质时招致失败的情况时有报道。由于泛函的具体形式未知,让人无法把握误差。其实,这也表现了科学理论的暂定性和科学真理的相对性。任何科学理论,都有它特定的适用范围和时代的局限性。19世纪末物理学危机以及随之而来的革命就已经向人们昭示过了:卓有成效的经典理论也有自己适用的时空域,超越这个辖域,正确也会变成错误,真理也会化为谬说;经典理论的基础乍看起来固若金汤,其实只是人为的构造,决非一劳永逸、一成不变。

20世纪科学革命和哲学革命的先驱批判学派也指出过科学真理的相对性、时代性和客观性。波普尔(K. Popper)认为,没有一种方法可以评判我们的理论是否反映了真实的世界。科学同其他知识形式的区别在于,科学把它的理论置于可被

观察所推翻的测试。当有竞争的理论出现时,科学家选择那些与观察的真实最一致的理论,而放弃逊一等的理论。尽管我们不能确定现在维持的理论是否真实,但它比过去的理论更接近真实。现代科学革命使科学家更加认识到:科学理论只是科学家借助经验和理性,把握现象或外观,以适当的方式勾画的简单的和易于领悟的世界图像,藉此代替他的感知世界。这样的世界图像并不是原原本本的实在世界本身,而只是人所感知到的实在世界所呈现出来的某种不完备的映射或同构。该图像是用科学概念和数学符号描述的,它只能是近似的和暂定的,仅具有相对真理的颗粒,它随时准备让位于更好的图像^[4]。马赫(E Mach)申明,所有的知识和理论都是可错的、暂定的、不完备的,其发展具有历史的偶然性^[5]。彭加勒(H Poincaré)表示,科学定律只不过是近似的、概然的和暂时的而已;科学理论给我们的仅仅是粗糙的图像,是暂定的和易崩溃的。迪昂明确指出,物理学定律是不完美的、暂定的和相对的,因为它描述了近似地应用的事实,因为它关联的符号太简单了。

总之,密度泛函理论以及量子力学/分子力学(QM/MM)等一些理论的运用,大大简化了计算,使得一些大的体系的研究成为可能。它们虽不完美,有一天可能会让位于更加科学的理论,但在当前发挥着重要的作用。更完美的理论也有待科学家的进一步创造。

4 结语

目前,作为现代化学的重要理论基础的量子化学,已建立了比较健全的理论体系,发展了各种计算方法,并在各个领域发挥重要作用,深化了人类对化学微观过程的认识,成为解释和预测分

子结构和化学行为的通用手段,也让人们进入分子理性设计的高层次领域。它和其他化学分支学科甚至其他学科相互渗透形成一些边缘学科,如量子有机化学、量子无机化学、量子生物化学、量子药物化学、表面量子化学和固体量子化学等。量子化学也深刻地影响到材料、能源、生命科学和高科技的发展,并在工业、农业、国防、医药等领域发挥着日益重要的作用。美国诺贝尔物理奖获得者威尔逊(K G Wilson)曾评论说,量子化学计算方法发展的情况,将决定美国在21世纪是否能占领材料科学的领先地位。日本诺贝尔奖获得者福井谦一指出,由于化学合成技术的进步,已能够按理论设计出来的分子或材料进行合成。创造新的功能分子,如分子设计、药物设计、新材料设计等,这也是20世纪化学的一个重大突破。

20世纪中有人预见以量子化学为基础可以解决和认识化学实验中的所有问题,但是目前尚未形成研究分子层次的统一理论,对许多化学现象和问题还不能用统一的理论来归纳、理解和认识。如分子的平衡性质和非平衡态,反应的过渡态和反应途径,分子-分子体系的相互作用等,都有待于从化学实验结果提高到理性认识。能否出现化学的统一理论将有待于化学家们的创造和努力。

参考文献:

- [1] 陈敏伯. “化学不再是纯实验科学”——1998年诺贝尔化学奖评介[J]. 科学, 1999, 51(1): 58-61
- [2] 谢希德, 陆栋. 固体能带理论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1998
- [3] H 杜卡丝, B 霍夫曼. 爱因斯坦论人生. [M]. 北京: 世界知识出版社, 1984
- [4] 李醒民. 马赫——进化认识论和自然主义的先驱[J]. 自然辩证法通讯, 1995, 17(6): 166-170
- [5] 彭加勒. 最后的沉思[M]. 北京: 商务印书馆, 1999

Philosophical Inspiration on the Development of Quantum Chemistry

XU Cui-xiang

(Department of Applied Chemistry, Nanjing Vocational School for Chemical Industry, Nanjing 210048)

Abstract The development of quantum chemistry was the successful combination of deductive method and research on analytical chemistry based on the review and philosophical analysis, while the deficiency of relative theory revealed the relativity of truth.

Key words quantum chemistry; induction; deduction