

21 世纪物理化学的发展趋势展望

王立斌, 袁 园, 李俊昆

(通化师范学院 化学系, 吉林 通化 134002)

摘 要:文中在详细介绍物理化学及其分支学科的研究对象、发展历程及取得的一系列成果的基础上,展望了 21 世纪物理化学的发展趋势和亟待解决的问题,使物理化学更好的为人类服务。

关键词:物理化学;发展趋势;催化

中图分类号: O64 文献标识码: A 文章编号: 1008-7974(2007)12-0070-04

收稿日期: 2007-10-15

作者简介:王立斌(1954-),男,吉林通化人,通化师范学院化学系副教授,主要从事物理化学方向研究。

物理化学是以物理的原理和实验技术为基础,研究所有物质体系的化学行为的原理、规律和方法的学科。涵盖了从微观到宏观对物质结构与性质的关系规律、化学过程机理及其控制的研究,它是化学以及在分子层次上研究物质变化的其他学科的理论基础。随着科学的迅速发展和各学科之间的相互渗透,逐步形成了若干分支学科:化学热力学、化学动力学、结构化学、液体界面化学、催化化学、电化学、量子化学等。

1 物理化学的发展历程

物理化学经历了漫长的发展时期。物理化学作为一门学科的正式形成是从 1877 年德国化学家奥斯特瓦尔德和荷兰化学家范托夫创刊的《物理化学杂志》开始的。从这一时期到 20 世纪初,物理化学以化学热力学的蓬勃发展为其特征。1906 年,化学热力学的全部基础已经具备。劳厄和布拉格对 X-射线晶体结构分析的创造性研究,为经典的晶体学的发展奠定了基础。阿仑尼乌斯关于化学反应活化能的概念以及博登施坦和能斯脱关于链反应的概念,对后来化学动力学的发展都作出了重要贡献。20 世纪 20~40 年代是结构化学领先发展的时期。这时的物理化学已深入到微观的原子和分子世界,改变了对分子内部结构茫然的状况。

1926 年量子化学的兴起,不但在物理学中掀起了高潮,对物理化学的研究也给予很大的冲击。尤其是在 1927 年,海特勒和伦敦对氢分子问题的量子力学处理,为 1916 年路易斯提出的共享电子对的共价键概念提供了理论基础。1931 年鲍林和斯莱特把这种处理方法推广到其他双原子分子和多原子分子,

形成了化学键的价键方法。1932 年,马利肯和洪德在处理氢分子的问题时根据不同的物理模型,采用不同的试探波函数,从而发展了分子轨道方法。价键法和分子轨道法已成为近代化学键理论的基础。鲍林等提出的轨道杂化法以及氢键和电负性等概念对结构化学的发展也起了重要作用。在这个时期,物理化学的其他分支也都或多或少地带有微观的色彩。

第二次世界大战后到 60 年代期间,物理化学以实验研究手段和测量技术,特别是各种谱学技术的飞跃发展和由此产生的丰硕成果为其特点。电子学、高真空和计算机技术的突飞猛进,不但使物理学的传统实验方法和测量技术的准确度、精密度和时间分辨率有很大提高,而且还出现了许多新的谱学技术。光化学获得了长足的进步,因为光谱的研究弄清楚了光化学初步过程的实质,促进了对各种化学反应机理的研究。先进的仪器设备和检测手段也大大缩短了测定结构的时间,使晶体化学在测定复杂的生物大分子晶体结构方面有了重大突破,青霉素、维生素 B₁₂、蛋白质、胰岛素的结构测定和脱氧核糖核酸的螺旋体构型的测定都获得成功。电子能谱的出现更使结构化学研究能够从物体的体相转到表面相,对于固体表面和催化而言,这是一个得力的新的研究方法。

70 年代以来,分子反应动力学、激光化学和表面结构化学代表着物理化学的前沿阵地。研究对象从一般键合分子扩展到准键合分子、范德瓦耳斯分子、原子簇、分子簇和非化学计量化合物。在理论研究方面,快速大型电子计算机加速了量子化学在定量计算方面的发展。对于许多化学体系来说,薛定谔

方程已不再是可望而不可解的了。福井谦一提出的前线轨道理论以及伍德沃德和霍夫曼提出的分子轨道对称守恒原理的建立是量子化学的重要发展。物理化学还在不断吸收物理和数学的研究成果,加强了各学科之间的相互融合。

2 物理化学各学科的现状 & 未来发展趋势

20 世纪的物理化学随着物理科学发展的总趋势偏重于微观的和理论的研究,取得不少里程碑作用的成就,如化学键本质、分子间相互作用、分子结构的测定、表面形态与结构的精细观察等等。

尽管物理化学迄今为止已取得了许多前人不曾想象的成绩,但目前看来仍存在三方面的问题:一是宏观和微观研究应该加强;二是微观结构研究要由静态、稳态向动态、瞬态发展,包括反应机理研究中的过渡态问题,催化反应机理与微观反应动力学问题等;三是应该参与到复杂性研究中去,在物质体系中化学复杂性是直接关系人类生存与进步,可以用实验方法进行研究。

总之,物理化学留给 21 世纪的问题甚多,如何使物理化学更好地服务于人类是 21 世纪面临的革命性问题。

2.1 结构化学

结构化学是在原子、分子水平上研究物质分子构型与组成的相互关系,以及结构和各种运动的相互影响的化学分支学科。它是阐述物质的微观结构与其宏观性能相互关系的基础学科。结构化学是一门直接应用多种近代实验手段测定分子静态、动态结构和静态、动态性能的实验科学。它要从各种已知化学物质的分子构型和运动特征中,归纳出物质结构的规律性。结构化学还要说明某种元素的原子或某种基因在不同的微观化学环境中的价态、电子组态、配位特点等结构特征。另一方面,从结构化学的角度还能阐明物质的各种宏观化学性能和各种宏观非化学性能与微观结构之间的关系及其规律性。与其他的化学分支一样,结构化学一般从宏观到微观、从静态到动态、从定性到定量按各种不同层次来认识客观的化学物质。

演绎和归纳仍是结构化学研究的基本思维方法。近代实验物理方法的发展和应用于结构化学提供了各种测定微观结构的实验方法;量子力学理论的建立和应用又为描述分子中电子和原子核运动状态提供了理论基础。近代测定物质微观结构的实验物理方法的建立,对于结构化学的发展起了决定性的推动作用。 X -射线衍射方法和原理上相当类似的中子衍射、电子衍射等方法的发现与发展,大大地丰富了人们对物质分子中原子空间排布的认识,并

提供了数以万计的晶体和分子结构的可靠结构数据。1982 年诺贝尔化学奖得主 A. Klug 开创“晶体电子显微学”,并用于揭示核酸、蛋白质复杂物的结构。这种三维重构技术使电子显微镜的视野从二维空间发展到三维空间。A. M. Cormack 发明了 X -射线断层扫描仪 (CT) 用于医学诊断,获得 1979 年诺贝尔生理学医学奖。

总之,在结构化学领域随着分析仪器和测定精度的日新月异,新型结构分析仪器的不断推陈出新,结构化学在 21 世纪将会大展宏图。生物大分子的结构研究,过去主要依靠 X -晶体结构分析做静态研究。由于实际上它们都在溶液中发挥功能,而且它们的结构是易变的,所以 20 世纪后期用核磁共振谱法研究大分子在溶液中的动态结构引起人们重视。催化剂研究推动了表面结构研究。用 SIM 或 AEM 以及其他谱学方法研究催化表面的结构以及催化过程,也都有重要成果。

2.2 化学热力学

化学热力学是物理化学和热力学的一个分支学科,它主要研究物质系统在各种条件下的物理和化学变化中所伴随着的能量变化,从而对化学反应的方向及反应进行的程度作出准确的判断。化学热力学的核心理论有三个:所有物质都具有能量,能量是守恒的,各种能量可以相互转化;事物总是自发的趋向于平衡态;处于平衡态的物质系统可用几个可观测量描述。化学热力学是建立在三个基本定律基础上发展起来的。

一般公认,迈尔于 1842 年首先提出普通“力”的转化和守恒的概念。1840 ~ 1860 年间用各种不同的机械生热法,进行热功当量测定,给能量守恒和转化概念以坚实的实验基础,从而使热力学第一定律得到科学界的公认。为了提高热机效率,1824 年卡诺提出了著名的卡诺定理,他得到的结论是正确的,但他却引用了错误的“热质论”。为了进一步阐明卡诺定理,1850 年克劳修斯提出热力学第二定律,他认为“不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”,相当于热传导过程的不可逆性。1912 年,能斯特提出热力学第三定律,即绝对温度的零点是可能达到的。其他科学家还提出过几种不同表达方式,其中 1911 年普朗克的提法较为明确,即“与任何等温可逆过程相联系的熵变,随温度的趋近于零而趋近于零”。这个定律非常重要,为化学平衡提供了根本性原理。热力学第一、二、三定律虽是现代物理化学的基础,但他们只能描述静止状态,在化学上只适用于可逆平衡态体系,而自然界所发生的大部分化学过程是不可逆过程。因此对于大自然发生

的化学现象,应从非平衡态和不可逆过程来研究。

19世纪人们开始研究热导扩散和电导等现象,但仅仅限于对近似平衡的非平衡状态和过程的研究。20世纪60年代,开始对远离平衡的非平衡状态和过程的研究以后,热力学理论取得了重大的进展。

21世纪的热点研究领域有生物热力学和热化学研究,如细胞生长过程的热化学研究、蛋白质的定点切割反应热力学研究,生物膜分子的热力学研究等;另外,非线性和非平衡态的化学热力学与化学统计学研究、分子体系的热化学研究等也是重要方面。

2.3 化学动力学

化学动力学是研究化学反应过程的速率和反应机理的物理化学分支学科,它的研究对象是物质性质随时间变化的非平衡动态体系。时间是化学动力学的一个重要变量。

经典的化学动力学实验方法不能制备单一量子态的反应物,也不能检测由单次反应碰撞所产生的初生态产物。分子束即分子散射,特别是交叉分子束方法对研究化学元反应动力学的应用,使在实验上研究单次反应碰撞成为可能。分子束实验已经获得了许多经典化学动力学无法取得的关于化学元反应的微观信息,分子反应动力学是现代化学动力学的一个前沿阵地。

20世纪化学动力学有两大突破:一是 N Sennov^{en}的化学链式反应理论,获1956年诺贝尔化学奖;另一个是化学家 D R Herschbach与李远哲的微观反应动力学的研究,发展了交叉束方法,并应用于化学反应研究,获1986年诺贝尔化学奖。再就是 A H Zewail用飞秒激光技术研究超快过程和过渡态。由于这一贡献,他获得1999年诺贝尔化学奖。

化学动力学作为化学的基础研究学科将会在21世纪有新的发展,如利用分子束技术与激光相结合,研究基态反应动力学,用立体化学动力学研究反应过程中反应物分子的大小、形态和空间取向对反应活性以及速率的影响,以及用飞秒激光研究化学反应和控制化学反应过程等。

2.4 催化化学

催化剂是化学研究中的永久的主题。催化剂具有改变化学反应速度的特殊作用。生物体内产生的化学反应均借助于酶催化。生物催化如此定向、如此精确地进行着,至今人们还难于模拟酶催化反应。催化剂是一种改变化学反应速度而在其过程中自身不被消耗掉的物质,它可使化学反应速度改变几个到十几个数量级。对于有益的化学反应,就有如何加快反应速度的问题,就会有催化剂的研究。在化工生产(如石油化工、天然气化工、煤化工等)、能源、农业

(光合作用)、生命科学、医药等领域均有催化剂的作用和贡献。

根据催化剂的物理和化学性质,可将其分为以下几类:

(1)多相催化。这类催化剂是固体材料如分子筛、金属、金属氧化物、硫化物等。催化反应发生在固—气相的界面上,大部分化学工艺流程均为多相催化,如合成氨、石油催化裂化等。

(2)均相催化。这类催化剂通常是含有金属的复杂分子,催化反应在气相或液相中进行,催化剂和反应物均溶解于气相或液相中,如烯烃聚合、茂金属催化等。

(3)光催化。吸收光能促进化学反应,如光合作用。

(4)电催化。利用化学方法使电极表面具有催化活性。

(5)酶催化和仿酶催化。酶在生物体内起着重要的催化作用,同时酶也可用于工业生产,如用酒曲造酒。酶是一种高分子量的蛋白质,天然酶的结构测定以及催化活性与机理研究是21世纪催化研究的前沿领域,也是一项十分复杂和棘手的工作,有待各个学科交叉(化学、物理和生物)配合研究和仪器与方法的创造。

模拟金属酶是模仿酶的活性中心,即模拟其中某些活性氨基酸与金属的配位设计合成配合物,形成配位催化,以简化和模仿酶催化过程。由于酶的结构十分复杂,搞清楚酶催化过程,绝非短期研究能解决。但酶活性中心的结构信息引起人们的关注,企图仿照天然酶人工制造化学酶。这是设计和合成新催化剂的一个新途径。如不对称催化氢化的手性催化剂就是利用铑或钌的手性配合物,使脱氢氨基酸催化氢化成光学活性的 α -氨基酸,其对映选择性与酶催化的结果可相比美。模拟酶催化领域在21世纪将会有重大突破。

在20世纪,尽管化学家们研制成功了无数种催化剂,并应用于工业生产,但对催化剂的奥妙所在,即作用原理和反应机理还是没有完全搞清楚。因此科学家们还不能完全随心所欲地设计某一特定反应高效催化剂,而要靠实验工作去探索,以比较多种催化剂的性能,筛选出较好的催化剂。所以研究催化剂及其催化过程的科学,还将进一步深入和发展。用组合化学法快速筛选催化剂将是21世纪的重要研究课题。

2.5 量子化学

量子化学是近代结构化学的主要理论基础。量子化学中的价键理论、分子轨道理论以及配位场理

论等,不但能用来阐明物质分子构成和原子的空间排布等特征.而且还用来阐明微观结构和宏观性能之间的联系.由于量子化学计算方法的发展和逐步提高完善,加上高速电子计算机的应用,有关分子及其不同聚集状态的量子化学方法已有可能用于特殊材料的“分子设计”和制备方法的探索,把结构化学理论推广.

20世纪中期量子化学曾经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.如从1928年L. C. Pauling提出的价键理论, R. S. Mulliken提出的分子轨道理论,到H. A. Bethe的配位场理论, R. B. Woodward和R. Hoffmann的分子轨道对称守恒原理,福井谦一的前线轨道理论,一直到1998年诺贝尔化学奖得主W. Kohn的电子密度泛函理论和J. A. Pople的量子化学计算方法和模型化学.这一发展过程整整花了70年时间.

纵观量子化学发展的历史过程,不难看出只有量子力学基本原理和化学实验密切结合,量子化学的理论研究才能不断出现新的突破和开创新局面.现在根据量子化学计算可以进行分子的合理设计,如药物设计、材料设计、物性预测等.20世纪中期有人预见以量子化学为基础可以解决和认识化学实验中所有问题.但是目前尚未形成研究分子层次的统一的理论,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、分子与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论认识.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.

物理化学是化学科学的理论基础,物理化学能否健康、协调的发展,直接影响甚至制约整个化学学科的长期发展.进入新世纪,物理化学不仅在化学而且在生命、材料、能源和环境等重大科学领域中越来越发挥着不可替代的作用.21世纪物理化学研究对象将不断扩展,研究内容将不断扩充,研究手段将不断进步.物理化学在继续进行分子层次的基础研究的同时,将更加重视分子以上层次的复杂体系基础研究,并密切与生命、材料、能源、环境等领域交叉.我国物理化学的发展应强调理论与实践方法的自主创新和理论与实验的紧密结合,加强具有创新思维人才的培养,更好地服务于国家目标和产业革新.物理化学在其自身发展过程中必然出现一些瓶颈问题,这里有学科的问题,而更重要的是人才培养的问题.物理化学需正视这样的挑战,把握好机遇,开创科学发展的新局面.

在世纪之交,展望21世纪物理化学事业的发展和物理化学对人类生活的影响,我们充满信心,亦倍感兴奋.物理化学是至关重要的,物理化学的发展是有限的,它将帮助我们解决21世纪所面临的一系列问题,物理化学将迎来它的黄金时代.

参考文献:

- [1] 陈新滋. 物理化学的发展史和研究内容[J]. 中国高教研究, 1999(9): 43-44.
- [2] 白春礼. 中国化学的发展与展望[J]. 化学教育学报, 2006(9): 13-15.
- [3] 袁思民. 物理化学的发展与思路[J]. 化学教育, 2002(11): 35-37.
- [4] 唐建华. 20世纪化学的回顾与21世纪化学之展望[J]. 电厂化学文献, 2005(6): 22-23.
- [5] 王拂松, 彭旭明. 展望21世纪的化学[J]. 化学教学研究, 2000(5): 22-24.

Development Trend of Physical Chemistry in 21st Century

WANG Li-bin et al

(Department of Chemistry, Tonghua Teachers College, Tonghua, Jilin 134002)

Abstract Based on describing the physical chemistry and its subdisciplines research object development course and a series of obtained achievements in detail, this article has forecast the development trend and questions to be solved of the physical chemistry in 21st century, which makes the physical chemistry better serve for the humanity.

Key words: Physical chemistry, development trend, catalytic