

国家自然科学基金青年基金项目 (11604224) 资助

辽宁省自然科学基金指导计划面上项目 (20180550861) 资助

吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题资助项目 (201708) 资助

辽宁省教育厅科学研究项目 (LJZ2016031、LJZ2016030) 资助

沈阳建筑大学学科涵育项目二期 (XKHY2-105、XKHY2-101) 资助

氢键晶体压力下 结构物性的研究

颜婷婷 喜冬阳 樊旭峰 著

Qingjian Jingti Yali Xia

Jiegou Wuxing De Yanjiu

中国矿业大学出版社

国家自然科学基金青年基金项目(11604224)资助

辽宁省自然科学基金指导计划面上项目(20180550861)资助

吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题资助项目(201708)资助

辽宁省教育厅科学研究项目(LJZ2016031、LJZ2016030)资助

沈阳建筑大学学科涵育项目二期(XKHY2-105、XKHY2-101)资助

氢键晶体压力下结构物性的研究

颜婷婷 喜冬阳 樊旭峰 著



中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书以几种典型的氢键有机晶体为研究对象,深入探究压力对其结构、性质的影响,从而有助于人们进一步了解氢键的物理本质,探索有机晶体各相之间的关系问题,以及通过压力调控获得具有新性质的新结构材料,为基础研究和工业研究提供一定的实验理论依据。全书主要内容包含静态高压科学、动态高压科学、计算模拟高压科学、氢键、晶体的高压研究、几种典型的氢键有机晶体的高压研究等。

本书可供相关专业的研究人员借鉴、参考,也可供广大教师和学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

氢键晶体压力下结构物性的研究 / 颜婷婷, 喜冬阳, 樊旭峰著. — 徐州: 中国矿业大学出版社, 2018.12

ISBN 978 - 7 - 5646 - 4277 - 8

I. ①氢… II. ①颜… ②喜… ③樊… III. ①氢键—有机晶体—高压相变—研究 IV. ①O792②O521

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第294054号

书 名 氢键晶体压力下结构物性的研究

著 者 颜婷婷 喜冬阳 樊旭峰

责任编辑 何晓明

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 江苏淮阴新华印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 10.75 字数 210 千字

版次印次 2018 年 12 月第 1 版 2018 年 12 月第 1 印刷

定 价 36.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

高压科学是一门融合了天文学、地球科学、材料科学等领域的综合性学科,主要用来研究物质在受到高压作用时所发生的一系列状态、结构及性质的变化规律。

高压状态下的物质普遍存在于自然界中,如海洋深处就是高压环境,地球中心的压力约 360 GPa,恒星、行星表面及内部都处于高压环境中,金星表面环境为 90 atm(1 atm=101 325 Pa),中子星内部压力可达到 10^{30} atm,星际空间的压力低至 10^{-32} atm,自然界中存在的压力范围超过 60 个数量级,这远远超过了其他的物理变量。

科学家们在实验室中利用金刚石对顶砧装置或者大腔体的压机,已经能够创造出高于 600 GPa 的压力,其压力已远远超过地球的地心压力。与此同时,各种创新技术的涌现(同步辐射、双面激光加温、X 光发射谱等)为人类认知地球内部构造和原理提供了有效的原位窗口。

社会和经济的发展不断刷新人类对新材料和新功能的追求,设计、合成具有更优功能化的新材料是新世纪发展的重要课题之一。高压科学为我们展现了一幅全新的立体画卷。一方面,高压科学有助于人们理解材料在更广热力学范围内的行为,包括极端条件下电子排布和化学键的关系;另一方面,对比传统参量温度(T)和组分(X),压力(P)可以具有更大的变化范围,压力、温度和化学组分相结合,通过压力改变(缩短或延长)物质中分子或原子之间的距离,从而影响物质内部的电子排布、能带结构等特性,使物质本身的物理化学性质得到改变,从而制备出更多常规条件下无法合成的具有独特结构和性质的新型材料。

作为高压科学的“三驾马车”,静态压缩、动态压缩、理论模拟相互补充和支持,加深了我们对极端条件下原子行为和化学键本质的理解,实现了高压科学从“观测科学”到“控制科学”的发展。有计算表明,在百万大气压下,平均每种物质出现 5 个新相。高压下原子以新的基态和价态存在,降低反应势垒,为极端条件下实现新奇的化学反应提供了路径。高压科学的这些特点为科学家

合成超硬材料、超导材料、储氢材料及研究极端条件下生命起源打开了一扇大门。众所周知,金刚石就是石墨的高温高压相,其硬度为 90~120 GPa。立方氮化硼(c-BN)在自然界中并不存在,人们通过触媒在 6.2 GPa 和 1 350 °C 条件下合成出维氏硬度 60 GPa 的 c-BN,并在工业领域广泛应用。

现今,高压科学与技术一方面已被充分运用到现实生活中,如高温高压食物处理,既保持了食物的新鲜程度,又延长了其存储期限;另一方面,高压学科和各基础学科相结合,开创了基础学科研究的新时代。将高压应用于地球物理、探测行星内部的物质构造等探测领域,人们得以更深入地认识宇宙的演变和世界的本质。物理、化学、材料学等学科,通过对物质高压特性和变化的探索,创造出新的超导、超硬、储氢等功能材料。生物学科,通过研究 RNA、DNA 等大分子蛋白质的高压变化,更深层地了解了生命的起源和演化。可以说,高压科学扩展了各个学科领域范围,为基础学科的进一步发展提供了新路径。

在本书撰写过程中,得到了沈阳建筑大学理学院马振宁老师、汪青杰老师、张延年老师、李星老师、李强老师、王逊老师、于智清老师、刘悦老师、吕晶老师、王俊海老师、李婷老师,吉林大学超硬材料国家重点实验室的邹勃老师、王凯老师、段德芳老师等的大力帮助,并提出了宝贵意见,在此表示衷心的感谢!

本书得到了国家自然科学基金青年基金项目(11604224)、辽宁省自然科学基金指导计划面上项目(20180550861)、吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题资助项目(201708)、辽宁省教育厅科学研究项目(LJZ2016031、LJZ2016030)、沈阳建筑大学学科涵育项目二期(XKHY2-105、XKHY2-101)资助。

著 者

2018 年 6 月

目 录

第 1 部分 高压科学、氢键晶体概述

第 1 章 静态高压科学	3
1.1 静高压装置	6
1.2 DAC 高压实验技术	8
1.3 拉曼散射光谱表征	17
1.4 同步辐射光谱表征	20
1.5 静高压科学的技术挑战	23
第 2 章 动态高压科学	33
2.1 动态高压实验技术	33
2.2 动态加载下微结构的演化及缺陷分布	35
2.3 爆轰及冲击诱导化学	37
2.4 熔化、凝固和固-固相变的表征	39
2.5 复杂加载路径控制	40
第 3 章 计算模拟高压科学	42
3.1 密度泛函理论	44
3.2 晶格振动	47
3.3 压缩科学理论研究的需求与挑战	48
第 4 章 氢键及其高压研究	55
4.1 氢键的定义	55
4.2 相变动力学	58
4.3 氢键晶体的高压研究	61

第2部分 几种典型的氢键有机晶体的高压研究

第1章 草酰胺氢键有机晶体的高压研究	71
1.1 研究背景	71
1.2 实验方法	72
1.3 高压拉曼实验结果与分析	73
1.4 高压同步辐射实验结果与分析	77
1.5 小结	81
第2章 联二脲氢键有机晶体的高压研究	82
2.1 研究背景	82
2.2 实验方法	83
2.3 高压拉曼实验结果与分析	84
2.4 高压同步辐射实验结果与分析	89
2.5 小结	92
第3章 三聚氰酸·三聚氰胺氢键超分子晶体的高压研究	93
3.1 研究背景	93
3.2 实验方法	95
3.3 高压拉曼实验结果与分析	96
3.4 高压同步辐射实验结果与分析	102
3.5 小结	105
第4章 三聚氰胺·硼酸氢键超分子晶体的高压研究	106
4.1 研究背景	106
4.2 实验方法	108
4.3 高压拉曼实验结果与分析	109
4.4 高压同步辐射实验结果与分析	114
4.5 小结	116
第5章 对氨基苯甲酸多晶型体系的高压研究	117
5.1 研究背景	119

5.2	实验方法	120
5.3	高压拉曼实验结果与分析	121
5.4	计算模拟结果分析	127
5.5	小结	133
第 6 章	3,4-吡啶二酸多晶型体系的高压研究	134
6.1	研究背景	134
6.2	实验方法	135
6.3	高压拉曼实验结果与分析	136
6.4	小结	146
第 7 章	能源材料卡巴肼的高压研究	147
7.1	研究背景	147
7.2	实验方法	148
7.3	高压拉曼实验结果与分析	149
7.4	高压同步辐射实验结果与分析	154
7.5	小结	158
参考文献		159

第 1 部分
高压科学、氢键晶体概述

第1章 静态高压科学

最早的高压科学研究可追溯到1762年,佛罗伦萨学院的J. Canion对水进行的压缩性实验,从此开创了人类对物质进行高压研究的先河。此后一直到19世纪末,科学家们所进行的高压实验几乎都局限于对气体和液体的压缩性研究。1903年,G. Tammann根据体积随压力变化不连续的现象进行固体相变与熔点的测定,首次进行了高压相变的研究。在这将近150年的时间里,高压科学的研究一直在0.5 GPa以内的压力范围下进行,是高压研究的早期阶段^[1]。

1906年以后将近半个世纪,现代高压科学的创始人Percy W. Bridgman(1882~1961)进一步推动了高压科学和高压实验技术的发展。为了表彰他对为高压科学所做出的突出贡献,瑞典皇家科学院授予他1946年的诺贝尔物理学奖。Bridgman提出的“多级加压原理”和“大质量支撑原理”为以后高压实验装置的建立和高压实验技术的发展奠定了理论基础。他所发明的对顶砧高压装置被后人命名为“Bridgman压砧”,其加压原理到现在还一直被高压科学界所使用。Bridgman使用他所设计的高压装置系统地研究了液体的黏度、固体的力学性质、电阻变化、融化现象、相变等宏观的压力效应和物理行为。在这个时期里,A. W. Lawson等用X射线衍射技术分析高压下物质的结构,将高压科学带入了研究物质结构的微观领域。电学方面,人们发现不同的电子轨道对体积变化的反应不同。Drickamer提出用“压强调制”来形容电子能级和体积变化之间的关系。外界压强可以有效地改变物质内部结构的局部对称性,破坏电子能级的简并性,从而调制物质的电子结构。这种效应一方面表现为高压下体系新基态的形成,产生与常压相比完全不同的电学、光学、磁学或是化学特性。例如,物质在高压下由绝缘体到金属的转化,压强引起的超导电特性,电子由给体到受体的转移现象,等等。代表性工作如碘(I_2)随着压强的升高由绝缘体→半导体→二价金属→单原子金属的一系列变化研究。另一方面,人们开始利用该观点来解释高压下体系的电学及相关现象。体系在高压下形成的新自由度导致了物质特性变化。例如,高压下电子运输、光学性

质、磁学、超导性能的变化等。人们的研究方向也逐渐向超晶格、层状结构、有机超导体、玻璃与合金等新材料发展。另外,结构和热力学方面,主要包括状态方程、结构相变、晶格和分子动力学等方面的研究。代表性工作如在 400~700 kbar(1 bar=100 kPa)发现的卤化铯新相以及氢气在 1~2 Mbar 拉曼光谱的探测等。

该阶段的其他研究方向诸如:① 状态方程。高压状态方程对解释高压下物质的物理化学特性具有重要意义,它是理论原子间相互作用势和行星内部研究的基础。此时,人们意识到对大于 500 kbar 的高压缩性物质(如碱金属卤化物、分子晶体)的状态方程研究对军事上的爆炸科学具有重大意义,同时也对理论模型提供了新的约束条件。② 结构相变。1903 年,G. Tammann 对固体高压下熔点与结构变化的探索,开创了高压相变研究的先河。对物质相变的研究不仅是对相变点附近物质性质变化的解释,也是对结构变化机制的挖掘。特别是变化的临界温度 T_c 。在高压下的变化让人们获得了物质相图中某些特别区域的环境要求。比如高压将 T_c 降低到近 0 K 时,量子现象可以有效地影响相变时的物质的临界物理、化学性质。③ 相互作用。原子间相互作用势的渐变梯度决定了晶格振动的频率。因此,高压下晶格振动模式及其随压强变化的研究能够提供分子或原子相互作用力的重要信息。这也为分析高温下晶格振动的变化起到了辅助的作用。晶格振动的变化主要源于晶体势能的非谐效应。该效应的量级决定了对应模式非简谐运动的大小。例如, Franck 等对固态 He 的非谐声子振动模式进行了探测,从而得到 He 的原子间相互作用在高压下的信息。

20 世纪 50 年代,为了进行工业应用和地质学的研究,科学家们开始合成人造晶体(如石榴石和金刚石),这进一步推动了高压实验技术的发展。高压科学研究的内容逐渐从宏观固体的热力学性质深入到原子、分子的相互作用和电子运动规律的压力效应。H. G. Drickamer 率先将物质光学性质的研究带入高压领域,进行了一系列的高压光谱研究。与此同时,利用其他的高压测量技术如高压核磁共振、高压中子衍射、高压穆斯堡尔谱进行高压科学的研究也相继展开。同一时期,从爆炸技术开始的动态高压技术也有了较快的发展,比如飞片技术和轻气炮技术,动高压是以爆炸科学为基础的高压学科,属绝热压缩过程,在固体粉末爆炸的同时,气体的压缩和粒子间的摩擦使得粉末局部产生高温高压极端条件。理论上,只要提高脉冲加载源的能量密度就可以提高最高压强,即动高压的最高压强是不受限制的,目前实验室中动高压可实现的最高压力为几百吉帕以上。遗憾的是,动高压的载压过程不能对温度和时

间进行控制,无法详尽地对物质变化过程进行探测。20 世纪 70 年代以来,金刚石对顶砧装置、激光技术和同步辐射技术有了突飞猛进的发展,这大大推动了高压下 Raman 光谱、Brillouin 散射和快速 XRD 结构测定等技术的发展,与此同时,激光加温技术也得到了发展与应用,把高压科学的研究提高到了一个新的水平,让人们成功地模拟出地心的极端条件并进行物质性质探测,如熔融态硅酸盐在高压下黏度和密度的研究揭示了地球内部的层状结构和岩浆的形成机制。

到目前为止,实验室内可获得的静高压已超过 $500 \text{ GPa}^{[2]}$,静态温度超过 $6\,000 \text{ K}$,已远远超过了探索地心信息所需要的极端条件范围,使人们获得地球的内部的构造、压强、温度分布以及地心的具体环境状况^[3],如图 1-1-1 所示。近年来,Fe-K_β 的高温高压 X 光发射谱研究表明,地幔深度为 $1\,000 \text{ km}$ ($1\,900 \text{ K}$)~ $2\,200 \text{ km}$ ($2\,300 \text{ K}$)处,高自旋 Fe 会转变为低自旋状态,充分解释了前人探测到地震波不连续性的现象。2014 年,利用高压多晶同步辐射衍射方法,发现含铁的硅酸盐钙钛矿 $[(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3]$ 在下地幔深部的温度、高压强条件下分解为无铁钙钛矿和六方结构相,刷新了人们对地球下地幔矿物组成的认知。

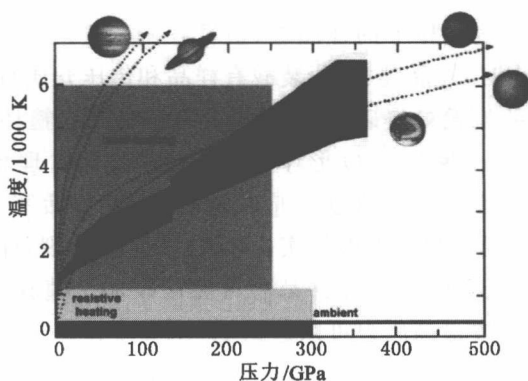


图 1-1-1 现阶段静高压实验可达到的压力和温度范围

现实世界中,不同的压强、温度环境造就了不同的物质聚集形态。近到日常生活小工具的应用,远到宇宙的天体演变,压强无处不在。为了方便对不同量级的压强进行描述,应用于不同压强环境与研究中,人们对压强的单位规定如下:① 压强的国际单位——帕斯卡(Pa),单位面积上承受的力, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$; $1 \text{ GPa} = 10^3 \text{ MPa} = 10^6 \text{ kPa} = 10^9 \text{ Pa}$ 。② 标准大气压(atm),标准大气条件下海平面气压, $1 \text{ atm} = 1.013\,25 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。③ 巴(bar),常用的压强单位,虽不属

于国际单位制,但已被欧盟律法所承认。 $1\text{ bar}=10^5\text{ Pa}=0.986\ 92\text{ atm}\approx 1\text{ atm}$;
 $10\text{ kbar}=1\text{ GPa}$; $1\text{ Megabar}=100\text{ GPa}$ 。④ 工程大气压(at),定位为每平方
厘米千克数, $1\text{ at}=1\text{ kg/cm}^2$; $1\text{ at}=9.8\times 10^4\text{ Pa}$ 。

1.1 静高压装置

高压科学的发展与高压实验技术的进步联系非常紧密,高压实验技术是
高压科学的基础。从高压科学发展的历程来看,每次高压实验技术取得重大
突破之后都会为高压科学带来广阔的发展空间。高压实验技术主要包括以下
三个方面:① 压力的产生和测量技术;② 各种物理量的高压原位测量技术;
③ 高压与其他极端条件相结合,如高温高压和低温高压。

认识并了解压力最简单直接的方法是利用机械力产生垂直并且均匀分布
的压力。而这种压力通常都是利用活塞在内含液体的圆筒中垂直运动来实现
的,基本过程如图 1-1-2 所示^[4]。图 1-1-2(a)所示为通过挤压圆筒和活塞对样
品产生压力,而图 1-1-2(b)所示则为沿着圆筒分别挤压两个相对活塞对样品
施加压力。活塞-圆筒装置是一种最简单产生高压的实验装置,厚壁圆筒(如
掺 Co 的 WC 等)作为高压下的样品腔,活塞在圆筒中可自由移动,当活塞和
圆筒底部距离减小时,样品腔(里面装载有样品和传压介质)体积减小,压力增
加。为了提高活塞-圆筒的爆破压力,该类装置都会配有箍环。对于样品腔的
密封则可采用 Poulter 密封或 O 形环密封原理来实现。理想条件下,无论多
大的压力都可以实现。然而,在实际应用过程中,这种活塞-圆筒装置具有明
显的缺陷。比如圆筒的材质不够结实,一定压力下会破裂,样品也会漏出。高
压条件下,活塞、栓、封垫、探测器件都有可能被破坏。随着技术的不断改进,
目前活塞-圆筒式装置最高压力可以达到 10 GPa 左右。

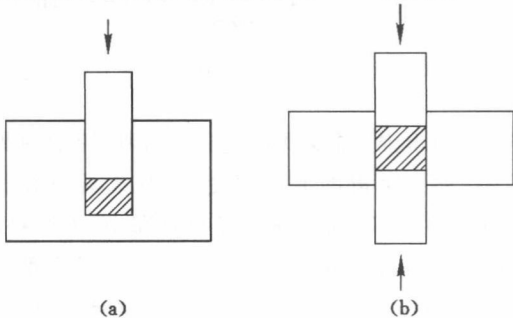


图 1-1-2 活塞-圆筒高压装置示意图

多顶砧装置常常用于压缩大体积的固体样品,其中一部分多顶砧装置包含几个完全相同的活塞对顶砧,向内对样品挤压产生压力,如图 1-1-3 所示。对顶砧的数量决定了样品最终的形状,通常为多面体,如四面体、立方体和八面体等。多顶砧装置通常都需要很大的实验操作空间。早期的实验过程中,采用水压驱动各个对顶砧。如今,由于先进的机械技术,一些导块可以被单一液压活塞压缩,可以驱动 6~8 个对顶砧。人们设计了大量不同构造的多顶砧装置,而其中最常用的为 Dia 型装置[图 1-1-3(b)],在这个装置中,一个导块被用来压缩 6 个对顶砧。另一种常用装置为裂球装置,由裂成六瓣的球构成。每一瓣被切去顶端,在球中心组成一个立方体形状的空腔。在空腔内填入 8 个立方体形状的砧,每个砧又切去一个顶角,组成一个八面体空腔。利用油压驱动第一级的 6 个砧,随之带动第二级,对腔体内的样品产生高压。

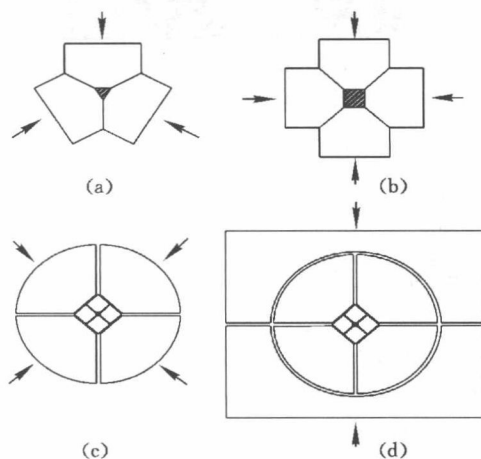


图 1-1-3 不同类型的多顶砧高压装置示意图

常见的多顶砧装置主要有四面顶和六面顶两种。H. Tracy Hall 在 1958 年发表了第一篇关于四面顶压机的文章,被誉为 MAA 之父。Hall 实现了 10 GPa 和 3 000 °C 的极端条件,图 1-1-4 所示为当时设计的顶压机图片。

与此类似,六面顶加压过程需要 6 个顶砧同时从 3 个正交方向推进以减小样品腔体积,以提高压力。根据推进方式不同,可分为铰链式、分割球式和紧装式四滑座式等。铰链式由 6 个独立油缸作为压力源,推动 6 个活塞同时对立方体传压介质进行挤压,产生高压。分割球式以单油缸作为压力源,单轴方向施加压力,通过二级分割球压缩样品腔,实现多个方向同时对样品进行压

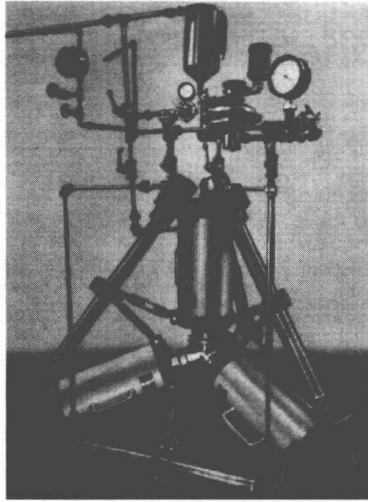


图 1-1-4 H. Tracy Hall 于 1958 年设计的一面顶压机的照片

缩。紧装式四滑座式也以单油缸作为压力源,但是采用滑座导轨将单轴方向的压力分为多个方向的二级压缩。

1.2 DAC 高压实验技术

目前,静高压领域应用最为广泛的装置是金刚石对顶砧(DAC)装置。第一次报道利用金刚石产生高压是在 1950 年,当时金刚石只是作为样品的容器进行的相关报道。然而,这仍被认为是高压实验技术重大变革的一个开端。1959 年,两个独立的实验室几乎同时设计制造出了目前高压界仍在广泛使用的 DAC。美国国家标准局(National Bureau of Standards, NBS)的 Charlie Weir 制造了世界上第一个 DAC,用其观测了物质在偏光显微镜下的结晶状态并进行了红外吸收光谱的测量,图 1-1-5 所示为原物照片。美国芝加哥大学的 Jamieson、Lawson 和 Nachtrieb 利用自己的 DAC 进行了第一次原位 XRD 的实验(腔体压力为 3 GPa)。

金刚石对顶砧的工作原理与活塞圆筒装置相类似,只是用金刚石代替了传统硬质合金活塞对顶砧。具体的工作原理如图 1-1-6 所示,由两块相对的金金刚石表面和金属垫片(如 T301 钢片)的小孔组成样品腔,通过挤压两块金刚石对样品腔内样品施加压力,由于金刚石砧面面积只有几十到几百微米,因此施加很小的力就可以产生很高的压力。

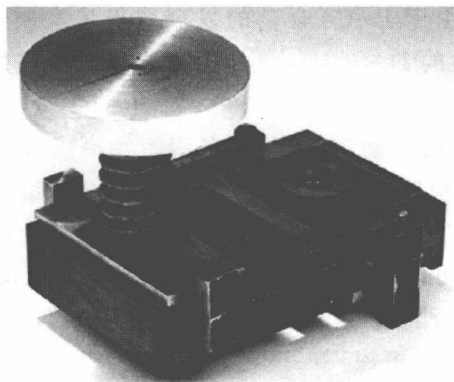


图 1-1-5 Charlie Weir 于 1958 年发明的 DAC 照片

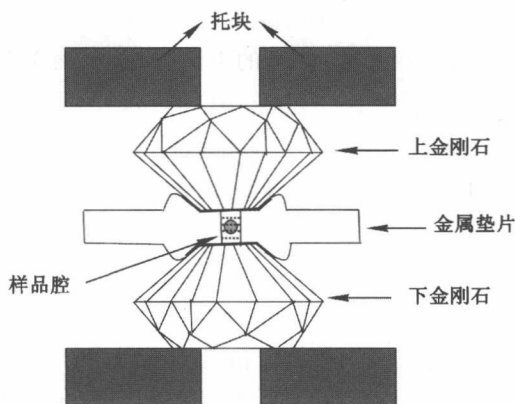


图 1-1-6 金刚石对顶砧装置示意图

DAC 被广大高压科学家所采纳主要基于三点：① 金刚石是目前自然界中硬度最高的物质，利用硬度高的材料来制造样品腔提高压力是最理想的。自从 DAC 问世以来，利用 DAC 创造的压力不断被刷新，已远超过地心压力。② 金刚石对电磁波谱具有良好的透明度，几乎覆盖了从 X 射线到无线电的所有波长，这使得光学测量手段可以通过金刚石窗口原位地对样品进行追踪，如拉曼光谱、红外光谱、穆斯堡尔谱、紫外可见吸收谱、荧光光谱、激光加温等实验室设备。同步辐射光源给高压领域带来新的发展空间，基于同步辐射的高压 X 光衍射、扩展原子吸收精细结构、X 光发生谱、非弹性散射、高压成像和侧向衍射等技术得到了飞速发展。根据中子的衍射和散射等，基于 DAC 的电学测量手段也日渐成熟，如电导率、阻抗谱和霍尔效应