文章编号：1000-5773(2013)02-0188-11

高压下典型小分子晶体的结构和行为*

靳锡联，崔　田

（吉林大学超硬材料国家重点实验室和物理学院，吉林长春　130012）

摘要：高压能够引起凝聚态物质中原子微观结构的重新排列，形成新的电子分布状态，从而产生新材料和新特性。高压下典型分子体系呈现出了丰富的物理现象和物理性质，探索和发现这些高压下典型分子体系中的新结构及其行为，是高压物理研究重要且有意义的课题。通过对单质和小分子化合物两类体系的研究，说明了高压下典型分子单质 I_2、N_2 的结构和金属化行为；高压下典型分子化合物中碘仿、溴仿晶体的氢键和卤键的键合行为，以及氨硼烷晶体中存在的双氢键对分子集团转动动力学行为的影响等。高压下典型分子体系不同于常压下所表现出来的解离、重构和金属化等行为，为新结构的产生、新材料的探索以及新物理性质的发现提供了重要源泉。

关键词：高压；相变；典型分子晶体

中图分类号：O521.2　　**文献标识码**：A

1　引　言

早在 1935 年 Wigner 即提出，分子体系在一定压强的作用下体积将会坍塌，形成密堆积结构，并且在足够高的压强下转变为金属[1]。高压下分子体系表现出的解离、重构和金属化等丰富的物理化学现象，为新结构的产生、演化以及新性质的探索提供了重要源泉。所以，高压下分子体系的结构与行为，一直以来都是物理、化学、材料和地球等学科重要的研究课题之一。(1) 分子体系中分子间的相互作用较弱，易受到外界压强的影响而缩短分子间的距离，使晶格重新排列，引起结构相变，例如，分子晶体氮在一定压力下分子间的距离变得与分子内的键长几乎相等，此时，将发生分子解离重组，形成新的单原子晶体结构聚合氮[2]。(2) 分子间与分子内部往往存在类型繁多的相互作用和化学键，在压致相变的过程中不断演化，呈现出丰富的物理和化学现象，例如：高压下在碘仿和溴仿晶体中，除了共价键、氢键外，还存在卤键[3-4]；高温高压下二硼化锰(MnB_2)中不同类型的 B—Mn 键强对吉布斯自由能产生影响，从而影响晶体的合成条件[5]；高压下氨硼烷晶体中双氢键的存在对分子集团转动动力学行为产生影响等[6]。(3) 由于组成典型小分子化合物的元素种类少、化学式简单，因此在发生深刻和复杂的物理化学现象时，便于跟踪、计算和分析，为复杂体系中相关的复杂物理现象的研究提供了有力的模型与参考，例如，关于高压下碘(I_2)和二硼化镁(MgB_2)的电子、声子和超导电性的研究，对金属氢和高温超导的研究有重要的参考价值[7-8]。

我们采用基于第一性原理分子动力学、模拟退火、随机算法和演化算法等方法，分别研究了高压下

* **收稿日期**：2013-04-05

基金项目：国家重大基础研究计划 (2011CB808200)；长江学者创新研究团队资助项目(IRT1132)；国家自然科学基金(51032001，11074090，10979001，51025206，11174102)

作者简介：靳锡联(1974—)，男，博士，副教授，主要从事高压下晶体的结构及性质研究. E-mail：jinxilian@jlu.edu.cn

通讯作者：崔　田(1964—)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事超高压等极端条件对物质结构与性质的影响、新型功能材料的设计与合成、极端条件下典型材料中杂质与缺陷的行为研究. E-mail：cuitian@jlu.edu.cn

典型分子体系的高压相转变,以及由此而产生的新结构所带来的新的物理特性。研究了高压下多种典型分子体系,由于篇幅所限,本文中仅从单质和小分子化合物两方面,举例说明高压下分子体系不同于常压下所表现出来的丰富的物理特征和研究意义。

2　高压下的典型单质小分子晶体

2.1　高压下的分子晶体——碘

碘,在高温高压下的分子解离和金属化等行为一直是凝聚态物理学家关心的问题。因为同为双原子分子的氢与它有许多相似之处,例如它们都具有只差一个电子就可以饱和的最外层电子结构,在常温常压下,都是由单键相连而构成的双原子分子,而且都是绝缘体,等等;再加上,碘原子外层电子所受到的束缚相对于氢更小,从而更容易产生电子的非局域现象,使得在实验上达到体系发生结构相变和金属化的压力点更加容易,所以高压下碘行为的研究对氢的压致解离和金属化过程有深刻的借鉴意义。并且,在对碘的研究过程中,可以避免针对氢的实验和理论研究中存在的技术上的困难,例如因最轻的原子量而导致的小的散射因子和强的量子效应,前者使得在实验上使用 X 射线衍射(XRD)技术遇到困难,后者由于理论上零点能的不可忽略性,而大大增加了计算分析的成本。

2.1.1　高压下碘的相Ⅰ′

在高压下,碘的第Ⅰ相是一个具有底心正交格子、成层状的双原子分子晶体,其空间群为 $Cmca(D_{2H}^{18})$。1980 年,Takemura 等人[9]根据 X 射线衍射谱的突变提出,大约 21 GPa 时碘由相Ⅰ变成具有体心正交格子的相Ⅱ,空间群为 $Immm(D_{2H}^{25})$;进一步加压,相Ⅱ在 43 GPa 时转化为体心四方的相Ⅲ(空间群为 $I4/mmm$)[10];最后,在 55 GPa 时形成面心立方结构相Ⅳ(空间群为 $Fm\text{-}3m$)[11],并且一直保持到 276 GPa[12]。然而,近年来的实验却发现,碘的压致相变过程远远比人们想象的复杂。

2003 年,Kenichi 等人[13]通过高精确度的 X 射线衍射实验,发现在相Ⅰ和相Ⅱ之间存在一个非公度调制的结构——相Ⅴ。该相的发现使人们认识到,在相Ⅰ和相Ⅱ之间存在具有更多原子间距离和更多键长的结构,应该理解为是强的共价键和弱的范德瓦尔斯力相互调和的产物。2005 年,Kume 等人[14]通过高压原位拉曼实验观察到,在分子解离过程中,大约在 10 GPa 时出现了新的振动峰(X 带和 Y 带),X 带大约在 20 GPa 时消失。我们针对高压下的碘固体进行了理论与实验的系统研究,认为新振动峰的产生是出现了一个新相——相Ⅰ′($C2/m$)[7]。在 10～23.5 GPa 区间,相Ⅰ′和相Ⅰ同时存在,并且在压力的作用下相Ⅰ逐渐向相Ⅰ′转化,如图 1 所示。

计算结果还表明,碘的相Ⅰ′在 16 GPa 左右出现了金属化现象,与实验测量结果相一致。在碘的相Ⅰ′转变到相Ⅴ(非公度相)时,伴随着体系中键长和体积的突变等,为一级压制相变;与此同时,费米面附近的态密度有明显的增加,影响了体系的导电性。在相Ⅰ′的结构中有两种不同的分子内共价键,通过突变的方式转化到第Ⅴ相。相Ⅴ是没有标准周期性的结构,但是可以通过相Ⅱ的调制得到这个结构,所以这个结构离原子相Ⅱ更近。相Ⅰ′与此相反,它可以从相Ⅰ通过调整得到,所以离分子晶体相Ⅰ更近。高压下它们具有的共同特征是,存在更多的原子间距离,是两种标准结构(相Ⅰ和相Ⅱ)中间的过渡态。

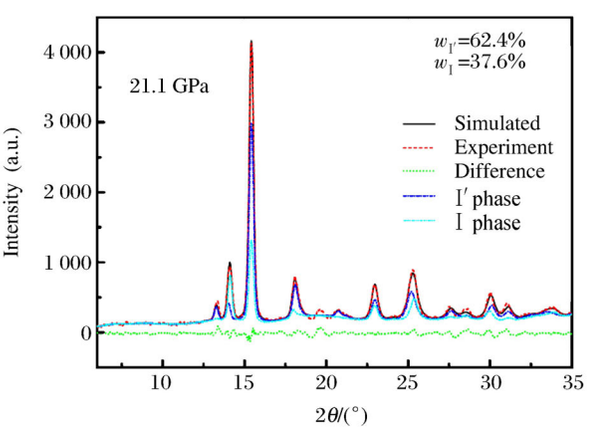


图 1　高压下碘的 X 射线衍射分析

Fig. 1　The XRD patterns of solid iodine at 21.1 GPa

2.1.2　高压下碘原子相的超导电性

高压下,碘在 16 GPa 发生金属化现象,此时体系仍保持为分子晶体的结构特征。面心立方(fcc)结

构相碘(Ⅳ相)的超导电性随压强的变化,已经由人们采用全势线性缀加平面波方法(FPLAPW)[15-16]和全势线性 Muffin-Fin 轨道方法(FPLMTO)[17]所研究并报道,然而这些计算结果却与报道的实验结果[18]相矛盾,如图 2[19]所示。实验结果表明,碘的原子相具有超导特性,它的第Ⅱ相(底心正交结构,bco)和第Ⅲ相(体心四方结构,bct)的超导温度 T_c 随压强增大而逐渐降低,相变到第Ⅳ相(面心立方结构,fcc)时,T_c 开始升高。

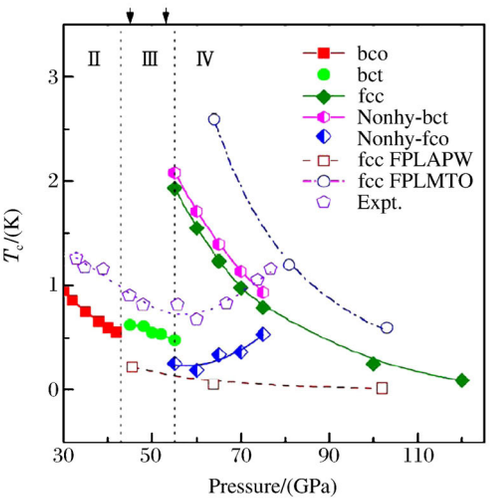


图 2 碘原子相超导转变温度随压力的变化[19]

Fig. 2 Superconducting transition temperature T_c as a function of pressure in the monatomic phases of iodine[19]

我们利用第一性原理方法,研究了碘的单原子相在高压下的超导电性。计算结果表明,在静水压作用下,碘的第Ⅱ和第Ⅲ相的超导温度 T_c 与实验值符合得很好,但是第Ⅳ相的 T_c 随压强增大而降低,与其它理论计算报道结果一致,但与实验观测到的变化趋势相反。为了探索引起实验观测和理论计算差异的原因,考虑到实验由于未使用传压介质,可能会产生非静水压效应,所以研究了两种非静水压效应对单原子相的超导电性的影响。通过各向异性压缩 fcc 结构,得到了两个新的非静水压结构:体心四方(Nonhy-bct)和面心正交(Nonhy-fco)。发现在第一种非静水压下,Nonhy-bct 的 T_c 随压强增大而降低,不符合实验变化趋势;而在第二种非静水压下,Nonhy-fco 的 T_c 随压力增大而升高,与实验值符合得很好,如图 2 所示。进一步的研究表明,Nonhy-fco 的 T_c 随压强升高的主要原因在于费米(Fermi)面处态密度的升高和电声矩阵元的增大。该研究结果表明,非静水压可以进一步改变材料的结构和特性。

2.2 高压下氮的晶体结构

氮是元素周期表里比较简单的元素,可形成双原子分子晶体。对固态氮进行研究,对于同样的双原子分子晶体氢和氧等课题的研究均具有深刻的借鉴意义。高压下分子晶体氮会转化成原子晶体氮——聚合氮,这将是一个潜在的高能量密度材料,可以应用到炸药、推进剂等领域。目前,理论工作者已经预测了很多聚合氮的候选结构,但是这些结构的特点和在高压下的稳定性等方面还需要进行系统而深入的研究。压致金属化现象在很多单质晶体中都曾经观察到,比如在 S、O_2、I_2 以及惰性单质 Xe 中,但是氮的金属化问题及其金属相的结构仍然是凝聚态物理领域中值得关注的课题。

2.2.1 高压下聚合氮的结构及其稳定性

在一定压力作用下,氮分子晶体中分子间的距离会变得与分子内的键长几乎相等,此时,将发生分子解离,形成新的单原子晶体结构。氮的最外层含有 5 个价电子,原子间的成键方式丰富,其相图包括了液相、分子相、原子相和无定型相等,可以形成多样的聚合体系,如层状结构、链状结构和三维的空间网状拓扑结构等。其中 α、β、γ、ε、ζ、δ 是分子相,cg-N 是原子相,也称为聚合氮。自从 1985 年McMahan 和 LeSar[20]第一次预测出高压下存在聚合氮后,人们对聚合氮展开了大量的研究。2004 年 Eremets 实验小组[21]首次合成了一种含有单键的立方相氮。通过拉曼散射和 X 射线衍射分析,认为该相具有很久以前预测的 Cubic Gauche(cg)结构特征。除了 cg 结构以外,理论和实验工作者还预测在极高的压强下,可能形成新的层状、链状和网状的聚合体结构[22-23],这些结构间彼此的能量差异非常小,因此,长期以来存在很多争议。

根据布拉菲格子的不同,我们将已报道的主要的聚合氮的晶体结构[24-26]分为 4 类:立方、正交、六角和单斜。

(1) 立方相:sc(Simple Cubic)结构,空间对称群为 $Pm\bar{3}m$,单胞内 1 个原子;cg(Cubic Gauche)结构,空间对称群为 $I2_13$,单胞内 8 个原子。

(2) 正交相:ch(Cis-Transchain)结构,空间对称群为 *Cmcm*,单胞内 4 个原子;bp(Black Phosphorus)结构,空间对称群为 *Cmca*,单胞内 4 个原子;*Cmcm* Chain 结构,空间对称群为 *Cmcm*,单胞内 4 个原子;*Pba*2 空间对称群结构,单胞内 16 个原子;$P2_12_12_1$ 空间对称群结构,单胞内 8 个原子。

(3) 六角相:A7(α-Arsenic)结构,空间对称群为 *R*-3*m*,单胞内 6 个原子;cw(Chaired Web)结构,空间对称群为*R*-3*m*,单胞内 6 个原子。

(4) 单斜相:rcg(Relative cg)结构,空间对称群为 *C*2/*c*,单胞内 16 个原子;lb(Layered Boat)结构,空间对称群为 $P2_1/m$,单胞内 4 个原子。

针对这些结构,我们在热力学稳定性、力学稳定性、动力学稳定性 3 个方面在不同压强点下进行了系统考察和研究[2],计算分析结果如表 1 所示,表 1 中 ΔH^{cg}表示不同结构与 cg 结构的焓差。在这些候选结构中,sc 相和 ch 相由于焓值较高,而且动力学不稳定,首先予以排除;cw 相和 lb 相虽然从能量的角度看和其它结构差距不大,但动力学依然不稳定,所以这两个结构也可以排除;A7 只是在低压区比较稳定;其余结构,像 cg、*Cmcm*、bp、rcg、*Pba*2 和 $P2_12_12_1$,都是比较合适的候选结构。

表 1　高压下聚合氮的稳定性

Table 1　The stabilities of all candidate structures of polymeric nitrogen under high pressure

Bravais lattice	Structure	ΔH^{cg}/(ev)	Mechanical stability	Dynamics stability	Conclusion
Cubic	sc	0.6-2.0	Unstable	Unstable	Exclusion
	cg	0	0-360 GPa stable	0-360 GPa stable	0-360 GPa favorable
Orthorhombic	ch	0-0.72	Unstable	Unstable	Exclusion
	*Pba*2	0-0.22	0-360 GPa stable	80-360 GPa stable	80-360 GPa favorable
	Cmcm	0.15-0.45	0-360 GPa stable	60-200 GPa stable	60-200 GPa favorable
	$P2_12_12_1$	0-0.25	60-360 GPa stable	60-360 GPa stable	60-360 GPa favorable
	bp	0-0.15	20-360 GPa stable	20-360 GPa stable	20-360 GPa favorable
Hexagonal	A7	0-0.45	60-360 GPa stable	60-110 GPa stable	60-110 GPa favorable
	cw	0-0.45	0-360 GPa stable	0 GPa stable,60,120 GPa unstable	Exclusion
Monoclinic	lb	0-0.45	0-120 GPa stable	20-120 GPa unstable	Exclusion
	rcg	0-0.15	0-240 GPa stable	0-240 GPa stable	0-240 GPa favorable

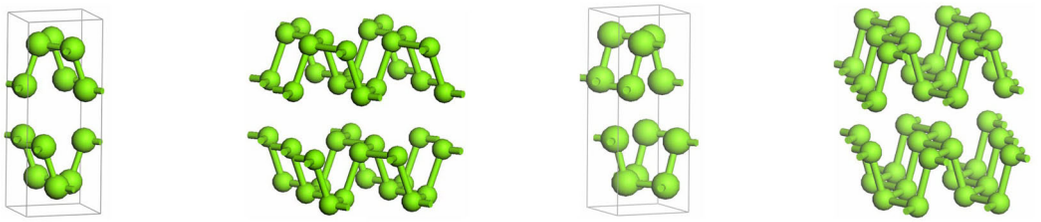
从结构特性来看,sc 相不符合 sp^3 杂化的成键特征,无法形成空间网络结构,能量非常高,且力学和动力学方面也不稳定。在 ch 结构中,氮、氮原子间的键合方式包含了单键和双键,造成了结构的高能量特征。所以理想的聚合氮的晶体结构应该满足这样一些条件:每个氮原子与周围 3 个氮原子相连,最好不包含 N=N 双键,形成空间网状或者层状结构;布拉菲格子最好是立方或者正交结构。声子稳定性在判断晶体结构方面比较重要。从节约计算机时角度来看,如果新提出的结构不满足力学稳定性则可以初步排除,不需要再检测声子。如果声子出现虚频,则这个结构就一定可以排除。该工作为以后高压下聚合氮的研究提供了积极的参考。

2.2.2　超高压下金属氮

2003 年,Alemany 等人[27]通过分子动力学方法发现了一个亚稳态的金属化结构(Cis-Trans Chain,ch),但是当压强超过 15 GPa 后,其焓值远远高于氮的 cg 相。紧接着在 2004 年,Mattson 等人通过基于第一性原理的计算机模拟方法,建议了氮的另一种金属相,该相具有链状结构 N_2-N_6[28],但是后来的计算发现,该结构也不稳定。

我们通过基于第一性原理的随机搜索方法预测了两种力学和动力学均稳定的聚合氮的结构*Pnnm* 和*Cccm*,如图 3 所示[29]。这两个结构都是正交层状结构,每个氮原子与周围 3 个氮原子相连接。*Pnnm*相在 890 GPa 的时候会转化成 *Cccm* 结构。通过对 *Pnnm* 相的电子结构的计算发现,该相在 450 GPa时,从非金属相转化成金属相。这是首次在氮元素中出现了稳定的具有金属特性的氮的晶体结构,对氮的压制金属化研究具有重要的意义。进一步计算表明,*Pnnm* 相在 600 GPa 时的超导转变温

度 T_c 约为 0.089 K，比其它氮化物低很多。在高压下氮也可以金属化且具有超导电性，这与同一主族的 P、As、Sb 等单质晶体在高压下的行为非常相似。



(a) *Pnnm* (Unit cell) (b) *Pnnm* (Supercell) (c) *Cccm* (Unit cell) (d) *Cccm* (Supercell)

图 3 氮 *Pnnm* 相和 *Cccm* 相的单胞、超胞晶体结构示意图

Fig. 3 Structures of *Pnnm* and *Cccm* nitrogen viewed in unit cell and supercell

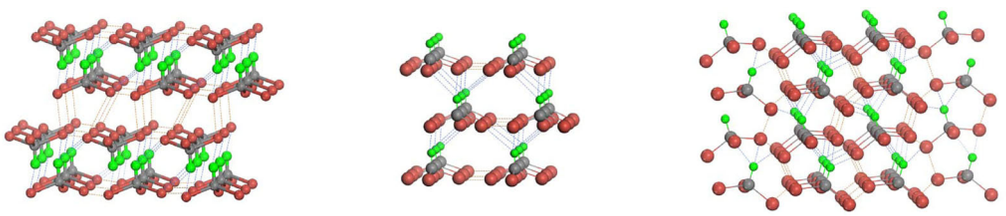
3 高压下的典型分子化合物

3.1 极性小分子化合物——碘仿、溴仿

对于极性分子有机化合物的研究，在物理、化学及材料科学领域有着越来越多的浓厚兴趣[30]。极性分子晶体涉及到非线性光学、光电传输、铁电和压电，是热电、放大以及其它应用技术领域和工业应用的基本材料[31]。在高压的作用下，卤素晶体[7,32-33]以及卤代甲烷晶体[34-35]的电子结构、氢键等弱相互作用将发生很大的变化，并引起分子晶体极性的变化。例如，氯仿($CHCl_3$)和溴仿($CHBr_3$)常压下为非极性晶体，高压下转变为极性晶体。碘仿(CHI_3)晶体是极性的分子晶体，在高压下观察到了拉曼频移的不连续变化，而此变化与弱氢键 C—H…I 在高压下增强有关。所以卤仿晶体是研究氢键和卤键的理想体系，对于卤仿晶体高压行为的研究有助于揭示氢键和卤键在高压下的行为特性。

3.1.1 高压下的溴仿

基于密度泛函理论和模拟退火的方法，我们研究了高压下溴仿晶体的相变及其性质[3]。高压下已报道的溴仿的晶体结构 β-$CHBr_3$、γ-$CHBr_3$、δ-$CHBr_3$ 以及我们提出的 ε-$CHBr_3$ 相如图 4 所示。在零温下获得的相序过程与以往报道的一致。ε-$CHBr_3$ 相溴仿满足高压下存在的热力学、力学和动力学稳定性条件[3]。



(a) β-$CHBr_3$、γ-$CHBr_3$ (b) δ-$CHBr_3$ (c) ε-$CHBr_3$

图 4 β-$CHBr_3$、γ-$CHBr_3$、δ-$CHBr_3$ 以及 ε-$CHBr_3$ 的分子以及氢键和卤键三维网状结构在 *bc* 面内的透视图[3]
(黄色和绿色虚线分别代表氢键 C—H…Br 和卤键 Br…Br)

Fig. 4 A perspective view of the *bc* plane shows the 3D-network molecular structure of β-$CHBr_3$, γ-$CHBr_3$, δ-$CHBr_3$, and ε-$CHBr_3$ with the intermolecular hydrogen bonding and halogen bonding interactions[3]
(The yellow and green dashed lines represent C—H…Br hydrogen bonds and Br…Br halogen bond, respectively)

在分子晶体中，决定分子间缔合方式的两个重要因素是分子的结构和诸如氢键和卤键等非共价键的相互作用情况[36-38]。在溴仿晶体中，C—H…Br 和 Br…Br 两种键支配分子之间的相互作用，而且这种相互作用与分子之间的距离密切相关。对于有序的极性 δ 相而言，在其形成的压强下，只存在 C—H…Br 的作用距离小于 van der Waals 半径的情况。同样，对于具有中心对称性的有序结构 β 相和 γ 相，在常压下只存在双层内的 C—H…B 的作用距离小于 van der Waals 半径的情况。因而在 δ、β 和 γ 相中，C—H…Br 相互作用明显优于相互作用的 Br…Br 键。

随着压力的增加,双层内的 C—H…Br 距离、双层内和双层之间的 Br…Br 距离逐渐缩短,说明此两种相互作用随着压力的增大而增强。分子间这些重要的相互作用能够补偿分子偶极矩重新排列所损失的能量。在 100 GPa 压强下,ε 相中的两种相互作用 C—H…Br 和 Br…Br 的键长均小于 van der Waals 半径,从而此两种相互作用变得更强。因而,层间的 C—H…Br 和 Br…Br 两个相互作用对溴仿晶体的极性相的形成起着决定性作用。所以,在高压下,溴仿晶体从非极性相到极性相的相变主要是 C—H…Br 和 Br…Br 两个相互作用随着压强的增大而增强的结果。

在常压下,β-$CHBr_3$ 溴仿晶体以绝缘体形式存在,其间接能隙为 3.55 eV。从能带曲线几乎无色散而趋于直线的情况可以看出,其具有典型的分子晶体特征,说明在 β-$CHBr_3$ 溴仿晶体中,电荷强烈地局域在分子内部,形成很强的分子内的成键分布,例如共价键,以及弱的分子间的键合,例如氢键、卤键。根据计算得到的能带结构可以看出,γ-$CHBr_3$ 在 1～90 GPa 压力范围内以绝缘体形式存在,而ε-$CHBr_3$ 在 130 GPa 压力点开始金属化。随着压力的增加,能带色散加剧,并且 H s,C s、p 和 Br s、p 态之间的杂化增强。γ-$CHBr_3$ 难于金属化的现象可以反映两个方面的情况:(1) 反映了电子很强地被约束在分子内,形成强的局域化电子态;(2) 反映了由于中心碳原子的 sp^3 杂化,导致了弱的 Br…Br 相互作用[39]。在ε-$CHBr_3$ 相里,Br 占据的价带随着压强的增大而上升,Br 和 C 占据的导带随着压强的增大而下降,最后穿过 Fermi 面而导致金属化。Fermi 能级以上的 Br—Br 反键态主要由 Br 的 $4p(\pi^*$ 键)态所占据。当压强大于 130 GPa 时,能带交叠增强,Fermi 面附近主要由 Br p 电子态所占据。所以,在 130 GPa 下ε 相开始从绝缘体相向金属相转变,金属化过程主要由 C s、p 和 Br s、p 之间的杂化引起。

3.1.2　高压下的碘仿

同样,基于密度泛函理论和模拟退火方法,研究了高压下碘仿晶体的相变及其性质[4]。在高压下,随着压强的升高,在约 32 GPa 时,α-CHI_3 碘仿晶体的能带开始交叠发生金属化现象。在约40.1 GPa 时,碘仿晶体可从已报道的 α-CHI_3 相转变到我们提出的 β-CHI_3 相。β-CHI_3 相同样满足高压下晶体存在的热力学、力学和动力学稳定性条件[4]。

α-CHI_3 相单胞中包含两个分子,是空间群为 $P6_3$ 的极性六角相晶体。β-CHI_3 相单胞中包含 4 个分子,是空间群为 CC 的极性单斜相晶体。在高压下,由 α-CHI_3 相转变到 β-CHI_3 相的主要原因是由于 C—H…I 和 I…I 键合的相互作用在高压下增强的结果。

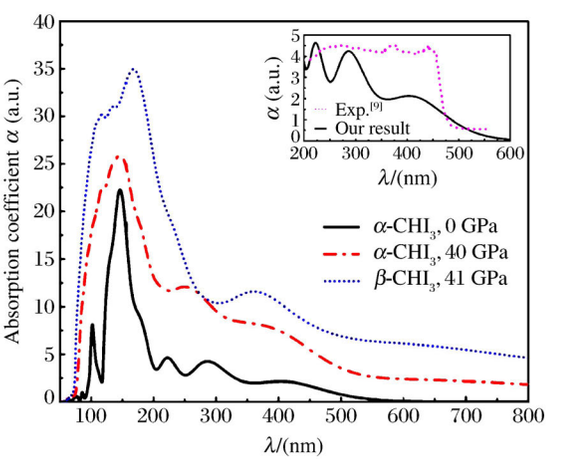


图 5　碘仿晶体的 α 相在 0 和 40 GPa、β 相在 41 GPa 下吸收谱的计算结果[4](插图为计算结果与实验结果的比较)

Fig. 5　The calculated absorption coefficient of solid iodoform: α phase at 0 and 40 GPa and β phase at 41 GPa (Up inset: The absorption coefficient compared with the previous experiment result)

考虑到碘仿是具有固有电偶极矩分子所构成的极性晶体材料[40],我们对其高压下的光学性质进行了深入研究。在图 5[4] 中给出了在常压和 40 GPa 下 α-CHI_3 相的吸收谱和41 GPa 下 β-CHI_3 相的吸收谱。可以看出,常压下在 150 nm 附近(真空紫外辐射)α-CHI_3 相表现出最强的吸收现象,此吸收对应着 Rydberg 跃迁[41]。我们的理论计算结果显示,在 220～450 nm 范围内出现了 3 个吸收峰,在允许的偏差范围内与实验结果相符合。计算结果和实验结果的偏差主要与吸收谱的测量、温度和样品的准备等因素密切相关[42]。值得注意的是,包括对可见光在内的 α-CHI_3 的吸收能力随着压力的增加而增强,并且在相变过程中吸收峰发生红移,吸收能力加强。碘仿晶体的吸收能力随着压力的增大而增强,使得碘仿具有实际应用前景。

3.2　高压下氨硼烷中分子集团的转动动力学行为

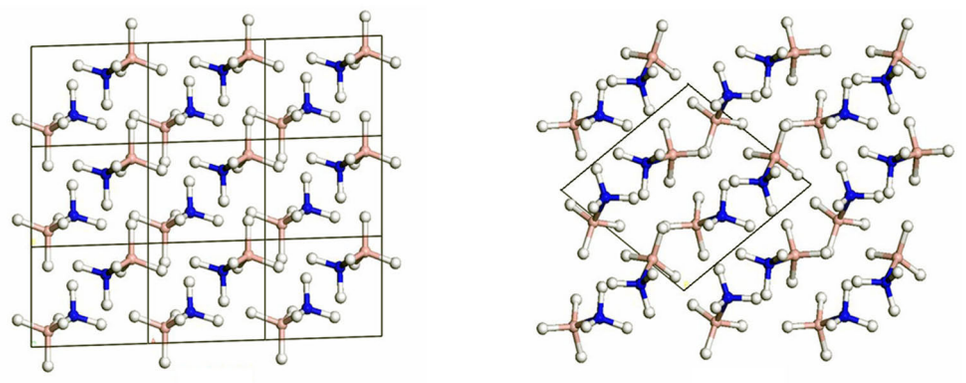
3.2.1　氨硼烷的高压相变

在常温常压下,氨硼烷呈现出质子无序的固态相,其晶格对称群是 $I4mm$,其中 H 原子环绕在 N 原

子和 B 原子周围，形成花环状分布[43-45]。在常压下，随着温度的降低，氨硼烷转变成一个质子有序的晶体相，其结构具有 $Pmn2_1$ 对称群[43-46]。通过常温下的高压 X 射线衍射实验，Filinchuk 等人[47]提出，在大约 1.4 GPa 时氨硼烷从具有 $I4mm$ 空间群的相转变为 $Cmc2_1$ 空间群相。氨硼烷中的双氢键在压强作用下使得其振动光谱呈现出独特的压力效应[48]。Filinchuk 等人的高压 X 射线衍射实验一直做到 12.1 GPa，并没有发现更多的相结构转变。据我们所知，氨硼烷在高压下的理论研究并没有开展起来，为了填补这个空白，我们进行了广泛的理论探索。

首先，基于第一性原理的变胞动力学方法，很好地给出了实验报道的氨硼烷的高压相变[6]。我们发现 $Pmn2_1$ 空间群－$Cmc2_1$ 空间群的相变是由于 $Pmn2_1$ 相中的氨基和硼基在相反方向上的原子位移造成的。同时，也模拟了从 $Pmn2_1$ 空间群到 $I4mm$ 空间群的相转变，其中，$I4mm$ 空间群相中的氢无序、氨硼烷分子的平行排列等都用动力学方法进行了较好地描述。

进一步，对氨硼烷在更高压强下的结构和动力学行为进行了深入研究。变胞动力学模拟显示，空间群为 $Cmc2_1$ 的相直到 15 GPa 都保持稳定，与 Filinchuk 等人的 X 射线衍射实验结果相符合。在 15 GPa、300 K 条件下的动力学模拟显示，体系超胞的涨落正好对应 $Cmc2_1$ 空间对称群单胞的 ε_{12} 剪切应变。在 20 GPa、300 K 时，体系超胞收敛并且过渡到一个具有 $P2_1$ 空间对称性的新结构。该结构的单胞内含有 2 个氨硼烷分子，我们用 $P2_1(Z=2)$ 表示这个新相。进一步加压一直到 60 GPa，发现在 50 GPa、300 K 时，体系发生了结构性转变。体系的晶格参数和原子均方根位移都发生了突变，新生成的高压相同样具有 $P2_1$ 空间对称群，但是单胞原子数变为 4，我们用 $P2_1(Z=4)$ 表示这个新相，发现在 $P2_1(Z=4)$ 相中，氨硼烷晶体中的分子构象发生改变，如图 6 所示。



(a) $P2_1(Z=2)$ (b) $P2_1(Z=4)$

图 6 50 GPa、300 K 时，氨硼烷发生进一步的结构性转变，氨硼烷分子的错列分子构象在 $P2_1(Z=4)$ 相中不再保持[6]

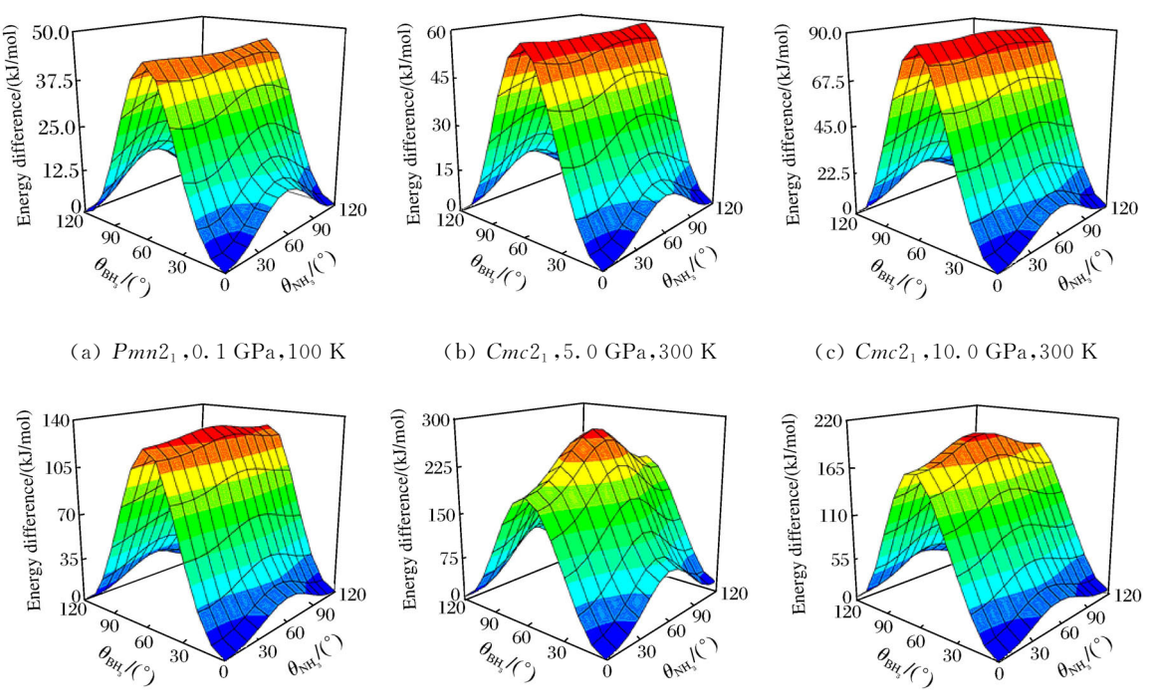
Fig. 6 The $P2_1(Z=2)$ structure is transformed to the $P2_1(Z=4)$ structure at 50 GPa and 300 K by breaking the staggered molecular conformation in the $P2_1(Z=4)$ phase[6]

3.2.2 氨硼烷高压相中的分子集团的动力学行为

为了描述氨硼烷中两个分子基团(NH_3 和 BH_3)随时间的旋转动力学，我们研究了旋转角度随时间演化的动力学轨迹。首先，对于低温低压下的 $Pmn2_1$ 相，在 100 K 时，在其动力学中没有发现基团旋转。对于氨硼烷 3 个高压相(空间群分别为 $Cmc2_1$、$P2_1(Z=2)$ 和 $P2_1(Z=4)$)，在室温下，硼基集团的旋转没有被激发，而氨基集团的旋转受到较强烈激发，并且随着压力的升高，其旋转频率逐渐减小；同时，两种基团的旋转是强烈分离的，实际上只有氨基在旋转，与气态条件下氨硼烷分子的旋转完全不同。在气态氨硼烷中[49]，分子作为一个整体在旋转，即氨基和硼基的旋转速率和方向是一致的。氨基的旋转呈现出一个规律，即它更像是在跳跃，而不是自由旋转。或者说，氨基只能旋转一个特定的角度，并且在大部分时间内停留在一个 120°角度的台阶上做涨落。因为氨硼烷分子具有三重旋转对称性，所以这种分子的旋转方式并不会破坏晶体结构的对称性。这也是为什么我们认为氨硼烷的高压相都是有序结构的原因。

氨硼烷固态相中的氨基和硼基集团的旋转分离现象可以通过旋转势垒得以解释。我们考虑了氨基和硼基的旋转以及分子整体的旋转,结果显示,$Pmn2_1$ 空间群相中的氨基旋转势垒是 12.3 kJ/mol,硼基旋转势垒是 44.9 kJ/mol,分子旋转势垒是 43.7 kJ/mol。计算结果与他人的理论报道结果相近[50],和实验相比,氨基的旋转势垒与实验结果符合得很好,报道的实验结果在 13.7～14.8 kJ/mol 之间[51-53]。然而,硼基的计算结果却比实验结果偏大,实验结果在 23.6～26.4 kJ/mol 之间,但仍在误差允许范围之内。我们的计算结果是合理的,因为它正确反映了两种基团旋转势垒的差异和大小关系。实验上并没有测量整个分子旋转的势垒。实际上,基于 NMR 方法的实验无法区分测量到的究竟是单个基团在旋转,还是整个分子在旋转。

我们发现,压力对硼基和整个分子旋转势垒的影响比对氨基的影响大得多。如图 7 所示,随着压强的升高,硼基旋转势垒的增大趋势十分明显,从 0.1 GPa、100 K 时的 44.9 kJ/mol 增大到 10 GPa、300 K 时的 88.2 kJ/mol;再到 20 GPa 时的 126 kJ/mol;最后在 50 GPa、300 K 下的 $P2_1(Z=4)$ 相中,分裂成两个值,分别是 174 kJ/mol 和 201 kJ/mol。分子整体旋转势垒在压力下的增加同样十分显著。在 $Pmn2_1$ 相、$Cmc2_1$ 相和 $P2_1(Z=2)$ 相中,分子整体旋转的势垒和硼基的旋转势垒很相近,在 $P2_1(Z=4)$ 相中,分子整体旋转的势垒明显比硼基旋转的势垒大。硼基和分子整体的旋转因其具有很高的势垒,因而较难被激发。对于氨基,其旋转势垒随压力的变化则呈现出完全不同的规律。氨基的旋转势垒一直保持在较低的值,即使在 50 GPa 下的 $P2_1(Z=4)$ 相中,一半的氨基还是只具有 28.4 kJ/mol 的旋转势垒,比 0.1 GPa 下的 $Pmn2_1$ 相中的硼基旋转势垒还小,这就解释了为什么在我们的动力学研究中,直到 50 GPa 时仍观察到氨基的旋转。另外,在 $P2_1(Z=4)$ 相中,还是有一半的氨基的旋转势垒达到了 82.4 kJ/mol 这样较大的数值。通过分析动力学轨迹发现,发生旋转的氨基均属于势垒较小的那部分。我们的计算表明,在氨硼烷高压晶体相中,氨基和硼基集团不同的旋转势垒是造成氨硼烷基团旋转分离的原因。



(a) $Pmn2_1$,0.1 GPa,100 K　(b) $Cmc2_1$,5.0 GPa,300 K　(c) $Cmc2_1$,10.0 GPa,300 K

(d) $P2_1(Z=2)$,20.0 GPa,300 K　(e) $P2_1(Z=4)$-a,50.0 GPa,300 K　(f) $P2_1(Z=4)$-b,50.0 GPa,300 K

图 7　具有 $Pmn2_1$、$Cmc2_1$、$P2_1(Z=2)$ 和 $P2_1(Z=4)$ 空间群氨硼烷 4 种相的分子旋转二维相对势能面

Fig. 7　Relative potential energy surfaces as a function of rotational angles of the NH_3 and BH_3 groups in $Pmn2_1$, $Cmc2_1$, $P2_1(Z=2)$, and $P2_1(Z=4)$ phases, respectively

因为双氢键形成于氨基和硼基之间，所以氨硼烷分子的 3 种旋转必将破坏稳定的双氢键网络，从而造成能量升高。更进一步，从分类对分布函数的分析结果可以看出，氨基的旋转比硼基的旋转容易得多，即氨基的旋转比硼基的旋转所造成的能量改变小得多。这样，当原子分别绕着 N 原子和 B 原子旋转时，硼基的旋转所带来的双氢键长度的变化比氨基的旋转所带来的双氢键长度的变化大得多，由此所带来的能量升高大得多，所以，硼基的旋转势垒比氨基的旋转势垒大得多。

4 总 结

采用基于第一性原理的分子动力学、模拟退火、随机算法和演化算法等方法，分别研究了高压下的典型分子体系的高压相转变，以及由此而产生的新结构所带来的新的物理特性。例如：高压下典型分子单质 I_2、N_2 的结构和金属化行为；高压下典型分子化合物中的碘仿和溴仿晶体的氢键、卤键，高压下氨硼烷晶体中双氢键的存在对分子集团转动动力学行为的影响等。高压下典型分子体系的解离、重构、金属化行为表现出丰富的物理化学现象，为新结构的产生、演化以及新性质的探索发现提供了重要源泉。

本文中的部分计算工作是在吉林大学超级计算中心(The High Performance Computing Center of Jilin University)完成的，在此表示衷心感谢。

References:

[1] Wigner E, Huntington H B. On the possibility of a metallic modification of hydrogen [J]. J Chem Phys, 1935, 3(12): 764.

[2] Wang X L, Tian F B, Wang L C, et al. Structural stability of polymeric nitrogen: A first-principles investigation [J]. J Chem Phys, 2010, 132(2): 024502.

[3] Bao G, Duan D F, Zhou D W, et al. A new high-pressure polar phase of crystalline bromoform: A first-principles study [J]. J Phys Chem B, 2010, 114(44): 13933-13939.

[4] Bao G, Duan D, Tian F, et al. Structural, electronic, and optical properties of crystalline iodoform under high pressure: A first-principles study [J]. J Chem Phys, 2011, 134(3): 034508.

[5] Fan J, Bao K, Jin X L, et al. How to get superhard MnB_2: A first-principles study [J]. J Mater Chem, 2012, 22(34): 17630-17635.

[6] Wang L C, Bao K, Meng X, et al. Structural and dynamical properties of solid ammonia borane under high pressure [J]. J Chem Phys, 2011, 134(2): 024517.

[7] Zeng Q F, He Z, San X J, et al. A new phase of solid iodine with different molecular covalent bonds [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008, 105(13): 4999-5001.

[8] Buzea C, Yamashita T. Review of the superconducting properties of MgB_2 [J]. Supercond Sci Technol, 2001, 14(11): R115.

[9] Takemura K, Minomura S, Shimomura O, et al. Observation of molecular dissociation of iodine at high pressure by X-ray diffraction [J]. Phys Rev Lett, 1980, 45(23): 1881-1884.

[10] Fujii Y, Hase K, Ohishi Y, et al. Pressure-induced monatomic tetragonal phase of metallic iodine [J]. Solid State Commun, 1986, 59(2): 85-89.

[11] Fujii Y, Hase K, Hamaya N, et al. Pressure-induced face-centered-cubic phase of monatomic metallic iodine [J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(8): 796-799.

[12] Hu J Z, Hemley J, Mao H K, et al. Optical, X-ray, and band-structure studies of iodine at pressures of several megabars [J]. Phys Rev B, 1994, 49(6): 3725-3733.

[13] Kenichi T, Kyoko S, Hiroshi F, et al. Modulated structure of solid iodine during its molecular dissociation under high pressure [J]. Nature, 2003, 423: 971-974.

[14] Kume T, Hiraoka T, Ohya Y, et al. High pressure Raman study of bromine and iodine: Soft phonon in the incommensurate phase [J]. Phys Rev Lett, 2005, 94(6): 065506.

[15] Sakamoto H, Shirai M, Suzuki N. Pressure effects on electronic structure and electron-lattice interaction of cubic phase of solid iodine [J]. J Phys Soc Jpn 1995, 64: 3860-3870.

[16] Sakamoto H, Oda T, Shirai M, et al. Application of Frozen-phonon method to lattice dynamics in FCC solid iodine [J]. J Phys Soc Jpn, 1996, 65: 489-495.

[17] Maheswari S U, Nagara H, Kusakabe K, et al. *Ab-initio* calculations of lattice dynamics and superconductivity in FCC lithium and iodine and BCC tellurium [J]. J Phys Soc Jpn, 2005, 74(12): 3227-3235.

[18] Shimizu K, Yamauchi T, Tamitani N, et al. The pressure-induced superconductivity of iodine [J]. J Supercond, 1994,7(6):921.

[19] Duan D F, Jin X L, Ma Y M, et al. Effect of nonhydrostatic pressure on superconductivity of monatomic iodine: An *ab initio* study [J]. Phys Rev B, 2009,79(6):064518.

[20] McMahan A K, LeSar R. Pressure dissociation of solid nitrogen under 1 Mbar [J]. Phys Rev Lett, 1985,54(17):1929-1932.

[21] Eremets M I, Gavriliuk A G, Trojan I A, et al. Single-bonded cubic form of nitrogen [J]. Nature Mater, 2004,3:558-563.

[22] Zahariev F, Hu A, Hooper J, et al. Layered single-bonded nonmolecular phase of nitrogen from first-principles simulation [J]. Phys Rev B, 2005,72(21):214108.

[23] Ludwig S, Osheroff D D. Field-induced structural aging in glasses at ultralow temperatures [J]. Phys Rev Lett, 2003,91(10):105501.

[24] Mattson W D, Sanchez-Portal D, Chiesa S, et al. Prediction of new phases of nitrogen at high pressure from first-principles simulations [J]. Phys Rev Lett, 2004,93(12):125501.

[25] Oganov A R, Glass C W. Crystal structure prediction using *ab initio* evolutionary techniques: Principles and applications [J]. J Chem Phys, 2006,124(24):244704.

[26] Zahariev F, Hooper J, Alavi S, et al. Low-pressure metastable phase of single-bonded polymeric nitrogen from a helical structure motif and first-principles calculations [J]. Phys Rev B, 2007,75(14):140101(R).

[27] Alemany M M G, Martins J L. Density-functional study of nonmolecular phases of nitrogen: Metastable phase at low pressure [J]. Phys Rev B, 2003,68:024110(1)-024110(4).

[28] Mattson W D, Sanchez-Portal D, Chiesa S, et al. Prediction of new phases of nitrogen at high pressure from first-principles simulations [J]. Phys Rev Lett, 2004,93(12):125501.

[29] Wang X L, Tian F B, Wang L, et al. Predicted novel metallic metastable phases of polymeric nitrogen at high pressures [J]. New J Phys, 2013,15:013010.

[30] Curtin D Y, Paul I C. Chemical consequences of the polar axis in organic solid-state chemistry [J]. Chem Rev, 1981, 81(6):525-541.

[31] Zhang H, Wang X M, Zhang K C, et al. Functional crystals: Search criteria and design principles [J]. J Solid State Chem, 2000,152(1):191-198.

[32] Kenichi T, Kyoko S, Hiroshi F, et al. Modulated structure of solid iodine during its molecular dissociation under high pressure [J]. Nature, 2003,423:971-974.

[33] Duan D F, Liu Y H, Ma Y M, et al. *Ab initio* studies of solid bromine under high pressure [J]. Phys Rev B, 2007, 76(10):104113.

[34] Dziubek K F, Katrusiak A. Polar symmetry in new high-pressure phases of chloroform and bromoform [J]. J Phys Chem B, 2008,112(38):12001-12009.

[35] Liu D, Lei W W, Wang K, et al. Compression and Probing C—H…I hydrogen bonds of iodoform under high pressure by X-ray diffraction and raman scattering [J]. J Phys Chem B, 2009,13(21):7430-7434.

[36] Wang K, Duan D F, Wang R, et al. Pressure-induced phase transition in hydrogen-bonded supramolecular adduct formed by cyanuric acid and melamine [J]. J Phys Chem B, 2009,113(44):14719-14724.

[37] Wang L C, Tian F B, Feng W X, et al. Order-disorder phase transition and dissociation of hydrogen sulfide under high pressure: *Ab initio* molecular dynamics study [J]. J Chem Phys, 2010,132(16):164506.

[38] Berski S, Ciunik Z, Drabent K, et al. Dominant role of C—Br…N halogen bond in molecular self-organization. Crystallographic and quantum-chemical study of schiff-base-containing triazoles [J]. J Phys Chem B, 2004,108(33):12327-12332.

[39] Awwadi F F, Willett R D, Peterson K A, et al. The nature of halogen…halogen synthons: Crystallographic and theoretical studies [J]. Chemistry—Europ J, 2006,12(35):8952-8960.

[40] Samoc A, Samoc M, Giermanska J, et al. Thermally stimulated depolarisation study of structural disorder in iodoform single crystals [J]. J Phys D: Appl Phys, 1985,18(12):2529.

[41] Calvert J G, Pitts J N. Experimental methods in photochemistry [C]//Photochemistry. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1966:686-798.

[42] Samoc A, Samoc M, Sworakowski J, et al. Photoconductivity of crystalline iodoform I [J]. Molecul Crystals Liquid Crys, 1981,78(1):1-13.

[43] Bowden M E, Gainsford G J, Robinson W T. Room-temperature structure of ammonia borane [J]. Aust J Chem, 2007,60(3):149-153.

[44] Yang J B, Lamsal J, Cai Q, et al. Structural evolution of ammonia borane for hydrogen storage [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(9): 091916 (1)-091916(3).

[45] Hess N J, Schenter G K, Hartman M R, et al. Neutron powder diffraction and molecular simulation study of the structural evolution of ammonia borane from 15 to 340 K [J]. J Phys Chem A, 2009, 113(19): 5723-5735.

[46] Klooster W T, Koetzle T F, Siegbahn P E M, et al. Study of the N—H···H—B dihydrogen bond including the crystal structure of BH_3NH_3 by neutron diffraction [J]. J Am Chem Soc, 1999, 121(27): 6337-6343.

[47] Filinchuk Y, Nevidomskyy A H, Chernyshov D, et al. High-pressure phase and transition phenomena in ammonia borane NH_3BH_3 from X-ray diffraction, Landau theory, and *ab initio* calculations [J]. Phys Rev B, 2009, 79(21): 214111.

[48] Lin Y, Mao W L, Drozd V, et al. Raman spectroscopy study of ammonia borane at high pressure [J]. J Chem Phys, 2008, 129(23): 234509.

[49] Suenram R D, Lovas F J. Microwave spectrum, torsional barrier, and structure of BH_3NH_3 [J]. J Chem Phys, 1983, 78(1): 167.

[50] Parvanov V M, Schenter G K, Hess N J, et al. Materials for hydrogen storage: Structure and dynamics of borane ammonia complex [J]. Dalton Trans, 2008, 33: 4514-4522.

[51] Hessa N J, Hartmanb M R, Brownc Craig M, et al. Quasielastic neutron scattering of —NH_3 and —BH_3 rotational dynamics in orthorhombic ammonia borane [J]. Chem Phys Lett, 2008, 459: 85-88.

[52] Penner G H, Chang Y C P, Hutzal J, et al. A deuterium NMR spectroscopic study of solid BH_3NH_3 [J]. Inorg Chem, 1999, 38(12): 2868-2873.

[53] Gunaydin-Sen O, Achey R, Dalal N S, et al. High resolution 15N NMR of the 225 K phase transition of ammonia borane (NH_3BH_3): Mixed order-disorder and displacive behavior [J]. J Phys Chem B, 2007, 111(4): 677-681.

Structures and Properties in Typical Small-Molecule Crystals under High Pressure

JIN Xi-Lian, CUI Tian

(*National Laboratory of Superhard Materials, and College of Physics, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: High pressure can cause rearrangement of atoms in microstructure, and arouses reconfigurations of electronic states, which often brings new materials and new properties. The rich and colorful new phenomena and properties in the typical molecule system have been observed under high pressure. Studies of these new phases and behaviors in typical molecular system under high pressure are very important and significative. Two types of substance, i. e. elementary crystals and small-molecule compounds, are investigated thoroughly on structures and properties under high pressure, and demonstrate various features. In the elementary crystals, such as pressure-induced phase transition and metallization in I_2 (solid iodine) and N_2 (polymeric nitrogen), and in the small-molecule compounds, such as the hydrogen-bond and halogen-bond interactions in crystalline iodoform and bromoform under high pressure, the effects from dihydrogen bonds in ammonia borane which determining the complex dynamics behavior of rotations of the NH_3 and BH_3 groups under high pressure, etc. are discussed deeply. The distinct behaviors of molecular dissociation, reconstruction of crystal structures, and pressure-induced metallization in the typical small-molecule system under high pressure are very different from the ones at ambient conditions. Exploration of the typical small-molecule crystals under high pressure provides an important way to discover the new structures, new materials and new physical phenomena and properties.

Key words: high pressure; phase transition; typical molecule crystal