**文章编号**:1000-5773(2013)03-0313-12

# 典型双原子分子晶体的高压解离和单原子相*

李　全[1,2],马琰铭[1]

(1.吉林大学超硬材料国家重点实验室,吉林长春　130012;
2.吉林大学材料科学与工程学院,吉林长春　130012)

**摘要**:高压可以有效地改变材料内部原子间的相互作用(如电子轨道重叠、化学成键、电荷分布等),进而改变材料的晶体结构、力学、热学、光学、电学等宏观物理性质。一百多年来,实验压力极限和高压理论方法的不断突破推动着高压学科的快速发展。在高压科学中,典型非极性双原子分子晶体的高压解离研究无疑是挑战高压极限的热点问题,也是20世纪高压物理重点解决的关键问题。针对元素周期表中质量最轻的$H_2$、$O_2$和$N_2$ 3种典型双原子共价非极性分子晶体的高压解离行为进行讨论,具体分析了解离产生的物理机制,评述了分子解离后形成的单原子相。

**关键词**:高压;金属氢;分子晶体;高压解离机制;结构相变;晶体结构
**中图分类号**:O521.2;O552.6　　**文献标识码**:A

## 1　引　言

压力是物质独立于温度和化学组分的一个重要维度,能够有效改变物质内部原子间的相互作用,诱导形成具有新结构和新性质的高压新相,可以揭示许多常压下不曾有过的新现象和新规律,为制备出常压条件下无法得到的新材料提供了创新性源泉。高压研究始于18世纪中期,英国物理学家John Canton首先证实了液体水是可以被压缩的,这为高压物理学的发展拉开了序幕。但是在此后的一百多年里,高压物理学的研究进展相对比较缓慢。20世纪初期,美国著名物理学家Percy W. Bridgman发明了可产生约10 GPa(十万大气压)的超高压实验装置,并利用该装置对高压下液体的粘度、固体的压缩性、熔化、力学、电阻、结构等物理性质进行了开创性研究。Bridgman的研究工作为高压物理学的建立和发展开辟了道路。20世纪中期,能产生静水压的金刚石压砧装置(Diamond Anvil Cell,DAC)原型得以设计。随后,华裔高压科学家毛河光(Ho-Kwang Mao)博士和Peter M. Bell博士经过不断改进,设计出了Mao-Bell型DAC,目前该装置在实验室中获得的静水压强最高可以达到550 GPa,远超过地心的最大压强(360 GPa),这一突破为高压科学的发展提供了全新的机遇。此外,基于炸药爆炸产生的冲击波而发展起来的动态高压技术,虽然可产生数千万大气压的压强,但由于动高压的产生常伴随着超高温的出现,而且动高压的原位测量难度较大,因而限制了动高压技术的广泛使用。但相对于静高压产生技术,动高压能够较容易突破千万大气压的压强,在未来超高压的研究中,动高压会扮演着极其重要的角色,而合理的温度控制是关键。

* **收稿日期**:2013-04-23;**修回日期**:2013-05-09
**基金项目**:国家自然科学基金(11025418,91022029,51202084)
**作者简介**:李　全(1980—),男,博士,讲师,主要从事高压下功能材料的设计和合成研究. E-mail:liquan777@calypso.cn
**通讯作者**:马琰铭(1972—),男,博士,教授,主要从事高压凝聚态物理和材料结构预测研究. E-mail:mym@jlu.edu.cn

近年来，随着高压实验技术手段的不断发展，实验室产生的压力上限不断提高，大大推动了高压科学的发展。在整个高压科学中，固体氢分子晶体的高压解离问题无疑是挑战高压极限的研究热点。同样，在其它典型的双原子分子固体（如 $O_2$、$N_2$ 和卤族气体分子晶体等）中，也存在着压致分子解离的现象。分子晶体一般熔沸点相对较低、硬度小、导电性差。若分子晶体由同种原子构成，那么分子中两个原子吸引电子的能力相同，共用电子对不偏向任何一个原子，这样的分子晶体称为非极性双原子分子晶体，例如 $H_2$、$O_2$、$N_2$、$F_2$、$Cl_2$、$Br_2$、$I_2$ 等。

固体氢分子晶体的高压解离研究热潮，起源于 1968 年美国著名理论物理学家 Ashcroft 博士对金属氢室温超导电性的预言[1]。在超高压的作用下，原本局域在氢分子内部的共价键断裂，此时电子为所有原子共用，形成了空间扩展的金属键，即金属氢。在金属氢的探索中，发现了多种固态分子氢的高压绝缘相，特别是在固体氢静高压实验所能达到的极限压强下（<360 GPa）已经发现了金属氢产生的迹象。但固体氢分子解离前后的晶体结构和解离机制始终没能得到清楚的认识。虽然科学家在实验室中已经获得了超过 600 GPa 的超高静水压，但高压实验在研究非极性双原子分子晶体的高压解离问题中还面临着诸多困难，如：(1) 这些非极性分子晶体内部的共价键太强，而且零点振动能很大[2-3]；(2) 目前实验上的极限静水压强还不足以解离某些分子晶体，需要突破实验瓶颈；(3) 受高压装置的限制，高压下原位测量收集到的样品衍射峰相对较少；(4) DAC 中样品量少，而分子晶体的体弹模量小，在超高压下分子样品的体积收缩显著，导致 DAC 中的样品在超高压下难以捕捉；(5) 轻元素的 X 射线散射截面较小（X 射线衍射信号弱），普通的 X 射线衍射实验较难探测到轻元素的原子位置；(6) 虽然中子衍射实验可以更好地测量轻元素固体的晶体结构信息，但是在高压下中子衍射可能会破坏金刚石压砧；(7) 原子半径相对较小的轻元素分子在高压下容易挤入金刚石中的缺陷或晶格空隙中，造成金刚石的破损；(8) 高压下，轻元素分子可以与金刚石或垫片发生化学反应。因此，实验上研究非极性双原子分子晶体的高压解离具有挑战，这也是为什么通过实验获得金属氢成为 20 世纪重大物理问题的原因。

随着密度泛函理论的发展和计算机性能的提高，材料计算和结构设计在非极性双原子分子晶体解离的研究中发挥着越来越重要的作用，与高压实验相辅相成和相互促进。材料的晶体结构是深入理解材料基本物理性质的基础。但是，材料在高压下的物理行为极其丰富，相变行为极为复杂，没有普适的规律可以遵循。由于晶体势能面的自由度高达 $3(N-1)+6$ 维，这里 $N$ 代表原胞中含有的总原子数。举例来说，若原胞中含有 20 个原子，其可能的结构数目会达到 $10^{25}$ 个。因此，发展只依据化学组分和特定极端条件的晶体结构预测技术是极其困难的，但对材料的高压研究又是至关重要的。为了解决这一难题，我们发展了具有自主知识产权的卡利普索（CALYPSO）晶体结构预测方法和软件[4-6]，将粒子群优化算法应用到了晶体结构预测。CALYPSO 方法利用了群智理论与个体自适应算法的结合，考虑了种群内的个体协作，只根据材料的化学配比和给定的外界条件（如压力和温度），就可以寻找体系的基态及亚稳态结构，进而可以开展材料的结构确定，并进行有效的材料设计研究。CALYPSO 方法还合理引入了对称性操作（提高了种群的多样性，减少了搜索空间的自由度）、局域优化（减小势能面的噪声，产生物理上更加合理的母结构）、成键特征矩阵（排除相似结构，划分相空间）等等行之有效的算法，目前已成功地开展了多种单质和多元化合物在常压以及高压下的晶体结构预测[6-24]。近期，CALYPSO 结构预测方法还成功应用于二维层状、表面、团簇和超硬材料的结构设计中[25-27]。我们利用 CALYPSO 结构预测方法对非极性双原子分子晶体的分子解离行为开展了多项研究，获得了若干新结构，并探索了其物理性质。

本文探讨并总结了 $H_2$、$O_2$ 和 $N_2$ 等 3 种双原子共价非极性分子晶体的高压解离行为，分析了解离机制，并论述了单原子相的结构。

## 2 氢

### 2.1 低温高压下固态氢的解离

氢是宇宙中含量最丰富的元素，多处于高温和高压状态。氢在常温常压下以分子形式存在，分子键

第 3 期
李 全等:典型双原子分子晶体的高压解离和单原子相 315

长为 0.074 nm,在低温条件下可以固化为固体分子氢。目前,实验上发现了 3 个低温绝缘分子相。在低温(约 100 K)和低于 110 GPa 下,氢分子晶体形成无序旋转的六角绝缘相(相Ⅰ)[28-30],氢分子中心处于六角密排晶格的格点上。有趣的是,氢的量子转动效应克服了振动旋转势垒,导致了氢分子的自由转动,因此氢分子的电荷密度呈球对称分布。随着压强的增加(110～150 GPa),分子间相互作用增强,限制了氢分子的旋转,球对称性发生了破缺,氢分子在格点上的取向具有了取向序,固体氢转变为第 2 相(相Ⅱ)[31],该相被称为球对称破缺相(Broken-Symmetry Phase)。当压强高于 150 GPa 时,固体氢的第 2 相又转变为取向有序的第 3 相(相Ⅲ)[29,32-37]。尽管前人开展了大量的高压实验研究,但因为 X 射线衍射实验难以探测到氢的原子位置,氢的相Ⅱ、相Ⅲ的晶体结构仍然存在争议。理论上,科学家们提出了若干相Ⅱ和相Ⅲ的候选结构[2-3,38-48],其中最有代表性的结构是英国 Pickard 博士[3]利用随机结构搜索方法在 270 GPa 压力下提出的 $P2_1/c$-24 和 $C2/c$ 结构(如图 1 所示),在更高压力下,他们发现 $C2/c$ 结构转变为 *Cmca*-12 结构。*Cmca*-12 结构在 385 GPa 压力下相变为具有金属特性的 *Cmca*-4 结构,此结构具有更长的分子键长(0.078 nm),这是由超高压下分子间相互作用变强、分子内的电荷向分子间转移导致的。他们发现在大约 485 GPa,*Cmca*-4 分子相发生分子解离,相变为原子相 $I4_1/amd$ 结构(Cs-Ⅳ结构)。

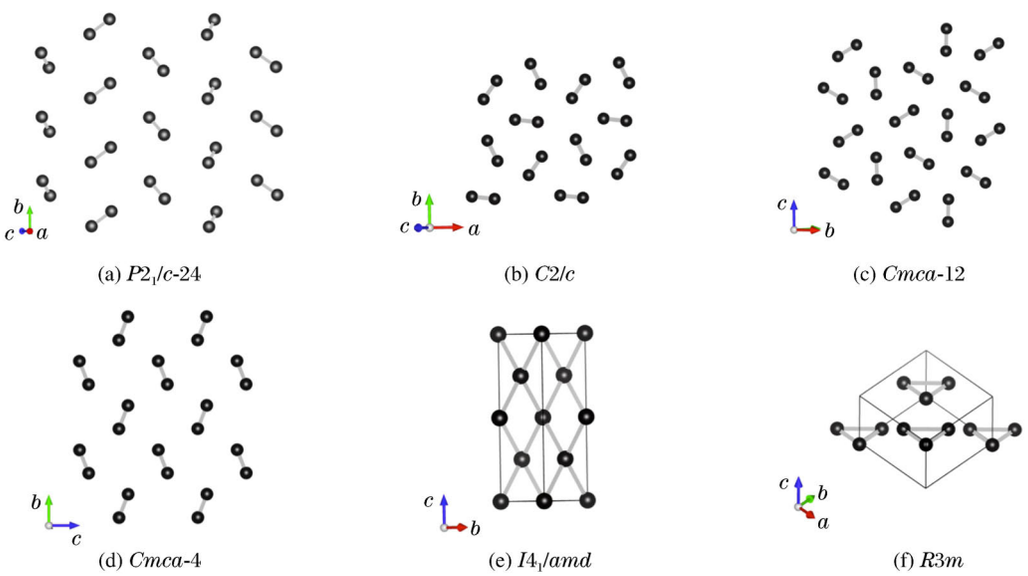



图 1 固体氢的高压相结构

Fig. 1 The crystal structures of solid hydrogen at high pressure

我们最近利用 CALYPSO 结构预测方法,在 100 GPa 压力点搜索到了能量较低的 $Pca2_1$-8、$P6_3/m$、$P2_1/c$-24 3 种结构。这 3 种结构的能量非常接近,其中 $P2_1/c$-24 结构能量最低,这与 Pickard 博士的预测结果一致。我们在 200、300、400 GPa 压力点,也先后预测到了前期提出的 $C2/c$、*Cmca*-12 和 *Cmca*-4 结构。重要的是,CALYPSO 方法在 500 GPa 预测出了比 $I4_1/amd$ 结构更稳定的晶体结构。这个结构的空间群是 $C2/c$,单胞中含有 24 个氢原子,我们把它命名为 mC24 结构(如图 2 和图 3 所示)[13]。该结构具有准分子特征,有两种不等价分子键长,在 500 GPa 下,两种分子键长分别是 0.086 和 0.090 nm,明显大于典型的氢分子键长(0.074～0.078 nm)。热力学焓随压力的变化曲线的计算表明,mC24 准分子结构在 470～590 GPa 压强区间是稳定的,mC24 相的发现将 *Cmca*-4 结构的压力稳定区间向前推进到了 470 GPa,而且将固态氢的分子解离从 485 GPa 推后到 590 GPa,因此 mC24 相的发现说明,需要更高的实验压力才能导致固态氢的分子解离。

为了深入研究固体氢的分子解离机制,我们系统地计算了 mC24 结构的 H—H 键长随压力的变化,发现 mC24 结构的短分子键长随压力增加有小的减小,但长分子键长却随压力一直增加,当分子间距离和分子内距离相等时,发生了分子解离。mC24 结构的发现及其键长随压力的变化行为,诠释了分

子氢的解离过程。

在高于分子解离的压力以上，McMahon 博士利用随机结构预测算法证实，固体氢的原子相确实具有 $I4_1/amd$ 结构，在更高的压力下(>1 500 GPa)，固体氢转变为一个奇特的原子相(空间群为 $R3m$，见图 4(c))[49]。$R3m$ 结构由类三角形单元构成，三角形单元都是等边三角形，边长是 0.081 nm，三角形单元之间的距离是 0.086 nm。基于 CALYPSO 方法，我们在 600～1 000 GPa 压力区间对固体氢的原子相结构进行了系统的结构搜索，发现 $I4_1/amd$ 结构的确是能量最低的结构。在 1 000 GPa 以上，我们预测得到了很多有趣的三角单元结构，其中 $Pnma$ 和 oC12 结构较之前 McMahon 博士提出的 $R3m$ 结构更加稳定。如图 4 所示，$Pnma$ 和 oC12 结构的三角形单元都是等腰三角形。

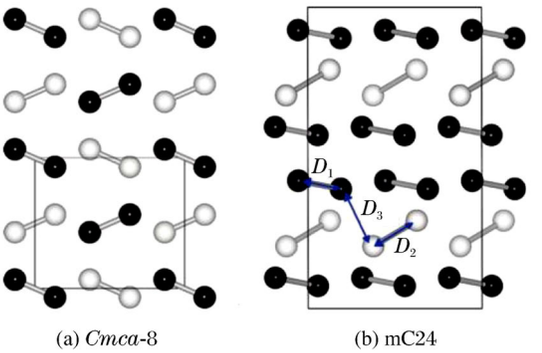



图 2 固体氢的高压相结构

Fig. 2 The predicted crystal structures of solid hydrogen at high pressure

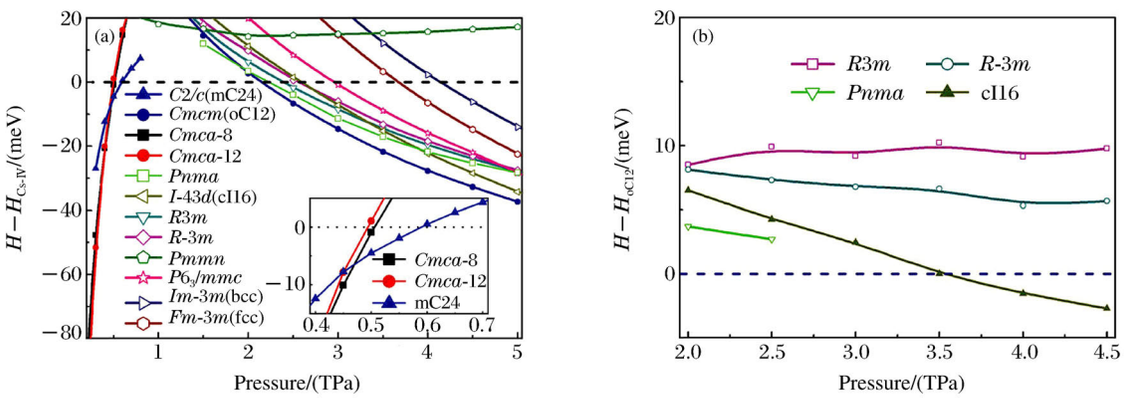



图 3 (a) 固体氢的高压焓，(b) 考虑零点振动能的固体氢的高压焓

Fig. 3 (a) Calculated enthalpies of various structures as a function of pressure, (b) Calculated enthalpies of various structures with the inclusion of zero-point energy (ZPE) as a function of pressure

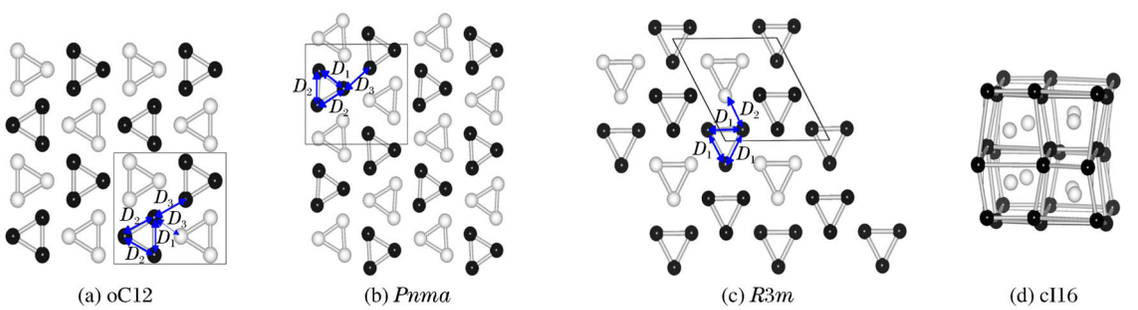



图 4 固体氢的高压原子相结构

Fig. 4 Atomic structures of solid hydrogen at high pressure

众所周知，体积对焓的影响很大，oC12 结构具有最为致密的体积堆积方式，因而它的焓最低。固体氢一直被认为在高压下会转变为体心立方(bcc)结构，考虑零点振动后，我们发现 cI16 结构在 3.5 TPa压力以上可以稳定存在，cI16 结构可以看成由 8 个扭曲的 bcc 结构组成。

## 2.2 常温高压下固态氢的相变

最近，德国 Eremets 博士获得了固体氢在常温下的超高压实验数据[50]。在约 220 GPa，固体氢相变成一个全新的结构(相Ⅳ)，而且样品随压力升高而逐渐变暗。伴随着相变的发生，固体氢的一个高频拉

曼峰急剧下降,拉曼峰半高宽突然增加。Eremets 博士还发现,相Ⅳ的电阻随压强增大而降低,在 260～270 GPa 压力区间,电阻突然下降,拉曼信号消失,表现出金属的特征。但英国 Gregoryanz 博士及合作者在随后的实验中,直到 315 GPa 也没有发现固体氢在室温下的金属化行为[51],与 Eremets 博士等人的结果一致,他们同样发现了固体氢的高压Ⅳ相,根据对前期理论结构的分析,他们提出Ⅳ相可能具有非常奇特的混合层状结构:一层短分子结构和另外一层类石墨的长分子平面层状结构,这两类层交替排列。

基于巨动力学的分子动力学模拟[52-53]可以考虑温度效应,利用该方法我们探索了固体氢的室温高压相结构[54]。当压强达到 200 GPa 时,巨动力学的结果显示相Ⅰ不再稳定,转变成包含两种明显不同层的新结构,如图 5 和图 6 所示。其中,层Ⅰ是由自由旋转的短分子构成,分子是取向无序的,其键长大约是 0.073 nm,层Ⅱ则是由取向有序的长分子构成的,分子规则排列成类石墨平面层状结构,其键长大约是 0.078 nm。

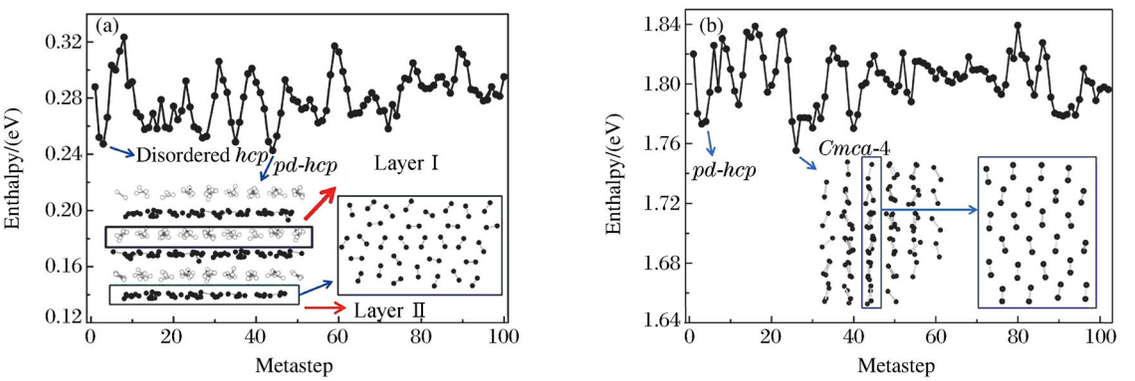



图 5　300 K 温度下固体氢的焓在 200 GPa (a)和 275 GPa (b) 压力点随分子动力模拟时间的演化

Fig. 5　Enthalpy evolution during the 300 K metadynamics simulations under 200 GPa (a) and 275 GPa (b)

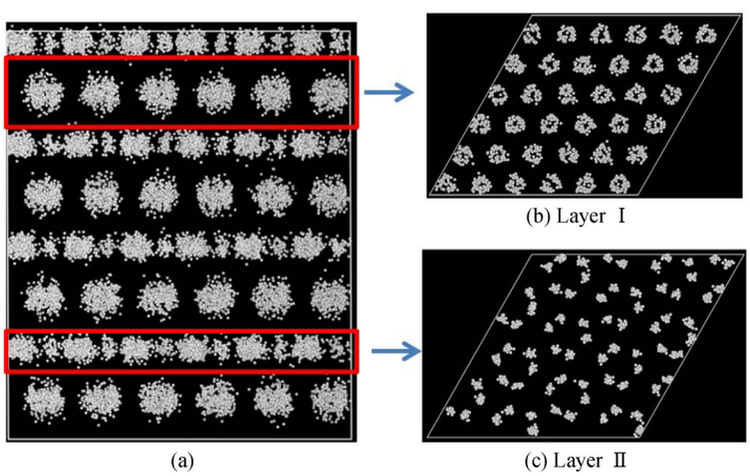



图 6　氢的相Ⅳ结构的分子动力学模拟粒子轨迹

Fig. 6　Distributions of hydrogen protons extracted from the trajectory data of Phase Ⅳ

我们的分子动力学模拟结果与 Gregoryanz 博士等人提出的相Ⅳ的结构模型非常吻合,但我们首次提出层Ⅰ的短键长分子是取向无序的。我们进一步模拟了层Ⅰ中分子的旋转势垒(约 30 meV),与无序相Ⅰ中的氢分子旋转势垒(25 meV)接近,从机制上解释了层Ⅰ中氢分子取向无序的产生原因。通过选取更大的超胞,并将模拟温度降到 0 K,得到了对称性为 *Cc* 的相Ⅳ的近似结构,并研究了 *Cc* 结构随压力的变化行为。发现层Ⅰ中的分子键长随压力变化不大,而层Ⅱ中,分子键长随压力增大而逐渐增

加，从 200 GPa 的 0.078 nm 增加到 300 GPa 的 0.082 nm，表明层Ⅱ分子间的相互作用随压力的增加而变强。这一结构变化与实验观察到的拉曼谱变化相吻合，例如，实验拉曼谱中，一支高频拉曼模式随压力变化不大，而另一支高频拉曼模式随压力升高而逐渐降低。

我们在更高的压力下(275 GPa)进行了巨动力学模拟，发现相Ⅳ转变为一个新的正交结构(*Cmca*-4)[54]。电子性质计算表明，*Cmca*-4 结构表现出金属性。而相Ⅳ(*Cc* 结构)的电子能带和态密度计算结果表明，该结构是间接带隙的半导体，我们的模拟结果支持 Eremets 博士的实验结果。由图 7(a)可以看出，在未考虑零点振动能时，*C*2/*c* 和 *Cmca*-12 结构之间的相变压力大约为 295 GPa，与前人的计算结果非常吻合。但考虑零点振动能后，在整个压力区间 *Cmca*-12 失去稳定性(见图 7)，不可能是氢的候选结构。大约在 237 GPa，*C*2/*c* 结构直接相变为 *Cmca*-4 结构。令人兴奋的是，一旦考虑温度的影响，在室温 300 K 条件下，我们提出的层状混合 *Cc* 结构和前人提出的层状混合 *Pc* 结构都可以稳定存在，直接支持了 Gregoryanz 博士等人所建议的相Ⅳ为层状混合结构，而且说明相Ⅳ只有依赖温度才能稳定。理论计算发现，*Cmca*-4 结构在 240 GPa 压力下就可以稳定存在，但实验上直到 300 GPa 也没有发现该相变，这可能是因为 *C*2/*c* 和 *Cmca*-4 结构之间的相变势垒非常高(250 meV)，导致相变发生需要更高的压力驱动来实现。我们进一步对相Ⅳ的动力学性质进行了深入的分子动力学模拟，发现在 250 GPa 压力下，相Ⅳ中层Ⅱ中的氢原子可以在近邻分子间自由传播，同时类石墨平面层内的分子可以自由转动，具有类液体行为[55]。相Ⅳ中层Ⅱ氢原子的传播行为由两步构成：(1) 三分子类石墨单元的转动；(2) 三分子单元发生重构，进而形成新的三分子单元。这种重构伴随着分子的解离和新分子的形成，这一奇特现象首次在固体氢的研究中被发现。细致的均方根位移的计算发现，层Ⅱ原子随压力变化逐渐扩散，而层Ⅰ氢原子却无法扩散。更高压力和温度的模拟发现，层Ⅱ中氢原子的传播行为随着压力和温度的增加都有明显增强。我们还计算了固体氘Ⅳ相结构中层Ⅱ氘原子的传播行为，证实在固体氘相Ⅳ结构中也存在和氢类似的传播行为，但固体氘传播效应明显减小。

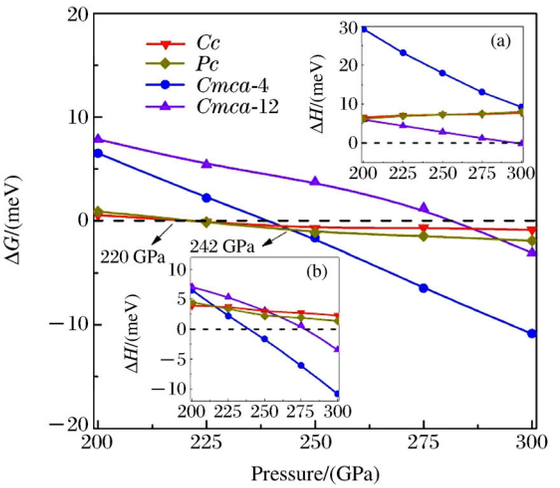



图 7 固态氢候选结构在室温下自由能随压力变化曲线

Fig. 7 Free energies of candidate structures as a function of pressure at 300 K

## 3 固态氮分子的解离

氮气约占空气体积的 78%。在低温条件下，$N_2$ 分子中两个 N 原子形成非常强的共价键(N≡N)，三对电子形成两个 π 键和一个 σ 键，键能很高，是已知的最强的共价键。所以 $N_2$ 不易与其它物质发生反应。低温下固体氮存在两种不同的分子相：0～33.6 K 时，固体氮具有空间群为 *Pa*3 的简单立方结构(α 相)；在 33.60～63.15 K 的温度区间，固体氮形成转动无序的六角密排结构(β 相)[56]。固体氮的高压相变行为十分复杂，α 相固体氮在 0.4 GPa 压力下，转变为具有 $P4_2/mnm$ 对称性的四方结构(γ 相)；在 11 GPa 压力下，相变为空间群为 *R*-3*c* 的菱方结构(ε 相)；在 18 GPa 时相变为未知结构的 ζ 相[57]。Eremets 等根据实验 X 射线衍射(XRD)数据提出，ζ 相可能是具有空间群为 $P222_1$ 的正交结构[58]。上面描述的相都是分子相。

由 N—N 单键构成的固体称之为原子相固态氮。极强的 N≡N 键可以在高于 150 GPa 的条件下转变为 N—N 键，相比解离氧的 1 920 GPa[11] 和氢的 590 GPa[3] 低很多。由于 N≡N 和 N—N 键二者之间存在着巨大的能量差[58]，单原子相固态氮是潜在的优异能源材料，所以在高压下寻找原子相固体氮并理解

氮的高压解离机制,是高压研究的焦点问题。从 1985 年至今,科学家们提出了许多原子相固态氮的候选结构,如立方偏转结构(Cubic Gauche,cg-N)、黑磷结构(Black Phosphorus,BP)、$\alpha$-砷结构($\alpha$-Arsenic)、*Cmcm* 链结构、$N_2$-$N_6$、八元环状结构等[59-63]。这些结构中 cg-N 结构能量最优。2004 年,Eremets 博士在 115 GPa 压力和 2000 K 温度条件下成功合成了具有 cg-N 结构的原子相固体氮[81],但卸压后无法保留至常压。寻找其它结构形式的原子相固态氮成为高压领域关注的焦点。为此,我们对高压固态氮进行了结构预测,证实了固体氮在高压下的分子解离,并提出在高于 cg-N 原子相稳定存在的压力范围以上,稳定存在多个新型原子相[64],如层状 *Pba*2(*Iba*2)和三维螺旋隧道状($P2_12_12_1$)结构。

最近,我们利用 CALYPSO 结构预测方法,在 100～800 GPa 压力范围内对固体氮可能存在的结构形式进行了系统的搜索,同样发现了前期得到的 *Pba*2、$P2_12_12_1$ 和 $P\text{-}42_1/m$ 结构,并且找到了一个全新的具有体心立方(bcc)对称性的类金刚石笼型原子结构(Diamondoid-N),每个单胞含有 20 个原子,空间群为 $I\text{-}43m$[8],如图 8 和图 9 所示。Diamondoid-N 结构的基本组成单元可以看作是由 10 个氮原子组成的 $N_{10}$ 笼子,这一 $N_{10}$ 笼型单元占据了 bcc 格点位置,所有的 N 原子都形成 N—N 单键。每个 $N_{10}$ 笼子由 6 个“桥原子”(Bridge N)和 4 个“笼原子”(Cage N)组成。电子局域函数和电子态密度的计算表明,“笼原子”氮都是 $sp^3$ 杂化,包含一个孤立电子对(Lone Pair)指向金字塔的相反方向,然而“桥原子”氮却是 $sp^2$ 杂化,在三角平面的两侧形成孤立电子对。

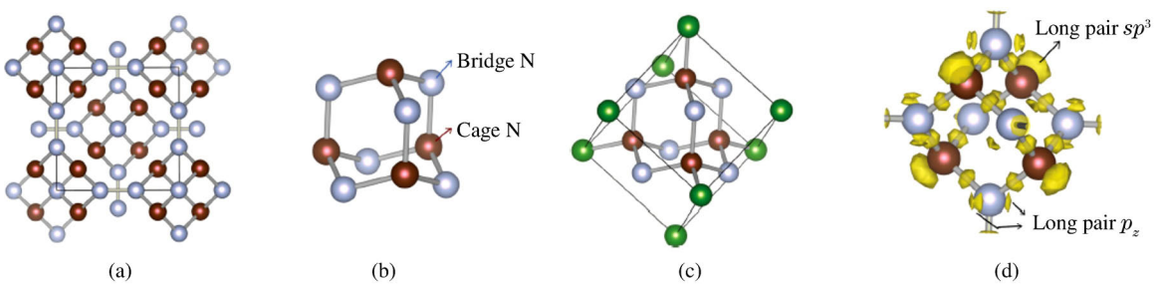



图 8　(a),(b),(c) Diamondoid-N 的晶体结构,(d) Diamondoid-N 笼型结构的电子局域函数($F_{EL}=0.83$)

Fig. 8　(a),(b),(c) Crystal structures of Diamondoid-N
(d) The calculated electron localization functions of Diamondoid-N ($F_{EL}=0.83$)

从计算出的焓图(图 9)可以看出,Diamondoid-N 结构在 263 GPa 压力以上比 *Pba*2 结构的能量更低,完全排除了之前提出的 $P2_12_12_1$ 结构。进一步研究发现,Diamondoid-N 笼型结构直到 800 GPa 都是稳定的。更加有趣的是,电子能带计算表明,Diamondoid-N 结构是半导体,并且带隙随压强增大而增大,这与 cg-N 结构和 *Pba*2 结构的带隙随压强变化趋势不同。深入分析发现,导致 Diamondoid-N 结构带隙增加的原因可能是如下两种效应的竞争导致的:一方面,高压下 N—N 键长变小,导致价带和导带变宽,可能会导致带隙变小;另一方面,N 原子间 $sp^2$(或 $sp^3$)轨道的强耦合作用导致价带中成键态的能量降低,导带中反键态的能量升高,导致带隙变大。Diamondoid-N 中第 2 个效应战胜了第 1 个效应,带隙随压强而增大。

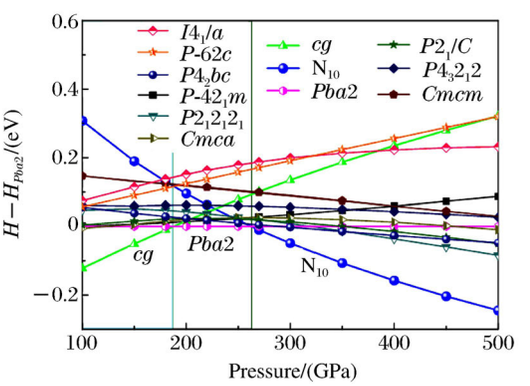



图 9　固体氮的高压焓

Fig. 9　Calculated enthalpies of solid nitrogen as a function of pressure

Diamondoid-N 笼型奇异结构尚未在其它元素中发现,这就解释了为什么之前使用替代结构方法无法预测出该高压原子相结构。N 原子有很小的 1*s* 核,使其可以形成很短的化学键,与 P(As)原子有相对较大的 2*p* 核(3*d* 核)不同,这也是为什么原子相固态氮没有形成如 P 和 As 所分别形成的 $\alpha$-砷结构和简单立方结构的原因。至今,具有笼型结构的材料仍少见于文献报道。目前已知的笼型结构包括碳

家族中的 $C_{60}$ 和 $C_{70}$，硼家族中的 $\alpha$-B 和 $\gamma$-B，硅和锗家族的各类包容物（如 $Ba_8Si_{46}$），以及我们最近发现的氢家族的笼型化合物 $CaH_6$ 外[14]，Diamondoid-N 结构的发现，将原子相固态氮也归类于笼型家族。C 原子具有 4 个价电子，恰好可以形成共轭大 π 键，B 原子具有 3 个价电子，具有缺电子特性，易于形成多中心键。相比于 B 和 C，N 有 5 个价电子，具有 1 个多余的电子，所以 N 在成键时易于形成孤立电子对，孤立电子对间的库仑排斥作用使 N 难以形成平面、三角、四方、五角或六方结构，取而代之的是 Diamondoid-N中的不规则皱褶四面笼型结构。考虑到合成的相变势垒，我们建议高压实验合成 Diamondoid-N需要在高于 260 GPa 压力和 2 000 K 温度条件下进行，目前的高压实验技术可以满足这个合成条件。

## 4 固态分子氧的解离

氧是地壳里含量最多的元素。由于氧奇特的分子自旋和自旋-自旋相互作用，固体氧表现出了很多奇特的物理特性，如：常压下固态氧是唯一已知的双原子分子磁体；固态氧在高压下可以形成 $O_8$ 团簇结构；在 96 GPa 压力下还可转变为超导体等等。常压低温下固态氧具有单斜 $\alpha$ 相（0～45.6 K）、菱方状 $\beta$ 相（23.9～43.8K）和立方 $\gamma$ 相（43.8～54.3 K）3 种不同的结构形态[65-69]。α 相氧具有反铁磁性，这是简单电子对模型所无法解释的[66]。加压至 6 GPa，$\alpha$ 相转变为同样具有反铁磁的 $\delta$ 相，在更高的压力下（>8 GPa），氧的磁序被破坏[70-72]，形成具有 $O_8$ 团簇（$O_8$ Clusters，$C2/m$）结构的 ε 相[73-76]。在大约 96 GPa下，ε 相转变为金属 ζ 相[77-78]。有趣的是，金属 ζ 相竟然是超导体，其超导转变温度为 0.6 K[79]。金属 ζ 相的晶体结构和 ε 相到金属 ζ 相的相变机制长期具有争论[72,80]。我们的理论研究[78]预言了固态氧的金属 ζ 相是具有 $C2/m$ 对称性的单斜结构（每个单胞含有 8 个氧分子，ζ-$O_8$ 结构），和 ε 相等结构，但 ζ-$O_8$ 结构中 $O_8$ 团簇间的 O—O 距离比 $O_8$ 团簇内部 $O_2$ 分子间 O—O 距离要小。我们的研究结果支持固态氧 ε 相到金属 ζ 相的相变为等结构相变[78]，澄清了前期的实验争论[80-81]。最近，法国科学家 Weck 等人[82]开展的高压 X 射线衍射实验证实了我们预言的 ζ-$O_8$ 结构。

在 500 GPa 的压力范围内，实验或理论研究先后报道了双原子固体 $H_2$、$N_2$、$Br_2$、$I_2$ 的分子解离，唯独固态氧却一直保持分子形态。那么，固态氧是否会发生压致分子解离呢？我们利用 CALYPSO 晶体结构预测方法，理论预言了固态氧在超高压力下（大于 1 900 GPa）发生了分子解离，形成了聚合状的螺旋链 $O_4$ 结构（$I4_1/acd$，$\theta$-$O_4$）[11]。如图 10 所示，这种螺旋链状 $O_4$ 结构是氧的第一个单原子相，和单质硫的高压结构 $S_4$ 非常相似。

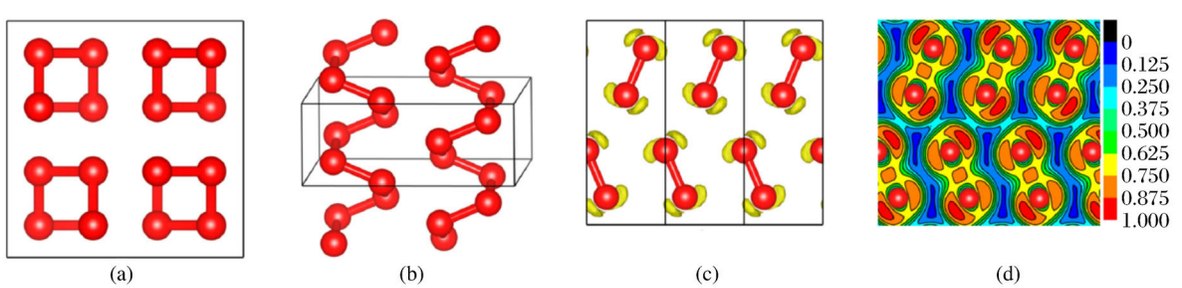



图 10 (a)，(b) 螺旋链 $\theta$-$O_4$ 的晶体结构和(c)，(d) 电子局域函数

Fig. 10 (a)，(b) Crystal structures of $\theta$-$O_4$，(c)，(d) The calculated electron localization functions of $\theta$-$O_4$ ($F_{EL}=0.8$)

为了理解分子氧解离机制，我们计算了金属 ζ-$O_8$ 相的声子谱随压力变化的关系，发现横声学支声子在布里渊区边界 $V$ 点有明显的压致软化现象。前期研究表明，以结构畸变为特征的相变很多是由软模诱导的。根据晶格动力学理论，晶体结构稳定的条件是所有的简正声子频率都是有限的实值。体系一旦出现软模，晶格的稳定性就达到了极限，晶胞内的原子沿着该模式振动时，没有回复力使它们返回平衡位置，其晶格结构就会发生改变。虽然在 ζ-$O_8$ 相中，1.92 TPa 的压强并没有导致该横声学支模式

软化到零或为虚值，这仍然可能是导致 ζ-$O_8$ 相向 θ-$O_4$ 相转变的动力学根源（见图 11）。因为声子频率的降低对应着更小的相变势垒，利于完成相变。按照软化声子模式对应的本征矢量，我们表征出了所有原子的振动方向。发现压力下氧原子沿着平面内的转动，可以有效地促使分子间 O—O 键的缩短和分子内部 O—O 键的伸长，诱导了 ζ-$O_8$ 相向 θ-$O_4$ 相的转变。电子局域函数的计算表明，θ-$O_4$ 相中每个氧原子和两个近邻氧原子形成共价键，同时每个氧原子上有两个孤立电子对，这样氧形成了完美的 $sp^3$ 杂化轨道，所有的价电子完全局域到了氧的周围，导致螺旋链状氧固体成为宽带隙（带隙宽度约为 5.9 eV）绝缘体。传统的高压理论认为，在高压条件下材料的金属性会加强，但是本研究的理论预言却表明，固体氧从金属 ζ-$O_8$ 相转变为绝缘 θ-$O_4$ 相，我们的研究又为氧添加了新的色彩。

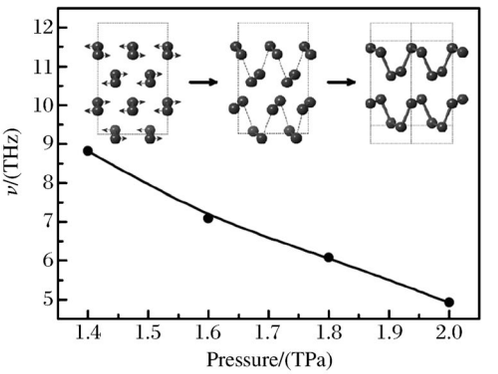



图 11　ζ-$O_8$ 结构固体氧在布里渊区边界 $V$ 点的声学支模式随压强变化曲线和由分子相 ζ-$O_8$ 到原子相 θ-$O_4$ 的解离机制（箭头表示氧原子在该模式下的振动方向）

Fig. 11　Phonon frequencies of the soften transverse acoustic phonon mode at the zone boundary $V$ points versus pressure in ζ-$O_8$ and the phase transition mechanism of ζ-$O_8$ to θ-$O_4$ (Arrows indicate the eigenvector of this softened mode)

## 5　结　论

宇宙中的大部分凝聚态物质均处于高压状态，高压物理学的长期发展为人类认知宇宙中的物质状态起到了巨大的推进作用。发展静水压强达到 1 000 GPa 的超高压实验技术，是当前高压实验科学家的梦想。随着二级加压技术的不断推进和发展，在不久的将来，这一实验压强的突破会成为现实，并会在高压物理、高压化学、高压材料等研究领域取得前所未有的原始创新。有了这些实验技术的保障，压致氢分子及其它双原子分子固体的解离难题会得到解决。这些先进的高压实验技术和前瞻性的高压理论计算的有机结合，会促使高压物理学迈入新的时代。

## References：

[1] Ashcroft N W. Metallic hydrogen: A high-temperature superconductor [J]. Phys Rev Lett, 1968, 21(26): 1748-1749.

[2] Zhang L J, Niu Y L, Cui T, et al. The broken-symmetry phase of solid hydrogen: Evidence from infrared and Raman active vibrons [J]. J Phys: Condensed Matter, 2007, 19(42): 425237.

[3] Pickard C J, Needs R J. Structure of phase Ⅲ of solid hydrogen [J]. Nature Physics, 2007, 3(7): 473-476.

[4] Wang Y, Lv J, Zhu L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. Phys Rev B, 2010, 82(9): 094116.

[5] Wang Y, Lv J, Zhu L, et al. CALYPSO: A method for crystal structure prediction [J]. Comput Phys Commun, 2012, 183(10): 2063-2070.

[6] Lv J, Wang Y, Zhu L, et al. Predicted novel high-pressure phases of lithium [J]. Phys Rev Lett, 2011, 106(1): 015503.

[7] Li Q, Zhou D, Zheng W, et al. Global structural optimization of tungsten borides [J]. Phys Rev Lett, 2013, 110(13): 136403.

[8] Wang X, Wang Y, Miao M, et al. Cagelike diamondoid nitrogen at high pressures [J]. Phys Rev Lett, 2012, 109(17): 175502.

[9] Wang Y, Liu H, Lv J, et al. High pressure partially ionic phase of water ice [J]. Nature Communications, 2011, 2(12): 563.

[10] Zhu L, Wang H, Wang Y, et al. Substitutional alloy of Bi and Te at high pressure [J]. Phys Rev Lett, 2011, 106(14): 145501.

[11] Zhu L, Wang Z, Wang Y, et al. Spiral chain $O_4$ form of dense oxygen [J]. PNAS, 2012, 109(3): 751-753.

[12] Li P, Gao G, Wang Y, et al. Crystal structures and exotic behavior of magnesium under pressure [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(49): 21745.

[13] Liu H, Wang H, Ma Y. Quasi-molecular and atomic phases of dense solid hydrogen [J]. J Phys Chem C, 2012, 116(16): 9221-9226.]

[14] Wang H, John S T, Tanaka K, et al. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures [J].

PNAS,2012,109(17):6463-6466.

[15] Peng F,Miao M,Wang H,et al. Predicted lithium-boron compounds under high pressure [J]. J Am Chem Soc,2012,134(45):18599-18605.

[16] Zhou D,Li Q,Ma Y,et al. Unraveling convoluted structural transitions in SnTe at high pressure [J]. J Phys Chem C,2013,117(10):5352-5357.

[17] Zhao Z,Tian F,Dong X,et al. Tetragonal allotrope of group 14 elements [J]. J Am Chem Soc,2012,134(30):12362-12365.

[18] Li Q,Liu H,Zhou D,et al. A novel low compressible and superhard carbon nitride:Body-centered tetragonal $CN_2$ [J]. Phys Chem Chem Phys,2012,14(37):13081-13087.

[19] Zhang X,Wang Y,Ma Y. High pressure structures of 111-type iron-based superconductors predicted from first-principles [J]. Phys Chem Chem Phys,2012,14(43):15029-15035.

[20] Luo X,Liu L M,Hu Z,et al. Two-dimensional superlattice:Modulation of band gaps in graphene-based monolayer carbon superlattices [J]. J Phys Chem Lett,2012,3(22):3373-3378.

[21] Gao G,Wang H,Zhu L,et al. Pressure-induced formation of noble metal hydrides [J]. J Phys Chem C,2012,116(2):1995-2000.

[22] Zhao Z,Xu B,Zhou X F,et al. Novel superhard carbon:C-centered orthorhombic $C_8$ [J]. Phys Rev Lett,2011,107(21):215502.

[23] Zhao Z,Xu B,Wang L M,et al. Three dimensional carbon-nanotube polymers [J]. ACS Nano,2011,5(9):7226-7234.

[24] Gao G,Wang H,Bergara A,et al. Metallic and superconducting gallane under high pressure [J]. Phys Rev B,2011,84(6):064118.

[25] Luo X,Yang J,Liu H,et al. Predicting two-dimensional boron-carbon compounds by the global optimization method [J]. J Am Chem Soc,2011,133(40):16285-16290.

[26] Wang Y,Miao M,Lv J,et al. An effective structure prediction method for layered materials based on 2D particle swarm optimization algorithm [J]. J Chem Phys,2012,137(22):224108.

[27] Zhang X,Wang Y,Lv J,et al. First-principles structural design of superhard materials [J]. J Chem Phys,2013,138(11):114101.

[28] Hazen R M,Mao H K,Finger L W,et al. Single-crystal X-ray diffraction of n-$H_2$ at high pressure [J]. Phys Rev B,1987,36(7):3944-3947.

[29] Silvera I F,Wijngaarden R J. New low-temperature phase of molecular deuterium at ultrahigh pressure [J]. Phys Rev Lett,1981,47(1):39-42.

[30] Loubeyre P,LeToullec R,Hausermann D,et al. X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures [J]. Nature,1996,383(6602):702-704.

[31] Mao H K,Hemley R J. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen [J]. Rev Mod Phys,1994,66(2):671-692.

[32] Akahama Y,Kawamura H,Hirao N,et al. Raman scattering and X-ray diffraction experiments for phase Ⅲ of solid hydrogen [J]. J Phys:Conf Ser,2010,215(1):012056.

[33] Akahama Y,Nishimura M,Kawamura H,et al. Evidence from X-ray diffraction of orientational ordering in phase Ⅲ of solid hydrogen at pressures up to 183 GPa [J]. Phys Rev B,2010,82(6):060101.

[34] Lorenzana H E,Silvera I F,Goettel K A. Evidence for a structural phase transition in solid hydrogen at megabar pressures [J]. Phys Rev Lett,1989,63(19):2080-2083.

[35] Mao H K,Hemley R J. Optical studies of hydrogen above 200 gigapascals:Evidence for metallization by band overlap [J]. Science,1989,244(19):1462-1465.

[36] Eggert J H,Moshary F,Evans W J,et al. Absorption and reflectance in hydrogen up to 230 GPa:Implications for metallization [J]. Phys Rev Lett,1991,66(2):193-196.

[37] Hanfland M,Hemley R J,Mao H K. Optical absorption measurements of hydrogen at megabar pressures [J]. Phys Rev B,1991,43(10):8767-8770.

[38] Kitamura H,Tsuneyuki S,Ogitsu T,et al. Quantum distribution of protons in solid molecular hydrogen at megabar pressures [J]. Nature,2000,404(6775):259-262.

[39] Kohanoff J,Scandolo S,Chiarotti G L,et al. Solid molecular hydrogen:The broken symmetry phase [J]. Phys Rev Lett,1997,78(14):2783-2786.

[40] Nagao K,Nagara H. Theoretical study of Raman and infrared active vibrational modes in highly compressed solid hydrogen [J]. Phys Rev Lett,1998,80(3):548-551.

[41] Nagao K,Takezawa T,Nagara H. *Ab initio* calculation of optical-mode frequencies in compressed solid hydrogen

[J]. Phys Rev B,1999,59(21):13741-13753.

[42] Städele M, Martin R M. Metallization of molecular hydrogen: Predictions from exact-exchange calculations [J]. Phys Rev Lett,2000,84(26):6070-6073.

[43] Cui L, Chen N H, Silvera I F. Excitations, order parameters, and phase diagram of solid deuterium at megabar pressures [J]. Phys Rev B,1995,51(21):14987-14997.

[44] Johnson K A, Ashcroft N W. Structure and bandgap closure in dense hydrogen [J]. Nature,2000,403(6770):632-635.

[45] Cui T, Cheng E, Alder B J, et al. Rotational ordering in solid deuterium and hydrogen: A path integral Monte Carlo study [J]. Phys Rev B,1997,55(18):12253-12266.

[46] Kaxiras E, Guo Z. Orientational order in dense molecular hydrogen: A first-principles path-integral Monte Carlo calculation [J]. Phys Rev B,1994,49(17):11822-11832.

[47] Maksimov E G, Shilov Y I. Hydrogen at high pressure [J]. Physics-Uspekhi,1999,42(11):1121-1138.

[48] Zhang L J, Niu Y L, Cui T, et al. *Ab initio* lattice dynamics evidence for the broken-symmetry phase of solid hydrogen [J]. J Phys: Condens Mat,2006,18(43):9917.

[49] McMahon J M, Ceperley D M. Ground-state structures of atomic metallic hydrogen [J]. Phys Rev Lett,2011,106(16):165302.

[50] Eremets M I, Troyan I A. Conductive dense hydrogen [J]. Nature Mater,2011,10(12):927-931.

[51] Howie R T, Guillaume C L, Scheler T, et al. Mixed molecular and atomic phase of dense hydrogen [J]. Phys Rev Lett,2012,108(12):125501.

[52] Martonak R, Laio A, Parrinello M. Predicting crystal structures: The Parrinello-Rahman method revisited [J]. Phys Rev Lett,2003,90(7):075503.

[53] Martonak R, Donadio D, Oganov A R, et al. Crystal structure transformations in $SiO_2$ from classical and *ab* initio metadynamics [J]. Nature Mater,2006,5(8):623-626.

[54] Liu H, Zhu L, Cui W, et al. Room-temperature structures of solid hydrogen at high pressures [J]. J Chem Phys, 2012,137(7):074501.

[55] Liu H, Ma Y. Proton or deuteron transfer in phase Ⅳ of solid hydrogen and deuterium [J]. Phys Rev Lett,2013, 110(2):025903.

[56] Tonkov E Y, Ponyatovsky E G. Phase Transformations of Elements under High Pressure [M]. Boca Raton, FL: CRC Press,2005.

[57] Bini R, Ulivi L, Kreutz J, et al. High-pressure phases of solid nitrogen by Raman and infrared spectroscopy [J]. J Chem Phys,2000,112(19):8522-8529.

[58] Eremets M I, Gavriliuk A G, Serebryanaya N R, et al. Structural transformation of molecular nitrogen to a single-bonded atomic state at high pressures [J]. J Chem Phys,2004,121(22):11296.

[59] Mailhiot C, Yang L H, McMahan A K. Polymeric nitrogen [J]. Phys Rev B,1992,46(22):14419.

[60] Martin R M, Needs R J. Theoretical study of the molecular-to-nonmolecular transformation of nitrogen at high pressures [J]. Phys Rev B,1986,34(8):5082-5092.

[61] Lewis S P, Cohen M L. High-pressure atomic phases of solid nitrogen [J]. Phys Rev B,1992,46(17):11117-11120.

[62] 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.

[63] Yao Y, Tse J S, Tanaka K. Metastable high-pressure single-bonded phases of nitrogen predicted via genetic algorithm [J]. Phys Rev B,2008,77(5):052103.

[64] Ma Y, Oganov A R, Li Z, et al. Novel high pressure structures of polymeric nitrogen [J]. Phys Rev Lett,2009, 102(6):065501.

[65] Meier R J, Helmholdt R B. Neutron-diffraction study of alpha- and beta-oxygen [J]. Phys Rev B,1984,29(3):1387.

[66] English C A, Venables J A. The structure of the diatomic molecular solids [J]. Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences,1974,340(1620):57-80.

[67] Horl E M. Structure and structure imperfections of solid-oxygen [J]. Acta Crystallographica,1962,15(9):845-850.

[68] LeSar R, Etters R D. Character of the alpha-beta phase transition in solid oxygen [J]. Phys Rev B,1988,37(10):5364-5370.

[69] Gorelli F A, Santoro M, Ulivi L, et al. Crystal structure of solid oxygen at high pressure and low temperature [J]. Phys Rev B,2002,65(17):172106.

[70] Goncharenko I N. Evidence for a magnetic collapse in the epsilon phase of solid oxygen [J]. Phys Rev Lett, 2005, 94(20): 205701.
[71] Neaton J B, Ashcroft N W. Low-energy linear structures in dense oxygen: Implications for the epsilon phase [J]. Phys Rev Lett, 2002, 88(20): 205503.
[72] Serra S, Chiarotti G, Scandolo S, et al. Pressure-induced magnetic collapse and metallization of molecular oxygen: The zeta-$O_2$ phase [J]. Phys Rev Lett, 1998, 80(23): 5160.
[73] Schiferl D, Cromer D T, Mills R L. Structure of $O_2$ at 5.5 GPa and 299 K [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1981, 37(7): 1329-1332.
[74] D'Amour H, Holzapfel W B, Nicol M. Solid oxygen near 298 K. The structure of beta-oxygen and identification of a new epsilon phase [J]. J Phys Chem, 1981, 85(2): 130-131.
[75] Schiferl D, Cromer D T, Schwalbe L A, et al. Structure of 'orange' $^{18}O_2$ at 9.6 GPa and 297 K [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1983, 39(2): 153-157.
[76] Fujihisa H, Akahama Y, Kawamura H, et al. $O_8$ cluster structure of the epsilon phase of solid oxygen [J]. Phys Rev Lett, 2006, 97(8): 085503.
[77] Desgreniers S, Vohra Y K, Ruoff A L. Optical response of very high density solid oxygen to 132 GPa [J]. J Phys Chem, 1990, 94(3): 1117-1122.
[78] Akahama Y, Kawamura H, Häusermann D, et al. New high-pressure structural transition of oxygen at 96 GPa associated with metallization in a molecular solid [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74(23): 4690.
[79] Shimizu K, Suhara K, Ikumo M, et al. Superconductivity in oxygen [J]. Nature, 1998, 393(6687): 767-769.
[80] Goncharov A F, Gregoryanz E, Hemley R J, et al. Molecular character of the metallic high-pressure phase of oxygen [J]. Phys Rev B, 2003, 68(10): 100102.
[81] Weck G, Loubeyre P, LeToullec R. Observation of structural transformations in metal oxygen [J]. Phys Rev Lett, 2002, 88(3): 035504.
[82] Weck G, Desgreniers S, Loubeyre P, et al. Single-crystal structural characterization of the metallic phase of oxygen [J]. Phys Rev Lett, 2009, 102(25): 255503.

# High Pressure Dissociation of Typical Diatomic Molecular Solids and Their Atomic Phases

LI Quan[1,2], MA Yan-Ming[1]

(1. *State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
2. *College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

**Abstract**: High pressure can effectively modify the inter-atomic interaction of materials (i.e., the electron orbital overlap, chemical bonding, and electron charge distribution of materials), and further the crystal structures, mechanical, thermal, optical and electrical properties of materials. For more than one century, the progress in experimental generation of highest pressure and the development of advanced theoretical method have significantly moved forward the high pressure science. One of the most challenging research topics under high pressure is targeted to the investigation of pressure-induced diatomic molecular dissociation. This article reviewed the high pressure dissociation of typical diatomic molecular solids of $H_2$, $O_2$ and $N_2$ and their atomic phases reported in the literature, and the dissociation mechanisms were also discussed.

**Key words**: high pressure; metallic hydrogen; molecular crystal; molecular dissociation; phase transition; crystal structure