

中国化学会青年化学奖获奖者专栏

分子体系的高压化学反应

HPSTAR
756-2019

王萱 李阔* 郑海燕 张沛捷

(北京高压科学研究中心 北京 100094)

摘要 在高压(一万到百万大气压)下物质的组成、结构、化学反应都可以发生前所未有的巨大变化。运用高压合成目标产物,表征高压下的物质结构与反应过程是高压化学研究的主要问题。一般而言,高压下不饱和化合物倾向于聚合形成高密度饱和共价键体系;反应中分子与原子扩散严重受限,常形成亚稳态化合物;反应物的空间晶体结构、官能团性质、反应体系的温度、静水压效果都对反应有显著影响。对高压下分子化学反应的研究需要综合运用晶体学、谱学、化学等实验手段和热力学、动力学等方面的理论计算相互验证,进而建立理论,深入极端条件化学的星辰大海。

关键词 高压化学 分子晶体 极端条件 原位表征

Chemical Reactions of Molecules under High Pressure

Wang Xuan, Li Kuo*, Zheng Haiyan, Zhang Peijie

(Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100094)

Abstract Under high pressure (1~100 GPa and above), the composition, structure and chemical reaction of matters change significantly, and it is of great significance to understand the chemical reactions under high pressure. In general, molecules solidify under external pressure, unsaturated molecules tend to polymerize to form covalently bonded saturated material with higher density; diffusions of molecules and atoms are significantly restricted, and metastable compounds are often generated; the crystal structure of the reactants, the properties of the functional groups, the temperature and hydrostaticity have significant effects on the reaction. *In situ* and *ex situ* crystallography, spectroscopy, chemical characterization, and theoretical calculations are important for the study of the reaction process, and every effort on the synthesis, characterization, theoretical calculation under high pressure is a new step towards the interesting world under extreme condition.

Keywords High pressure chemistry, Molecular crystal, Ionic compound, Extreme condition, *in situ* characterization

DOI:10.14159/j.cnki.0441-3776.2019.05.001

宇宙中大部分物质均处于高压状态下。地球内部就是一个复杂的高温高压系统,核心压力可达350 万大气压(GPa);木星等大行星核心压力更是可达上千 GPa。物质在行星的表面和内部之间不断循环演化。可以想见,高压在行星化学演化以及生命分子的化学演化中起到非常重要的作用。

高压科学研究与高压技术、表征技术的进步紧密相关。在比较低的高压釜自生压力与气体、液体压力条件下,人们可以研究矿物合成,控制气体反

应方向,进行水热合成,以及研究压力对反应选择性的影响。这些方面的研究已经比较成熟,有专门的综述与论著,本文不作讨论^[1]。自20世纪60年代以来,尤其是进入本世纪以来,高压技术和以同步辐射X射线衍射为代表的表征技术取得重大进步,理论计算也有了迅速的发展。这使高压成为探索物质未知结构、调控其物理化学性质的一种有效手段^[2,3]。

粗略地讲,在1 GPa 以下的多数化学反应与常

* 联系人,李阔 男,研究员,2017 年中国化学会青年化学奖获得者,主要从事高压化学研究。E-mail: likuo@hpstar.ac.cn

国家自然科学基金项目(21601007, 21771011)资助

2018-12-03 收稿,2019-02-06 接受

压下的反应并无本质不同。在 1 GPa 以上,物质的自由能有较大的变化,化学反应开始表现出迥异于常压的特点。分子体系(包括其盐类)中分子间作用的强度开始接近分子内化学键作用,导致原子间重新成键。例如,对平均体积为 $18\text{\AA}^3$ 的原子施加 100 GPa 的压强,其对焓的贡献可达 10 eV,约为 1000 kJ/mol,足以改变物质的化学反应特性。这类高压(1 GPa~100 GPa)下特有的化学反应是本文讨论的核心。本文同时还简要介绍高压装置与高压表征手段的特点,对高压化学的研究思路进行了初步讨论。

1 高压实验装置

常见的高压实验装置有大体积压机(Large-volume press,简称 LVP)和金刚石对顶砧压机(Diamond anvil cell,简称 DAC)。LVP 可根据对顶面的数量和形状分为两面顶压机、六面顶压机和凹面顶压机等,一般也可以配备二级增压压砧以在较小的体积内达到更高的压力。LVP 试样体积一般在毫米量级,能够产生很高而且均匀的温度(3000 K 以上)。LVP 最高压力可达约 100 GPa,常见使用压力在 25 GPa 以下,工业常用的六面顶压机压力一般在 6 GPa 以下^[4,3]。LVP 可以用来合成金刚石等超硬材料、模拟行星内部的温压条件。另外,它还可以与电学、热学、声学、晶体学、成像等手段结合进行原位测量,是对大体积试样的物性进行研究的理想工具^[4]。其不足在于体积较大(占地数平方米至数十平方米)、操作较为繁琐、需要专门化的实验室,难以集成光学

表征、低温环境等;操作流体较困难,无法使用气体作为传压介质^[4]。

DAC 是另外一种常用的高压实验装置。单晶金刚石具有最高的硬度、良好的绝缘性以及光学透明等卓越的性能,非常适合作为压砧材料并进行原位的光学、晶体学、电学测量。除金刚石外,碳化硅等具有高硬度的材料也可被用作压砧^[4]。DAC 通过两个对顶的小台面金刚石挤压样品(直径数十至数百微米,厚度数十微米)以获得高压环境^[9,14],与大体积压机相比,DAC 受力面积极小,易于获得更高的压力(数百 GPa 到上千 GPa)。DAC 有不同规格,但体积都在数厘米至十几厘米之间,操作方便,加压速度快,样品实时可见,可以与低温、高温环境结合,也容易和实验室的光学、电学仪器配合。其不足之处在于样品体积小,部分分析化学表征手段受限,需要特殊处理。本文讨论的化学反应主要以 DAC 作为加压装置。

如图 1(a)所示,在 DAC 中,两颗相对的金刚石压砧对装有样品的金属封垫施加压力。在样品上产生的压力取决于施加的外部压力和与样品接触的台面的尺寸之间的比值^[11]。实验前,首先使用 DAC 将金属垫片预压出凹痕,以避免其在加压过程中变形爆裂。再使用电火花或激光在垫片凹痕中心打孔作为样品腔。高压下红宝石的荧光会发生红移,常用来校准压力^[12]。为了使样品腔内达到静水压状态,往往向腔内装入适当的传压介质,如 4:1 的甲醇-乙醇溶液、硅油、氯化钠和稀有气体等。

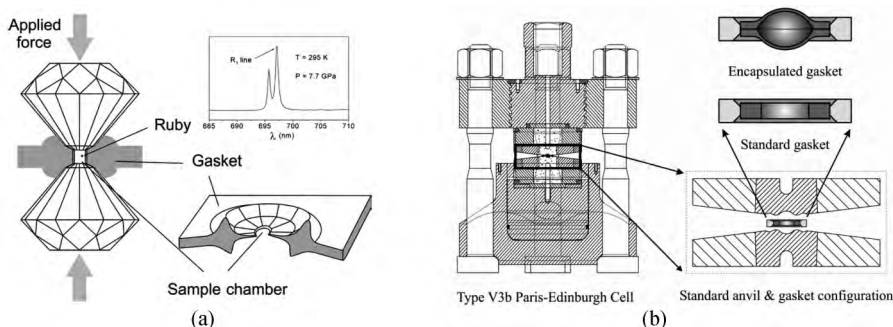


图 1 (a) 金刚石对顶砧和样品腔结构示意图^[11],将样品和红宝石共同放入样品腔中,通过红宝石的荧光进行局部压力校准(右上为光谱图);(b) 巴黎爱丁堡压机的结构示意图(左),标准压砧和封垫配置(右下),标准封垫设计(右上)^[14]

Fig.1 (a) The structure of diamond anvil cell and its sample chamber^[11], A ruby chip is placed together with the sample for the local pressure calibration by the ruby fluorescence method (a typical spectrum is reported on the upper right side); (b) The Paris-Edinburgh pressure cell (left), the standard anvil and gasket configuration (right, lower), and the standard and encapsulated gasket designs (right, upper)^[14]

介于 LVP 和 DAC 之间还有一些中型压机。其中巴黎爱丁堡压机(Paris-Edinburgh cell, PE

cell, 结构如图 1(b) 所示) 样品体积大(数十 mm^3), 操作方便(对顶式凹面碳化钨或聚晶金刚石、氮化硼压砧、预制金属封垫), 压力适中(25 GPa), 可以用来进行样品的高压合成^[13,14]。它同时也可以与同步辐射 X 射线衍射、中子衍射相结合, 进行原位表征。PE cell 尺寸较小(数十 cm), 适合一般实验室操作; 不足之处在于配套加热环境时可使用压力范围较低(6~7 GPa)。

高压装置因其使用环境不同、目的不同常有不同的设计, 而且发展非常迅速, 设计不断更新。选择、设计合适的高压装置与高压实验研究始终是紧密结合在一起的, 也是高压研究活跃的热点之一。

2 高压表征

高压装置样品环境复杂, 样品体积小, 表征受到的限制条件非常多。优化已有的表征手段, 开拓新的表征方法是关系高压研究发展的核心问题, 重要性不亚于对高压装置(压力)更高、(体积)更大、(加压速度)更快”的追求。DAC 具有透明的光学窗口, 容易和各种光学表征手段相结合。其中, 显微拉曼光谱是最常用的光学表征方法^[15,16]。激光作为入射光, 通过光学镜头聚焦, 透过金刚石在样品处形成直径几微米的光斑。背向散射光被同一镜头接收, 逆光路传递, 滤去弹性散射部分, 至光谱仪分光。金刚石在 1330cm^{-1} 附近有很强的拉曼峰, 在 $2500\sim 2700\text{cm}^{-1}$ 处有二阶拉曼带, 有杂质的金刚石可能还有其他信号。金刚石也存在荧光背景, 好的金刚石背景强度可以低于二阶拉曼信号。对于来自样品的荧光背景干扰, 可以通过改变激光波长避开, 或者优化光强和曝光时间找到最好的信噪比条件。考虑到 DAC 的体积和样品定位, 拉曼显微镜一般要有较好的显微成像系统以保证样品定位准确, 镜头要有足够的工作距离。利用拉曼光谱仪也可以测量样品的荧光光谱^[17]。以激光激发得到的荧光信号较好, 缺点是多数拉曼光谱仪的激发波长不可调节。

红外光谱可以探测非拉曼活性的振动模式, 同时可以排除激光对反应过程以及产物结构的影响, 是拉曼光谱的重要补充^[18]。高压研究中需要用到显微红外光谱仪以确保红外光可以聚焦于样品。光谱仪需要足够大的工作距离以及足够小的聚焦光斑, 还需要有可调节光阑来选取我们感兴

趣的样品位置。其次还需要根据测量波段选择合适的光源、分束器以及检测器。第三, 红外实验需要选取高纯度的 IIa 型金刚石以避免氮原子造成的在 1200cm^{-1} 的红外吸收。尽管如此, 在 2000cm^{-1} 附近金刚石的本征吸收也无法避免, 需要这一部分信息时可以采用 SiC 或蓝宝石作为压砧。高压红外光谱的测试一般采取透射模式, 以没有样品的空压机作为背景; 也可以采取反射模式, 但强度校正比较繁琐, 难以得到好的数据。远红外吸收光谱一般需要同步辐射光源。紫外-可见吸收光谱一般也需要有比较好的成像、聚焦系统和高强度的光源。

在晶体结构表征中, 同步辐射 X 射线粉末衍射是最普遍的表征方法, 可为高压条件下结构变化提供最有效的证据^[19,20]。几乎所有的同步辐射光源都会建有高压专用或兼用线站, 例如中科院高能物理研究所的北京同步辐射装置和上海光源。通常 X 光沿压机轴向经金刚石入射, 衍射光从对面金刚石出射。所用 X 光能量一般为 20~30 keV, 对应波长约 0.6~0.4 Å, 需要金刚石对顶砧压机的开口角 $2\theta > 20^\circ$ 。X 光一般为聚焦光, 光斑的直径可小至数微米乃至纳米级, 需要根据实验目的和样品来选择。同步辐射还有多种技术可以与 DAC 结合, 如 X 射线吸收谱(EXAFS)、X 射线发射谱、X 射线拉曼谱及 X 射线成像技术等。这其中可能需要用到纳米金刚石来避免金刚石衍射影响样品光谱, 或者采用 Be 封垫, 令 X 光从封垫入射, 避开金刚石对较低能量 X 光的吸收。

中子衍射是与 X 射线衍射互补的技术^[21,22]。国际上高压专用、兼用线站的中子源包括美国的散裂中子源(SNS)、日本的 J-Parc、英国的 ISIS 等, 国内则有中国工程物理研究院的绵阳研究堆和原子能院的先进研究堆。中子衍射需要样品体积较大, 压力范围较低, 但可以提供氢、碳等轻元素位置的准确信息^[23]。大多数情况下, 高压中子衍射采用巴黎-爱丁堡压机, 以碳化钨、烧结金刚石、或 Zr 掺杂刚玉作为压砧, TiZr 零衍射合金作为封垫。中子从压砧或封垫入射, 衍射中子从封垫出射。

由于金刚石是良好的绝缘体, DAC 也可以集成电学测量^[24,25]。测试中, 封垫一般用金属压制后加铺立方氮化硼绝缘。电极采用铂箔手工切制或离子溅射、沉积铺于金刚石或封垫表面, 或直接连接到样品上, 而后用引线引出。也可通过掩膜、

刻蚀等方法^[24]制备更复杂的电路、器件,研究样品的直流、交流导电性或器件(如场效应晶体管)的性质随压力的变化情况(如图2)^[27]。此外,因为金刚石是透明的,在进行电学测量的同时也可与光学测量结合,如测试光电流等性质。

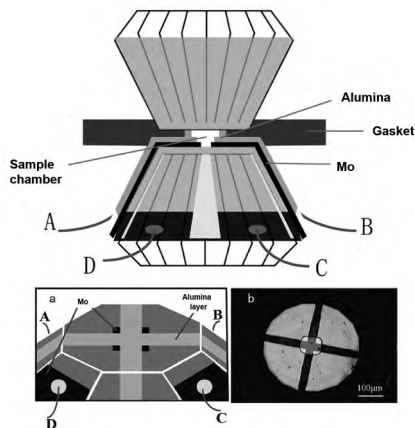


图2 金刚石压砧四电极测试法微电路的制备,垫片、样品腔、钼和氧化铝镀膜如图中所示,A、B、C、D为测试电极^[24]

Fig.2 Manufacturing process and configuration of a four-electrode microcircuit on a diamond anvil, the gasket, sample chamber, molybdenum and alumina as shown in the figure, A, B, C, D are test electrodes^[24]

退压样品的表征与常压化学可以采取的表征手段并无本质不同,但高压化学反应的产物一般体积很小,且常为混合物,难以提纯并予以鉴定。目前气相色谱-质谱连用(GC-MS)可以在一定程度上解决这个问题。整体而言,高压化学研究中的分析表征工作常常是研究的瓶颈,也常常是突破口。在一项表征技术上有突破,往往能取得一系列成果。

3 高压下中性分子的化学反应

高压下,物质处于凝聚状态,分子间距离和体积相较于常压显著减小,相互作用则大大增强。为取得更有效的堆积方式,分子晶体通常会发生相变。当分子间作用与分子内作用相近时,原有的分子结构会被破坏,引发化学反应,生成高压下稳定的产物。这类反应有很多是不可逆的,使得产物有可能保留至常压,具有潜在的应用价值。由于加压倾向于使反应体系体积减小,因此一般会促进加成反应、聚合反应等,使更多的分子间作用转化为共价键。不仅传统意义上可以聚合的烯键、炔键等不饱和键可以在高压无催化剂的条件下聚合,氰基、羰基甚至芳环、氮氮叁键也可以受

压力驱动聚合。这意味着高压下官能团的化学性质发生了显著变化。值得注意的是,由于反应在固体中进行,晶体结构对反应方向具有不同程度的引导作用。压力可以取代热运动驱动反应向特定方向进行;也正是由于压力极大地抑制了扩散过程,高温仍然是体系达到热力学平衡态的重要条件。综合压力和温度两个变量,可以极大地增加对反应的调控能力。

3.1 双原子分子

氧是唯一携带磁矩的双原子分子单质。已知固体氧在高压状态有6种不同晶型,甚至可以由绝缘态变为金属态^[28,29]。在10GPa时,4个固态O₂分子肩并肩结合成ε相的菱形O₈分子,其具有红外吸收,表现为抗磁性^[30~32]。当压力高于95GPa时,固态氧可转化为超导状态,其转变温度为0.6K^[33]。

常温常压下N₂是最稳定的双原子单质分子,含氮化合物在分解生成N≡N叁键时会释放出巨大的能量。人们通过理论模拟预测了N₂分子在1500K和120GPa条件下首先形成反式-顺式链,这些链进一步在层内连接形成了链-平面的状态,最终可得到具有Pnma对称性的反式-顺式链相和平面相的混合产物^[34]。实验研究表明,当温度高于2000K,压力高于110GPa时,可得到一种氮的同素异形体。原位X射线衍射(XRD)和拉曼数据表明产物中所有氮原子都以N-N单键相连^[35]。该结构在低温下可保留至常压,升温或在常温下退压会分解生成氮气。生成压力和分解压力之间的巨大差异表明其具有较好的动力学稳定性。

CO是N₂的等电子体,具有相似的相图^[36]。其C≡O叁键是双原子异核分子的最强键,是潜在的优秀储能基团。当压力高于15GPa时,CO发生聚合得到聚合一氧化碳p-CO,根据光谱数据分析可知p-CO是内酯、环醚、羰基和共轭C=C组成的无规聚合物。p-CO能够保留至常压,可爆炸性地分解生成CO₂和C,其能量含量甚至可以超过环四亚甲基四硝胺(HMX),是一种能够回收至常压的含能材料^[37,38]。

对于CO-N₂混合物,当压力高于11GPa时,CO逐渐聚合,少量的N₂分子结合在无定形聚CO网络中,晶胞中N原子的分布模式取决于N₂的浓度^[39]。当使用连续激光照射该体系时,CO分子可以吸收激光辐射并通过振动-振动能量交换

将能量转移到 $N^{[4]}$ 。通过第一性原理计算,压力高于 35 GPa 时可得到由单键键合的 N_2 -CO 亚稳态分子,空间群为 $P4_3$ 。该结构具有极高的能量密度(4.6 kJ/g, TNT 能量密度为 4.2 kJ/g),是潜在的含能材料^[4]。

3.2 芳香分子

对苯的高压研究可以追溯到 20 世纪 60 年代,它在高温高压条件下不可逆地分解成碳材料^[42,43]。Chanyshv 等^[44]结合对 C_6H_6 的高温研究,最终得到了它在不同压力和温度下的相图,如图 3 所示。常温下苯在约 21 GPa 开始聚合,降压后可得到一种含有不饱和碳与饱和碳的无定形碳氢网络的白色产物^[44,45]。Badding 等^[46]通过施加单轴压力,控制加压速率,获得结晶的一维 sp^3 碳纳米材料,推测聚合首先通过 $[4+2]$ Diels-Alder 环加成反应进行,然后进行聚合分子内的连锁反应。Ciabini 等^[47]通过研究苯分子晶体结构,校正分子热运动,得到苯分子间临界反应距离为 2.55 Å。Wen 等^[48]计算了多个二聚体模型的能量,讨论了苯分子之间连接方式。然而,聚合反应到底如何进行还存在争议。

苯与六氟苯组成的 1:1 共晶 C_6H_6 - C_6F_6 在高压条件下可发生聚合,并得到短程有序的氟代石墨烷结构^[49]。在笔者课题组的研究中,使用表征技术与理论计算相结合,最终确定了以 $[4+2]$ Diels-Alder 加成反应为主的反应机理。共晶中苯与六氟苯交替堆积,在高压下相互靠近并发生连续加成反应而生成带状的加成产物。相邻带之间拼接在一起,脱去碳、氢、氟小分子的化合物,生成氢、氟 1:1 有序取代的氟代 III 型石墨烷。该研究为首次由芳香化合物进行压力诱导聚合而得到有序取代的石墨烷类产物,同时还表明通过调控芳香化合物的取代基可以得到多样 sp^3 杂化的碳骨架结构。

吡啶与苯具有类似的结构。通过原位拉曼和红外吸收光谱,确定其在 1 GPa 时发生了由液态向固态的转变。此外,在约 2、5、8、11 及 16 GPa 均存在可逆相变,卸压后可得到液态吡啶^[50]。但当加压到 20 GPa 以上时,压力驱动聚合,样品颜色转变为深黄色,且在卸压后回收到有强荧光的黄褐色固体。通过 XRD 确定该固体产物中存在结晶相,这与其他芳香族化合物在类似压力区域内的非晶化反应相反^[51]。Badding 等^[52]研究发现,吡啶在高压条件下也可形成有序的 sp^3 碳产

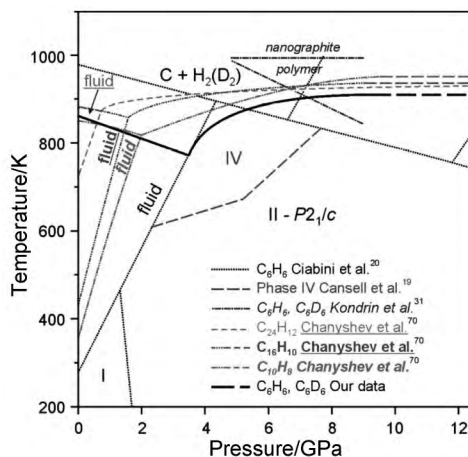


图 3 苯与萘、苊、六苯并苯的温度-压力相图对比^[44]

Fig.3 Comparison of defined P - T diagrams of benzene transformations with those proposed by Ciabini et al. and Kondrin et al. as well as with P - T diagrams of naphthalene, pyrene, and coronene^[44]

物,即碳氮化物纳米线晶体,由于其中氮元素的存在,产物具有光致发光的性能,并且可能会有效降低带隙。

苯胺中的强氢键阻碍其分子间发生高压化学反应,在 30 GPa 条件下仍然能保持原有的电子结构,体现了优异的化学稳定性。在中等压力下对苯胺进行激光照射,可得到二维链状饱和聚合物结构,但提高压力或延长照射时间时,该二维结构坍塌并得到了具有三维结构的非晶态产物^[53]。此外,在 33 GPa 和 550 K 条件下可合成类金刚石的聚苯胺类纳米线。这种富含 NH_2 的碳纳米线结合了碳纳米管的出色机械性能和 NH_2 基团的多功能性,在化学和材料工程等领域有巨大的应用潜力^[54,55]。

3.3 其他不饱和分子

CO_2 是最简单的具有碳氧双键的不饱和分子,其在高压下共有 6 个结晶相。对 CO_2 在高于 40 GPa 的压力下进行激光加热,可以得到一种具有 β -方石英型结构的 CO_2 -V 共价键晶体,空间群为 $I-4_2d$,卸压后可在 1 GPa 左右重新得到分子相^[56]。在 50 GPa 压力条件下加热到 530~650 K,可得到具有金红石结构的 CO_2 -VI^[57]。

腈类化合物是另一类重要的不饱和分子。氰化氢和乙腈等分子中的 $C \equiv N$ 键具有很大的偶极矩,往往决定晶体中分子的排列。这种有序排列有可能在高压条件下引导拓扑化学反应。HCN 通过强氢键将分子的头尾对齐保持在线性链中,堆积形成四方晶体结构^[58]。当压力高于 1 GPa

时,它发生聚合反应,颜色由透明变成黑色。产物的结构与氨基酸聚合物类似,由具有两个 $-\text{NH}_2$ 和一个 $-\text{CN}$ 的线性稠合六方 C_5N 环组成。该反应中涉及了氢转移^[1],类似现象也在笔者课题组的关于乙腈的工作中得到证实^[59]。一般而言,除 HCN 外,氰基聚合的压力高于炔基。理论研究表明,同时具有氰基和炔基的氰基乙炔可以分步聚合。在约 20 GPa 的压力下,炔基首先反应形成氰基聚乙炔^[60]。压力升高至 30 GPa 时,氰基也发生反应生成具有稠合吡啶环的聚合物。压力高于 40 GPa 时,该聚合物互连形成了新的三维碳氮化合物^[61]。

对含氮小分子加压可以合成新型超硬材料^[62]。例如,1989 年,Liu 等^[63]通过第一性原理出发,在理论上推测了 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体在硬度上相当于甚至超过金刚石。1996 年,Teter 等^[64]计算确定了 C_3N_4 的五种同素异形体,同时提出了高温高压合成碳氮晶体的方法。 C_3N_4 通常以石墨相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 稳定存在,但当压力高于 21 GPa 和温度高于 1800 K 时会转变为立方相 $c\text{-C}_3\text{N}_4$,此结构仍能在常温常压条件下保持。此外,在 2000 K 和 50 GPa 的条件下可获得类金刚石相的产物^[65]。这种由小分子出发,自下而上进行高压合成的优势在于可以精确调控产物的组成,将碳、氮、硼等多种元素结合在一起,进而调控产物的性质。

3.4 含活泼氢的分子

含有氢元素的体系在高压下往往表现出两种特性。一是形成氢键稳定晶体结构;二是在高压下尤其是高温高压下,当其他分子、原子的扩散受到抑制的时候,氢原子显示出高度化学活性,引发反应。烷烃在高温高压下以分解反应为主,产物多为金刚石、石墨和氢分子。存在氢键的分子在高压下常常发生氢键对称化。如冰的第 X 相^[66]。在高压下氢也可能变为离子,以超离子固体形式存在^[67]。向水中引入其他成分可以调节氢的电离行为,比如第一性原理计算表明,2:1 的氨水合物 $(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2$ 在 65 GPa 以上时会从氢键连接的分子相转化为离子相 $\text{O}_2^{2-}(\text{NH}_4^+)_2$ ^[68],这对于研究冰行星(如天王星和海王星)的内部结构和磁场性质是非常有意义的^[69-71]。理论计算表明,1:1 的氨水合物 $(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)$ 在高温(1000~6000 K)高压(26~800 GPa)下还可能形成一种超离子相,其中氢离子在氧、氮离子交替层之间具有高度的移动性^[72]。此外,碳酸在全球和深地碳循环中

发挥着重要作用。当 CO_2 溶解在 H_2O 中时,可以形成少量碳酸,但其在常温常压条件下迅速分解。在 110℃ 和高于 2.4 GPa 的压力下, H_2CO_3 是 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合物的重要组成部分^[73]。其相关关系和电离关系非常复杂,受到温度、压力、浓度的很大影响。

羧酸类分子在高压条件下往往会因堆积方式不同产生多种晶型,也可能发生氢键对称化和聚合反应。例如,甲酸在 20 GPa 下与相邻分子在氢键基础上进一步形成共价键,最终得到链状聚合产物;压力提高到 40 GPa,则材料转变为三维的无定形聚合态^[74]。丙烯酸在 0.65 GPa 发生结构重构转变为新相,并在 0~7 GPa 压力范围内保持分子状态。但在退压过程中,丙烯酸在 0.2~2.2 GPa 压力条件下发生聚合。这一般被认为是高压活化了分子,降压时分子自由体积增加,使聚合反应得以进行^[75,76]。

3.5 光化学反应

压力诱导的凝聚分子系统的化学反应所需压力往往很高^[77,78],而利用光激发可以改变分子的电子结构,降低反应压力。高压下水分子可在近紫外辐射下发生双光子解离生成 H 原子和 $\cdot\text{OH}$,诱导化学反应。例如,0.6 GPa 下,红磷可在完全没有溶剂、催化剂和引发剂的情况下与水在光照条件下生成 H_2 、 PH_3 、 H_3PO_2 、 H_3PO_3 和 H_3PO_4 ^[79]。这一反应从丰富且安全的反应物出发,合成磷的含氧酸,符合绿色化学的要求。类似地,乙醇在高压光照条件下,O-H 和 C-O 键发生分裂,获得的乙氧基自由基激活磷的反应性,生成磷酸三乙酯^[80]。

特殊的分子构型还可以抑制竞争反应途径并提高反应的选择性。在对丁二烯的高压聚合研究中,其在 0.7 GPa 压力条件下发生聚合反应得到大量的二聚产物乙烯基环己烯及痕量的聚丁二烯。随后通过在 488 nm 处照射高压样品,双光子吸收过程抑制了二聚反应,从而得到了纯的反式聚丁二烯^[81]。这一反应表明了光学激发与压力结合可显著提高反应的选择性。乙炔也可在高压下发生聚合^[11],当压力为 4 GPa 时,体系中含有大量未反应的乙炔,使用激光照射后可以极大地加速碳链的扩展,并得到聚合的反式多烯链聚合产物。

4 离子在高压下的成键与反应

与分子化合物受高压驱动所发生的结构相变

和化学反应相比,离子化合物受外压驱动发生反应的过程也遵循类似的体积减小原则。其不同之处在于离子化合物高压下重新堆积的势垒较低,而聚合反应的势垒一般更高,大多需要加热来加速反应。由此促进原子扩散,常常导致产物组成发生变化,生成热力学稳定相。由于热力学稳定相更容易从理论上预测,因此理论与实验的紧密结合是这方面研究的重要特点。此前,已有很多课题组对金属氧化物的组成及性质进行了探究^[83],本文不再赘述。以下主要介绍碳化物、氮化物等。

4.1 碳化物

金属碳化物在高压下往往有不同的组成。碱土金属碳化物中,Ca-C 体系在常压下常见的化合物只有乙炔钙 CaC_2 。经理论计算,Ca-C 体系中可能存在的化合物为: Ca_5C_2 、 Ca_2C 、 Ca_3C_2 、 CaC 和 Ca_2C_3 ,以及包括一维链状结构、准二维带状结构和二维石墨结构在内的多种物相,如图 4 所示^[83]。实验方面,人们从金属钙与石墨的混合物出发,通过高压原位的激光加热技术并结合 XRD 测试,证实在 25GPa、2000K 条件下有 Ca_2C 和 Ca_2C_3 生成^[84]。笔者课题组的研究也表明人们熟悉的电石(CaC_2)在高压常温下可以发生聚合,生成多碳化物^[83]。

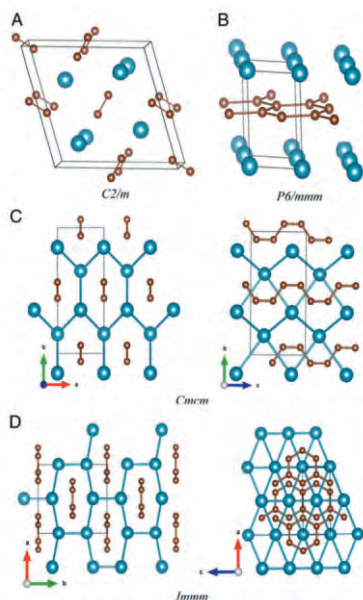


图 4 乙炔钙在常压和高压下的晶体结构^[83]

Fig.4 Crystal structure of calcium carbide under ambient pressure and high pressure^[83]
钙和碳原子分别用蓝色和黑色球体表示

与此类似的还有乙炔钡 BaC_2 ^[85]。镁与其他碱土金属类似, Mg-C 体系在高压下可形成 MgC_2 ^[87]、 Mg_2C_3 ^[88] 以及 Mg_2C ^[89]。 MgC_2 结构与乙炔钙相似, Mg_2C_3 可看作含有 $[\text{C}=\text{C}=\text{C}]^{4-}$ 的丙二烯盐。 Mg_2C 含有甲烷阴离子 C^{4-} ,其在高于 15GPa 的压力下稳定,合成后可以在常温常压下稳定存在。

碱金属碳化物中研究最多的是 Li-C 体系。理论预测 Li-C 体系在高压下可形成聚乙炔锂、聚联苯锂等。其中碳原子形成锯齿型准一维链状、带状结构,锂离子分布于其间^[90]。从这一系列化合物中可以发现,贫碳相中碳原子多孤立存在,随含碳量提高逐渐连接成一维、二维、三维结构。在所研究的压力范围内碳原子的杂化仍旧遵从经典的 sp 、 sp^2 、 sp^3 等方式,和金属离子之间的结构关系一般可以从密堆积的角度理解。

4.2 氮化物

由于叠氮化物是一种潜在的高能材料,对其在高压下的相变的研究具有重要意义。此外,由于 N_3^- 中的 $\text{N}=\text{N}$ 的键能比 N_2 中 $\text{N}\equiv\text{N}$ 的键能低,叠氮化物可能是比氮气更好的前体来合成聚合氮。计算预测叠氮化钾(KN_3)在低于 22GPa 时以空间群 $I4/mcm$ 稳定存在;在压力高于 40GPa 时,该结构中的 N 原子形成六元环;在更高压力下,由于体系密度增加,可以获得 N_6 环的聚合氮骨架^[91]。叠氮化银(AgN_3)在 2.7GPa 发生可逆的正交-四方相变,同时伴随着叠氮阴离子 3° 的旋转和配位数由 4-4(4 短,4 长)配位转变为 8 配位。四方相空间群为 $I4/mcm$,垂直排列的 N_3^- 对于 AgN_3 的稳定性是非常有利的^[92,93]。在高压下结合光化学,利用 NaN_3 可以合成新的含能材料^[94]。此外,通过控制叠氮化物在高压下的分解,可以合成金属二氮化物^[95]。

4.3 卤素化合物

相比于常压情况,高压下化合价规则发生了明显的变化,这在卤素化合物中体现得尤为明显。高压有助于生成多卤化物。比如在 Na-Cl 体系中,理论预测 Na_3Cl 、 Na_2Cl 、 Na_3Cl_2 、 NaCl_3 和 NaCl_7 等不符合经典化学组成的化合物在高压下是稳定存在的。实验上通过拉曼光谱和 X 射线衍射证明了 NaCl_3 、 Na_3Cl 分别为正交结构、四方结构^[96]。 Cl_x^- 与 I_x^- (I_3^-) 类似,是由氯原子的 d 轨道参与成键形成的,此外, Cl^- 与 Na^+ 的离子半径在

高压条件下趋于一致,有助于非计量比化合物的形成。此外,对于 Cs-F 体系,基于量子化学的计算, CsF_n (n=3,5) 会在高压下稳定存在^[97]。这是由于 Cs 原子的内层电子在高压下可以参与成键,形成更高的氧化态。在实验上,受限于氟源的选择,目前还没有成功合成。

4.4 电子盐

电子盐,如碱金属的液氨溶液,可以认为是一类特殊的离子化合物。由于压力对分子的电子结构有很强的影响,电子盐的结构与稳定性随压力的变化对理解高压化学反应有重要的借鉴意义。氦是元素周期表中最惰性的元素。几十年来,科学家一直在试图寻找氦的稳定化合物。此前已知的氦的稳定固体化合物是范德华化合物,如 NeHe₂^[98] 和 He@H₂O^[99]。不久前人们通过 USPEX 算法对 Na-He 进行系统研究发现,当压力大于 113 GPa 时, He 与 Na 会形成一种热力学稳定状态的 Na₂He 化合物,并通过实验予以验证^[100]。它具有萤石型结构,电子对位于 Na₈ 立方体内的空隙中,形成电子盐。此外,15 GPa 的压力下 Na₂HeO 以类似结构存在。在目前的研究中,已经可以确定 He 在高于 30 GPa 压力下可嵌入离子化合物中,显著改变其原有的长程有序的库伦作用从而形成稳定产物,如 Li₂OHe、CaF₂He 等^[101]。

在常压下,碱土元素低氮化合物 [A₂N]⁺·e⁻ (A=Ca, Sr, Ba) 中过剩的电子在阳离子 [A₂N]⁺ 层之间做类似于自由电子气的运动,可以导电。在高压下, A₂N 会发生复杂的结构相变,由金属态向半导体态转变^[102]。例如,金属态的 Ca₂N 在 20 GPa 附近转化为半导体。Ca₂N 电子局域状态的理论计算表明随着压力的增加,原本层间二维分布的过剩电子开始转变为一维,并最终被局域在零维度的笼子里,金属键转变为离子键^[103]。

5 典型的炔、腈等有机分子的反应机理

高压下的化学反应纷繁复杂,分子的热力学、动力学与常压相比均大为不同。哪些反应规律在高压下依然适用、高压下又有哪些新的反应规律出现是高压化学研究的重要问题。笔者课题组主要关注高压化学反应中的拓扑化学规律,从晶体学的角度研究高压固体化学反应。拓扑化学反应指产物与反应物的结构存在一定的关联,反应受

晶体结构影响明显的固体化学反应。在高压下晶体中分子的扩散受到极大地抑制,因此可以表现出近邻优先的拓扑化学特点,而非溶液中的官能团扩散碰撞反应。笔者课题组研究了若干具有典型官能团的代表性化合物的高压化学反应过程,发现官能团自身的饱和度依旧是决定高压聚合反应的热力学因素,而产物的结构、反应进行的路径受到反应物晶体结构的很大影响,由此可以引发高压下固体中特有的化学反应。

乙炔是最简单的炔烃,在高压下会聚合生成聚乙炔^[104~106]。室温下乙炔晶体在约 3.5 GPa 发生聚合,生成反式聚乙炔^[107]。在液氮温度下,乙炔在约 12 GPa 时聚合生成顺式聚乙炔,升温后才转化为反式聚乙炔^[108]。值得注意的是顺式聚乙炔的能量高于反式聚乙炔,在这种晶体内部无催化剂的聚合中,对顺式聚乙炔的选择性一直没有得到解释。笔者课题组通过原位中子衍射精确测定了聚合前(5.7 GPa)乙炔的晶体结构(如图 5(a)),从结构中发现了一条只能生成顺式聚乙炔的成键路径,由此结合反应动力学模拟,解释了乙炔在高压聚合反应中的立体选择性^[109]。进一步模拟发现,按此路径生成的顺式聚乙炔可以继续反应生成石墨烷(如图 5(b))。使用巴黎爱丁堡压机进行合成并分析了产物的中子原子对分布函数,发现样品是所预测的短程有序石墨烷。这为高级炔类分子的高压反应和取代石墨烷的合成提供了重要参考。

笔者课题组也研究了腈类的代表分子乙腈。与 HCN 不同,乙腈晶体中的分子间氢键 CH⁺⋯N 比较弱,较为惰性。但在高压下甲基被活化,氢原子可以通过该氢键向氮原子转移,最终生成氨气和含氮的石墨烯洋葱结构^[110]。通过原位中子衍射测定 20 GPa 下乙腈的晶体结构,结合理论计算,发现该压力下 H⁺⋯N 距离只有 2 Å。氢原子转移到氰基中的氮原子上,引发碳原子间成键,进一步形成二聚体,一维链和二维纳米带。该反应是高压下晶体结构引导拓扑化学反应的一个典例,同时也是高压下氰基活化甲基、诱导氢迁移反应的一个很好例证。

上述两例工作中晶体中的分子都表现出了一定的拓扑化学行为,即所发生的聚合反应与晶体结构紧密相关,分子不是先熔化后反应,而是直接在受限状态下开始反应的。精确测定反应物在高压下的晶体结构对研究反应过程至关重要。另

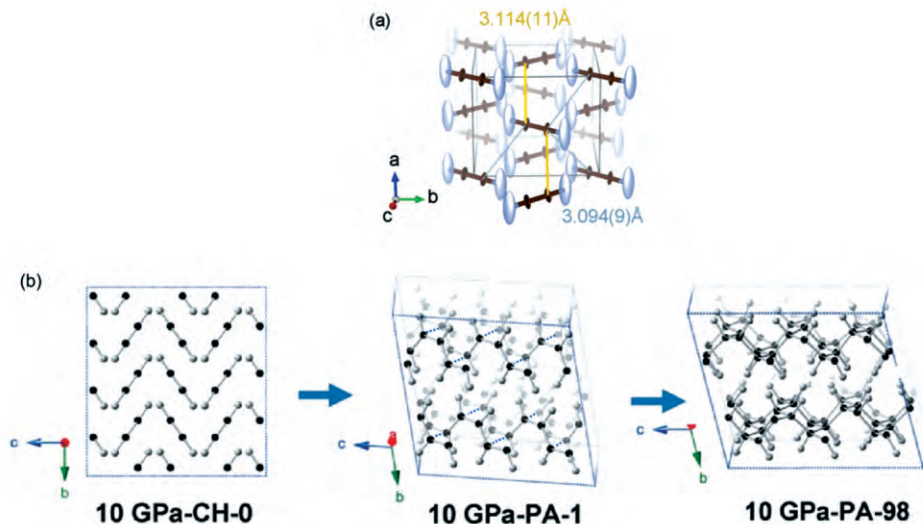


图 5 (a) 乙炔在 5.7 GPa 压力下的晶体结构: 棕色和浅蓝色椭圆柱体分别是碳和氘原子, 相邻分子中碳原子之间的最短距离用黄色和灰色实线标出; (b) 顺式聚乙炔在 10 GPa 的预测反应过程: 黑色和浅灰色球体分别代表碳和氢原子, CH 和 PA 表示初始样品分别是 C_2H_2 晶体和顺式-PA, CH 和 PA 之后的数字为计算循环次数^[10]

Fig.5 (a) Crystal structure of acetylene at 5.7 GPa. The brown and light blue ellipsoids are carbon and deuterium atoms; The shortest distances between the carbon atoms in neighboring molecules are marked by yellow and gray solid lines. (b) 10 GPa from *cis*-PA theoretically predicted by Pressure-Induced Polymerization. CH and PA represent that the starting materials are crystalline C_2H_2 and *cis*-PA; The numbers following CH and PA are the generation numbers^[10]

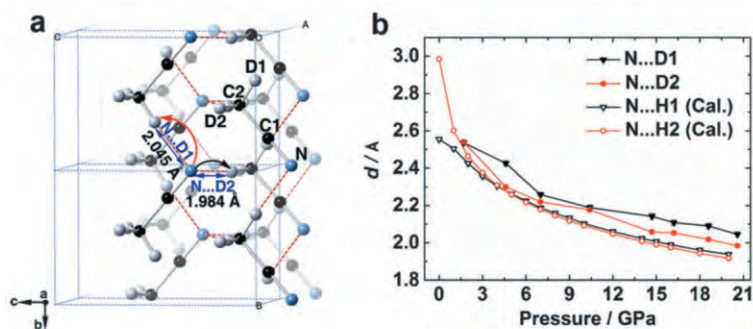


图 6 (a) CD_3CN 在 20.6 GPa 下的晶体结构; (b) 压力对原子间距离的影响^[11]

Fig.6 (a) The crystal structure model of CD_3CN at 20.6 GPa; (b) Selected intermolecular atomic distances^[11]

一方面,产物只存在短程有序,未形成预期的长程有序,这是因为体系中还存在缺陷、热扰动等多种干扰因素。增加分子体积和分子间作用可以提高产物的有序性,进而可以从晶体工程的角度提高反应的可设计性,从晶体到晶体,从分子到材料。

笔者课题组同样开展了高温高压合成新型碳骨架金属化合物的工作。以理论预测的高压下热力学稳定的金属多碳化物为目标,以金属乙炔盐为反应物进行合成。使用金属乙炔盐可以使金属与碳在原子尺度均匀混合,但是乙炔盐在高压下是否可以聚合一直没有系统的研究。在 CaC_2 高压诱导聚合的研究中^[8],发现其电导率不可逆地

提高了 10^7 倍,生成了共轭双键结构,模拟表明乙炔根可能聚合形成碳链、碳带结构。同时,我们创造性地运用气相色谱-质谱联用技术对减压样品水化产物进行测试,发现了多种高级烃,并通过其中苯的含量定量分析了高压聚合反应的程度。这是乙炔盐高压聚合产物的首次直接实验证明,更重要的是将气相色谱-质谱联用技术运用到高压反应中来,解决了高压化学反应所生成无定形分子混合物的表征问题。

乙炔锂可以作为锂离子电池的电极材料。通过从 $2C_2^{2-}$ 到 C_4^{2-} 的氧化二聚反应可以达到 $700mAh \cdot g^{-1}$ 的理论容量^[11],但实际上离子 C_2^{2-}

彼此隔离,阻碍了电子转移,导致材料的导电性太低而无法应用。在笔者课题组对乙炔锂的常压高压研究中发现,其电导率不可逆地升高 10^9 倍。通过回收高压 Li_2C_2 样品的气相色谱-质谱联用以及红外光谱测试,证明了乙炔锂在高于 40 GPa 的压力下聚合形成多并苯锂带状结构,然后在降压过程中歧化分解生成 Li_3C_4 碳纳米带和三碳盐^[112]。在此基础上,运用高温高压手

段,发现在 36.5 GPa 激光加热条件下,可以得到晶化的 Li_3C_4 结构。该结构具有最窄的 zig-zag 型石墨烯纳米带结构;而在 27.5 GPa 激光加热条件下,乙炔锂则转变成锂插层的石墨结构 LiC_2 ^[113]。进一步的理论计算发现通过控制不同的温度、压力条件可以得到宽度可控的锯齿型纳米石墨带,这为合成构型及宽度可控的纳米石墨带提供了新的方法。

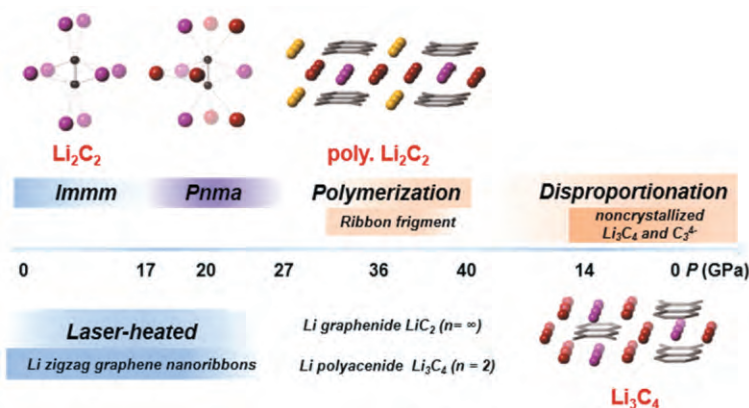


图 7 乙炔锂在高压下反应过程及结构相变^[113]

Fig.7 Reaction process and structural phase transition of Li_2C_2 under high pressure^[113]

总结以上工作可以发现,对热力学稳定化合物的研究,理论预测-高温高压合成的方法是现今常用也被证明为有效的方法。然而对于分子化合物的中低温动力学控制反应,还没有成熟的研究方法。笔者工作中主要采用的方法是:(1)以晶体学方法逐步跟进反应物在加压过程中的晶体结构与分子结构变化,直至发生反应;(2)以晶体学、谱学等多种方法表征减压产物结构,寻找与反应物结构的相关性;(3)以光谱、质谱等多种原位、离位实验手段和理论计算架起反应物与产物之间的桥梁,建立反应模型。在理解反应机理的基础上开展调控与设计。研究中发现,在从分子到材料的高压聚合过程中,分子体积、分子间作用、反应温度对产物的有序性存在很大的影响。如何控制、把握拓扑化学近邻优势的动力学路径和扩散驱动的热力学路径是在高压条件下设计化学反应合成碳基材料必须要考虑的问题。

6 结语

本文介绍了典型的高压实验装置、常见的高压原位、离位表征方法,以及各类典型分子在高压下的化学行为。对高压下热力学稳定的化合物,无论是其预测、合成还是性质研究都相对成熟;而

对于生成亚稳态化合物的动力学优势反应,无论是产物预测还是反应过程等都有很多需要研究的问题。笔者课题组从晶体工程与拓扑化学的角度对若干代表性分子晶体开展了研究,发现晶体结构对这些反应具有明显的引导作用,可以在测定高压晶体结构的基础上开展反应动力学模拟。然而高压下多种干扰因素混杂,官能团的活性、分子的扩散、晶体结构的诱导这三个因素综合作用,很难找到完全按照拓扑化学机理从晶体生成晶体的反应。这使得无论是理论科学家还是实验科学家都面临诸多挑战,然而这也正是高压化学研究的魅力所在。如何理解高压反应,并控制运用高压这一强有力的工具驱动化学反应向人们希望的方向进行,是人们认识深地、深海、行星演化、生命分子演化等重要领域,并在材料合成等诸多方面取得原创性突破的重要一环,也将是本世纪化学领域的一个重要问题。

参 考 文 献

- [1] P F Mcmillan. High Pressure Res., 2003, 23(1~2): 7~22.
- [2] H K Mao, X Chen, Y Ding et al. Rev. Mod. Phys., 2018, 90: 015007.
- [3] K Matsumoto, A Sera, T Uchida. Synthesis, 1985, 1: 1~26.
- [4] P W Zhu, Q Tao, L Wang et al. Chin. Phys. B, 2018, 27(7): 86~90.

- [5] Y B Wang, M Rivers, S Sutton et al. *Phys. Earth Planet. Int.*, 2009, 174(5): 270~281.
- [6] J Guignard, W A Crichton. *Rev. Sci. Instrum.*, 2015, 86(8): 085112.
- [7] T Ishii, L Shi, R Huang et al. *Rev. Sci. Instrum.*, 2016, 87(2): 024501.
- [8] H K Mao, R J Hemley. *Rev. Mineral.*, 1998, 37: 1~32.
- [9] H K Mao, P M Bell. *Carnegie Inst. Yearb.*, 1978, 77: 904.
- [10] R Boehler, K Hantsetters. *High Press. Res.*, 2004, 24: 391.
- [11] V Schettino, R Bini. *Phys. Chem.*, 2003, 5(10): 1951~1965.
- [12] H K Mao, J Xu, P M Bell. *Geophys. Res.*, 1986, 91: 4673~4676.
- [13] J M Besson, R J Nelmes, G Hamel et al. *Physica B*, 1992, 180: 907~910.
- [14] W G Marshall, D J Francis. *J. Appl. Crystallogr.*, 2002, 35: 122~125.
- [15] Z A Dreger, Y M Gupta. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(15): 3893~3903.
- [16] K R Hirsch, W B Holzapfel. *J. Chem. Phys.*, 1986, 84(5): 2771~2775.
- [17] J Wu, H Wang, S Xu et al. *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119(8): 1303~1308.
- [18] M Ceppatelli, M Pagliai, R Bini et al. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(1): 130~140.
- [19] T Yan, K Wang K, X Tan et al. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(28): 15162~15168.
- [20] S Yamanaka, N S Kini, A Kubo et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(13): 4303~4309.
- [21] S Klotz, Th Strässle, B Lebert et al. *High Press. Res.*, 2016, 36(1): 1~6.
- [22] V P Ting, P F Henry, M Schmidtman et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14(19): 6914~6921.
- [23] S Klotz, T Strässle, A M Saitta et al. *J. Phys-Condens. Mat.* 2005, 17(11): S967~S974.
- [24] X Cui, T Hu, J Wang et al. *High Press. Res.*, 2017, 37(5): 1680~1682.
- [25] B Liu, Y Gao, Y Han et al. *Phys. Lett. A*, 2016, 380(37): 2979~2983.
- [26] M Li, C Gao. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(11): 113507~113509.
- [27] Y Wang, Y Han, C Gao et al. *Rev. Sci. Instrum.*, 2010, 81(1): 013904.
- [28] Y A Freiman, H J Jodl. *Phys. Rep.*, 2004, 401: 1~228.
- [29] S Desgreniers, Y K Vohra, A L Ruoff. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 1117~1122.
- [30] G Weck, P Loubeyre, R LeToullec. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: 035504.
- [31] L F Lundegaard, G Weck, M I McMahon et al. *Nature*, 2006, 443: 201~204.
- [32] J B Neaton, N W Ashcroft. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: 205503.
- [33] K Shimizu, K Suhara, M Ikumo et al. *Nature*, 1998, 393(393): 767~769.
- [34] D Plašienka, R Martoňák. *J. Chem. Phys.*, 2015, 142(9): 094505.
- [35] C Mailhot, L H Yang, A K McMahan. *Phys. Rev. B*, 1992, 46: 14419.
- [36] R L Mills, B Olinger, D T Cromer. *J. Chem. Phys.*, 1986, 84: 2837~2845.
- [37] M I Eremets, A G Gavriluk, I A Trojan et al. *Nat. Mater.*, 2004, 3(8): 558~563.
- [38] W J Evans, M J Lipp, C S Yoo et al. *Chem. Mater.*, 2006, 18: 2520~2531.
- [39] I G Batyrev. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2015, 1757(2): 39007.
- [40] M E Kooi, J A Schouten, A M V D Kerkhof et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62(16): 2837~2843.
- [41] C Zhu, Q Li, Y Zhou et al. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(47): 27252~27257.
- [42] R H Wentorf Jr. *J. Phys. Chem.*, 1965, 69: 3063~3069.
- [43] S Block, C E Weir, G J Piermarini. *Science*, 1970, 169(3945): 586~587.
- [44] A D Chanyshiev, K D Litasov, S V Rashchenko. *Crystal Growth Design*, 2018, 18(5): 3016~3026.
- [45] B R. Jackson, C C Trout, J V Badding. *Chem. Mater.*, 2003, 15: 1820~1824.
- [46] T C Fitzgibbons, M Guthrie, E Xu et al. *Nat. Mater.*, 2015, 14: 43~47.
- [47] L Ciabini, M Santoro, F A Gorelli et al. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 39~43.
- [48] X D Wen, R Hoffmann, N W Ashcroft. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(23): 9023~9035.
- [49] Y Wang, X Dong, X Tang et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 58(5): 1468~1473.
- [50] K K Zhuravlev, K Traikov, Z Dong et al. *Phys. Rev. B*, 2010, 82(6): 064116.
- [51] T Yasuzuka, K Komatsu, H Kagi. *Chem. Lett.*, 2011, 31: 110271.
- [52] X Li, T Wang, P Duan et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(15): 4969~4972.
- [53] S Fanetti, M Citroni, R Bini. *J. Chem. Phys.*, 2011, 134(20): 1820~7663.
- [54] M M Nobrega, M L A Temperini, R Bini. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(13): 7495~7501.
- [55] M M Nobrega, N E Teixeira, A B Cairns et al. *Chem. Sci.*, 2018, 9(1): 254~260.
- [56] M Santoro, F A Gorelli, R Bini et al. *PNAS*, 2012, 109(14): 5176~5179.
- [57] V Iota, C Yoo, J H Klepeis et al. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 34~38.
- [58] K Aoki, B J Baer, H C Cynn et al. *Phys. Rev. B*, 1990, 42: 4298~4303.
- [59] H Zheng, K Li, G D Cody et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*,

- 2016, 55: 12040~12044.
- [60] M Khazaei, Y Liang, N S Venkataramanan et al. *Phys. Rev. B*, 2012, 85(5): 167~172.
- [61] K Aoki, Y Kakudate, M Yoshida et al. *J. Chem. Phys.*, 1989, 91(2): 778~782.
- [62] Y Tian, X Xu, Z Zhao. *Int. J. Refract. Met. H.*, 2012, 33: 93~106.
- [63] A Y Liu, M L Cohen. *Science*, 1989, 245(4920): 841~842.
- [64] D M Teter, R J Hemley. *Science*, 1996, 271(5245): 53~55.
- [65] L Fang, H Ohfuji, T Shinmei et al. *Diam. Relat. Mater.*, 2011, 20(5~6): 819~825.
- [66] A Polian, M Grimsditch. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 52(15): 1312~1314.
- [67] Y Wang, H Liu, J Lv et al. *Nat. Commun.*, 2011, 2(1): 563.
- [68] K Soderlund, M Heimpel, E King et al. *Icarus*, 2013, 224: 97~113.
- [69] C Bellin, A Mafety, C Narayana et al. *Phys. Rev. B*, 2017, 96: 094110.
- [70] R Redmer, T R Mattsson, N Nettelmann et al. *Icarus*, 2011, 211: 798~803.
- [71] N Nettelmann, R Helled, J Fortney et al. *Planet. Space Sci.*, 2013, 77: 143~151.
- [72] V N Robinson, Y Wang, Y Ma et al. *PNAS*, 2017, 114(34): 9003~9008.
- [73] H Wang, J Zeuschner, M Eremets et al. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 19902.
- [74] A F Goncharov, M R Manaa, J M Zaug et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94(6): 065505.
- [75] B F Johnston, W G Marshall, S Parsons et al. *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118(14): 4044~4051.
- [76] I D H Oswald. *CrystEngComm*, 2011, 13(14): 4503~4507.
- [77] L Ciabini, M Santoro, F A Gorelli, R Bini et al. *Nat. Mater.*, 2007, 6: 39~43.
- [78] W Grochala, R Hoffmann, J Feng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 3620~3642.
- [79] M Ceppatelli, R Bini, M Caporali et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(8): 2313~2317.
- [80] M Ceppatelli, S Fanetti, R Bini. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(25): 13129~13135.
- [81] M Citroni, M Ceppatelli, R Bini et al. *Science*, 2002, 295: 2058~2060.
- [82] J P Rueff, A Mattila, J Badro et al. *J. Phys. Condens. Matter*, 2005, 17(11): S717~S726.
- [83] Y L Li, W Luo, Z Zeng, H Q Lin et al. *PNAS*, 2013, 110: 9289~9294.
- [84] Q Wei, Q Zhang, M Zhang. *Materials*, 2016, 9(7): 570.
- [85] H Zheng H, L Wang, Li K et al. *Chem. Sci.*, 2016, 8(1): 298~304.
- [86] I Efthimiopoulos, K Kunc, S Karmakar et al. *Phys. Rev. B*, 2010, 82(13): 557~557.
- [87] X Q Chen, C L Fu, C Franchini. *J. Phys. A*, 2010, 22(29): 292201.
- [88] P Karen, A Kjekshus, Q Huang, V L Karen. *Alloys Compd.*, 1999, 282: 72~75.
- [89] H Fjellvaag, P Karen. *Inorg. Chem.*, 1992, 31: 3260~3263.
- [90] Y L Li, S N Wang, A R Oganov et al. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 6974.
- [91] M Schroeder, H Hillebrecht. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 12172~12179.
- [92] D Hou, F Zhang, C Ji et al. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(2): 023524.
- [93] D M Li, P Zhu, Y Wang et al. *RSC Adv.*, 2016, 6: 82270~82276.
- [94] N Holtgrewe. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(49): 28176~28185.
- [95] J Zhang, Z Zeng, H Q Lin, Y L Li. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 4358.
- [96] H Tang, B Wang, B Gao et al. *Adv. Sci.*, 2018, 5(11): 1800666.
- [97] W Zhang, A R Oganov, A F Goncharov et al. *Science*, 2013, 342(6165): 1502~1505.
- [98] P Loubeyre, M Jean-Louis, R LeToullec et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 70: 178~181.
- [99] H Liu, Y Yao, D D Klug. *Phys. Rev. B*, 2015, 91: 014102.
- [100] X Dong, A R Oganov, A F Goncharov et al. *Nat. Chem.*, 2017, 70(a1): 440~445.
- [101] Z Liu, J Botana, A Hermann et al. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 951.
- [102] S B Schneider, R Frankovsky, W Schnick. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51: 1873~1875.
- [103] Y Zhang, W Wang, Y Wang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(39): 13798~13803.
- [104] R LeSar. *J. Chem. Phys.*, 1987, 86: 1485~1490.
- [105] K Aoki, S Usuba, M Yoshida et al. *J. Chem. Phys.*, 1988, 89: 529~534.
- [106] K Aoki, Y Kakudate, S Usuba et al. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88: 4565~4568.
- [107] C C Trout, J V Badding. *Phys. Chem. A*, 2000, 104: 8142~8145.
- [108] M Ceppatelli, M Santoro, R Bini. *Chem. Phys.*, 2000, 113: 5991~6000.
- [109] J Sun, X Dong, Y Wang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(23): 6553~6557.
- [110] H Y Zheng, K Li, G D Cody et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 128(39): 12219~12223.
- [111] N Tian, Y Gao, Y Li et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 128: 654~658.
- [112] L Wang, X Dong, Y Wang et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8(17): 4241~4245.
- [113] X Dong, L Wang, K Li et al. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(35): 20506~20512.