

·学科进展与展望·

超高压技术在化学研究中的应用

陈晋阳 程洪斌

(上海大学环境与化工学院,上海 201800)

[摘要] 超高压技术近年来得到了快速的发展,特别是金刚石压腔装置的完善,目前已经可以达到 550 GPa 和 6000 K 的条件,使其在化学研究中具有巨大的应用前景。压力作为基本的参数,压力作用对物质的电子结构和晶体结构都存在很大的影响。超高压对电子结构的影响包括原子内和原子间,其中原子间的电荷变化包括电荷转移、不均匀分布、以及绝缘体向金属转变。物质的晶体结构在超高压作用下会发生从松散向致密的结构形式的相转变。超高压技术在有机化学反应的选择性、无机固相反应、以及气体的聚合反应等领域都具有重要的应用潜力。

[关键词] 超高压,电子结构,晶体结构,化学应用

压力、温度和化学组成是决定化学反应进行的三个重要的参数,目前人们对于温度和组成对化学反应的调节和控制作用已经有充分的认识,而压力在化学反应上的应用则相对比较缺乏^[1]。随着高压技术的发展,现在对于几十甚至上百 GPa 的压力已经可以比较容易地达到。近年来的研究表明超高压在导致物质自由能变化上的作用甚至可以超过最强的化学键(>10 eV),也可以使得原子的电子密度进行重新分布,进而导致元素的亲合能和物质的化学键发生完全的变化。因此,超高压技术在化学研究上的应用将带来新奇的结果,本文对超高压技术及其在化学研究中的应用作了简要的介绍。

1 超高压实验技术

超高压设备主要包括两大类,其一为传统的高压技术,压力的获得是通过液压泵、活塞或压砧来实现。这类装置以大腔体压机装置为代表。采用碳化钨压砧压力可以达到 30 GPa,而烧结的金刚石压砧则可达到 50 GPa 的压力。这类传统的高压装置,设备复杂笨重,操作复杂,危险性大。正是由于这些缺点,使得超高压一直没有进入化学研究的主流领域。其二是金刚石对顶砧压腔装置(DAC),这种装置不仅大大提高了压力,而且操作简单安全,目前可以达到 550 GPa,温度 6000 K,是高压研究的重要进展^[2]。

由于 DAC 装置需采用金刚石作顶砧,目前能够得到的金刚石的颗粒比较小,一般为 20—100 mg,顶面直径为 0.3—1.5 mm,因此,样品的体积非常小,测试的难度较大。目前开发一些采用替代金刚石作顶砧的 DAC 变型:在较低压力,用玻璃作顶砧,压力可达到约 1 GPa;用立方氧化锆作顶砧,压力可达到 16.7 GPa;用蓝宝石作顶砧,压力可到 25.8 GPa;此外,Xu 等开发了一种采用碳化硅作压砧的大腔体的压腔装置,其体积可比传统 DAC 大三个数量级^[3]。上述材料作顶砧,价格低廉,且顶砧可以做得较大,样品体积相应增大,使 DAC 的应用更加广泛。近来美国卡耐基研究所地球物理实验室通过化学蒸气沉积法合成得到了较大体积的金刚石,这对于大体积的 DAC 装置开发具有重要意义。

在 DAC 的基础上 1993 年 Bassett 等发明设计了用于流体研究的热液金刚石压腔(HDAC),其可以进行 -190—1200℃,0.1—10 GPa 条件下流体原位谱学的研究。我们通过简化 HDAC 装置,以立方氧化锆作为顶砧,设计了可进行高温高压拉曼光谱原位测量的压腔。

2 超高压对物质性质影响

超高压作用的基本效应是减少样品的体积,也即是减少物质分子间(原子间)的距离,从而使得物质的电子结构和晶体结构发生变化。

本文于 2006 年 4 月 17 日收到。

2.1 电子结构

超高压的压缩作用对物质电子结构的影响可以分为原子内和原子间两种。其对原子内电子的结构的影响会使得原子的化学性质发生很大的变化。目前已经发现超高压下一些元素性质存在很大的变化,例如,氢原子在高压下可形成与碱金属类似的金属相、很多的稀薄物质表现出致密的类似金属性质、以及高压高温下 Al_2O_3 中 Al 居然能被 Fe 还原出来这种异常现象^[4]。正是由于超高压作用下元素的电子结构与常压下的明显不同,所以美国卡耐基研究所的毛河光指出很有必要对高压下元素周期表进行重新认识。

此外,超高压作用还会导致原子电子结构发生从高自旋向低自旋的转变(HS→LS),由于超高压作用下引起配位键距离的减小, CaFeO_3 化合物中 Fe 原子在压力为 20 GPa 时出现了从高自旋向低自旋转变的现象。

超高压作用目前已经知道主要会引起三种变化:(1) 电荷转移;(2) 电荷的不均匀化;(3) 绝缘体向金属转变。

超高压作用引起原子间电荷转移的一种效应是可使其中形成新的化学键,例如,共价化合物 GeI_4 在高压作用下由于 $\text{I}\cdots\text{I}$ 化学键形成而变成了离子化合物,其原因主要就是高压作用使 Ge-I 键减弱的缘故^[5]。中国科学院化学研究所杨国强等对于高压作用下因分子内电子转移出现的光学现象的研究取得很多突破性的进展。

化合物 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ 中 Fe 原子的电荷变化是超高压作用下电荷不均匀化的一个例子,其电荷在高压下出现了 $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ 的变化^[6]。当压力升高到 15 GPa 时,此不均匀化的变化开始发生;当压力达到 21 GPa 时,不均匀化的程度逐渐占主导;当压力超过 28 GPa 时,几乎全部转化为电荷不均匀分布状态。导致两个 Fe 原子电荷的不均匀分布的主要原因是由于高压作用使 Fe-O 键增强,此外,超高压作用下高自旋的 $\text{Fe}^{4+} (t_{2g}^3 e_g^1)$ 的不稳定性也有利于此转变。

Eremets 等^[7]报道了高压作用下绝缘体向金属转变的现象,他们发现在高压作用下,常压下典型的离子晶体 CsI 的结构与超高压下的 Xe 完全一致,价电子能够在晶体结构中自由活动,不存在通常离子晶体那样的电子得失现象。

2.2 晶体结构

超高压作用下物质化学结构的转变研究获得了很多新奇的结果,例如,二氧化硅在超高压作用下从四配位向六配位的斯石英和后斯石英相的转变,常温常压下简单的水分子存在很多的高压相。常温常

压下典型的气体分子 N_2 , 在超高压作用下转变成非分子晶体形态,并且在 130 GPa 的压力下出现了可测量的电导。二氧化碳在超高压作用下碳出现了由 sp 杂化转变为 sp^3 杂化电子构型的变化,其结构变为类似石英结构的晶体。

超高压作用使半导体表现出很复杂的结构,它导致不同深度上的不纯中心的量子阱和超晶格结构成倍增加。纯元素受超高压作用电导大大地增加,目前已经发现了 22 种纯元素在超高压下表现出超导性。超高压技术的应用,为调控材料的电、磁、晶体结构、以及动力学特性来制备特殊的功能材料提供了一种新思路。

3 超高压在化学反应中的应用

3.1 有机合成

有机反应由于热力学和动力学的原因,除了主要产物外,通常都有很多的副产物,因此,选择性是影响有机合成的一个很重要的参数。有机反应的选择性主要包括化学选择性、区域选择性、立体选择性和手性选择性,目前主要是通过温度、催化剂、溶剂、以及添加剂等因素来控制。近年来的研究表明超高压作用也是调控有机反应的选择性的一个重要因素,并且在超高压作用下还可能合成一些新奇结构的化合物。通过超高压的应用,很多有机反应可以在较温和的热力学条件下获得较好的化学选择性。

由于超高压的压缩作用对体积产生很大的影响,因此,其首先对有机反应的区域和立体的选择性存在较大的作用。在较难控制的不对称有机合成领域,由于产物与每一个构型的过渡态的原子位阻密切相关,因而可以通过超压力作用对不同构型的对映体影响的差别来进行调控研究。目前利用超高压作用对有机反应选择性调控的研究,总体上处于起步阶段,但具有重要的应用前景,特别是手性对映体的选择性合成将是一个重要的发展方向^[8]。

3.2 无机固相反应

由于超高压作用对原子电子结构存在影响,其在无机固相合成上具有重要的意义。主要可以通过增稠效应、先驱物的稳定、以及不同原子压缩性的差别进行一些常压下无法实现的反应。通过超高压作用目前已经制备出了通常情况下不活泼的过渡金属与碱金属的合金。在新型功能材料的合成领域,超高压作用发挥重要的作用,中国科学院物理研究所极端条件实验室合成电子型掺杂层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ^[9]和具有理想 Ruddlesden-Popper 结构的 $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 层状化合物^[10]。通过分子设计,利用超高压作用进行无机固相合成制备

具有光、电、磁功能特性的新材料具有广阔的应用潜力。

3.3 气体聚合反应

超高压条件下实现常温常压下难以想象的气体聚合反应,在此方面所获得的研究成果大大地拓展了人们的视野。目前已经研究发现惰性气体在超高压作用下居然表现出一定的化学活性。简单的分子化合物在超高压作用下形成了很多不同结构的聚合物,如在 10 GPa 压力条件下,CH₄-H₂ 体系生成了 CH₄(H₂)₂、(CH₄)₂H₂、CH₄(H₂)₄、以及 CH₄H₂ 四种聚合物。

一些气体分子由于超高压作用引起的电荷的转移形成了各种聚合物,目前已经发现 N₂O 和 H₂ 分别出现了 NO⁺NO₃⁻ 和 H₂⁺H₂⁻ 结构的聚合物。在大洋底部发现大量存在的甲烷水合物,则是高压作用下 CH₄ 和 H₂O 形成的一种笼状结构物质,目前的高压实验还发现了很多新相态的气体水合物,如 Xe-H₂O 和 H₂-H₂O 等。此外,在洋底还发现了大量的 CO₂ 水合物,它们是高压作用使地球表面 CO₂ 与 H₂O 形成水合物而固定于大洋底部,这已经被认为是减少地球表面温室气体 CO₂ 的一种策略,具有重要的应用前景。

4 展望

尽管超高压作用已经使人们获得了很多常压下不可想象的新结果,然而其在化学研究上的应用目前还没有成为主流。其中很重要的一个原因是传统的超高压设备复杂而笨重,不过 DAC 装置以及正在研究开发的大腔体的宝石对顶砧压腔的出现和发展,将使超高压的实现简单易行。在超高压下,对元

素周期表的重新认识、有机反应选择性的调控、手性有机物的合成、以及新型功能材料制备等都是超高压在化学研究中应用的重要发展方向。

参 考 文 献

- [1] P F McMillan. Chemistry of materials under extreme high pressure and high temperature conditions. *Chem Commun*, 2003, (8): 919—923.
- [2] 陈晋阳,张红,肖万生等. 金刚石压腔在原位谱学研究中的应用评述. *光谱实验室*, 2004, 21(2): 209—216.
- [3] J Xu, H K Mao, R J Hemley. Large volume high-pressure cell with supported moissanite anvils. *Rev Sci Instr*, 2004, 75(4): 1034—1038.
- [4] L Dubrovinsky, H Annersten, D Dubrovinskaia et al. Chemical interaction of Fe and Al₂O₃ as a source of heterogeneity at the Earth's core-mantle boundary. *Nature*, 2001, 412: 527—529.
- [5] M P Pasternak, R D Taylor, M B Kruger et al. Pressure induced amorphization of GeI₄ molecular crystals. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 2733—2736.
- [6] P Adler, U Schwarz, K Syassen. Collapse of the charge disproportionation and covalency-driven insulator-metal transition in Sr₃Fe₂O₇ under pressure. *Phys Rev B*, 1999, 60: 4609—4617.
- [7] M I Eremets, K Shimizu, T C Kobayashi et al. Metallic CsI at pressures of up to 220 gigapascals. *Science*, 1998, 281: 1333—1335.
- [8] G Jenner. High pressure and selectivity in organic reactions. *Tetrahedron*, 1997, 53: 2669—2695.
- [9] 朱嘉林,禹日成,李凤英等. 高温高压合成电子型掺杂层状钙钛矿结构锰氧化物 La_{2-2x}Ca_{1+2x}Mn₂O₇. *高压物理学报*, 2002, 16(2): 85—93.
- [10] 禹日成,朱嘉林,李凤英等. 高压固相反应法合成具有理想 Ruddlesden-Popper 结构的 Ca₄Mn₃O₁₀层状化合物. *高压物理学报*, 2002, 16(3): 161—166.

ULTRAHIGH-PRESSURE IN CHEMISTRY

Chen Jinyang Cheng Hongbin

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)

Abstract Ultrahigh-pressure has obtained great development recently. Especially with the application of diamond anvil cell (DAC), it is very easy to attain a pressure of 550 GPa with a temperature of 6000 K. This is very important in chemistry. Electronic phenomena and structure modifications can be induced by ultrahigh-pressure as the result of the decrease of inter-atomic distances. The induced electronic phenomena include intra-atom of change in electronic configuration, and inter-atom involving charge transfer, disproportionation, and insulator to metal transition. Many novel compact structure phase transitions take place under ultrahigh-pressure. The application of ultrahigh-pressure on the regulation of selectivity in organic reactions, synthesis of functional materials via inorganic solid reactions, and polymerization of gas in chemistry becomes more and more attractive.

Key words Ultrahigh-pressure, electronic configuration, crystal structure, application in chemistry