

# 高温高压下钙钛矿晶体结构变化\*

赵菁<sup>†</sup> ROSS N L ANGEL R J

(美国弗吉尼亚理工大学地球科学系晶体学实验室 弗吉尼亚 美国)

**摘要** 最近高压单晶 X 射线衍射实验明确显示正交晶系( *Pbnm* 或 *Pnma* )( 钙钛矿 )  $ABO_3$  的高压压缩行为完全由晶体框架结构( framework )中的  $BO_6$  八面体和  $AO_{12}$  多面体的相对压缩性所确定, 即对一些钙钛矿晶体,  $BO_6$  较  $AO_{12}$  多面体更易压缩时, 压力导致晶体结构向高对称性结构演变, 对另外一些钙钛矿,  $BO_6$  较  $AO_{12}$  多面体更不易压缩时, 压力导致晶体结构向低对称性结构演变. 基于价键匹配关系假设, 建立多面体压缩率之间关系  $\beta_B/\beta_A = M_A/M_B$ , 由价键参数和常压晶体结构数据计算参量  $M_i$ , 可以估计  $BO_6$  和  $AO_{12}$  多面体的相对压缩率, 从而正确地预言高压压缩行为. 文章最后引入高温高压钙钛矿倾斜相变的一般性规律, 即  $M_A/M_B > 1$  时, 相变温度和高压关系为  $dT_c/dP < 0$ , 当  $M_A/M_B < 1$  时  $dT_c/dP > 0$ .

**关键词** 钙钛矿, 高压, 高温, 八面体倾斜, 价键模型, 相变

## Structural evolutions of perovskites under high pressure and high temperature

ZHAO J<sup>†</sup> ROSS N L ANGEL R J

( Crystallography Laboratory , Department of Geosciences , Virginia Polytechnic Institute and State University , Blacksburg , Virginia 24061 , USA )

**Abstract** Recent high-pressure single-crystal X ray diffraction experiments show that when the octahedral  $BO_6$  group is more compressible than the  $AO_{12}$  polyhedra in certain  $ABO_3$ ( *Pbnm* or *Pnma* ) perovskites (  $\beta_B > \beta_A$  ), then the  $BO_6$  octahedra becomes less tilted and the structure evolves towards a high-symmetry configuration as the pressure increases. In other perovskites the  $BO_6$  octahedra are less compressible than the  $AO_{12}$  polyhedra (  $\beta_B < \beta_A$  ) and the structure then becomes more tilted with increasing pressure. A new model, based on the assumption of bond-valence matching in both the *A* and the *B* sites of a perovskite, provides a simple and universal rule that describes the dominant mechanism governing pressure-induced octahedral tilts and distortions in both polyhedral  $AO_{12}$  and  $BO_6$ . By the relation  $\beta_B/\beta_A = M_A/M_B$ , where  $M_i$  is a site parameter calculated by using bond-valence valence parameters and crystal structural data under ambient conditions, the high-pressure behavior can be correctly predicted. A general law that predicts the variation in transition temperature of tilt transitions in perovskite has been deduced: in perovskites with  $M_A/M_B > 1$ , the temperature  $T_c$  of zone-boundary phase transitions will decrease with increasing pressure,  $dT_c/dP < 0$ , while with  $M_A/M_B < 1$ ,  $dT_c/dP > 0$ .

**Keywords** perovskite, high pressure, high temperature, bond-valence model, phase transition

Perovskite 晶体( 又称钙钛矿晶体 )是一类非常重要的晶体材料, 通常表示为化学式  $ABX_3$ , 如  $GdFeO_3$ , 其中阴离子 X 主要为  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $F^{1+}$ ,  $Cl^{1-}$  离子. 早在 20 世纪 70 年代, Glazer 就从钙钛矿原型结构 - 对称性最高的立方钙钛矿出发[ 图 1 ( a ) ], 对由阳离子 B 和周围的六个阴离子 X 构成的  $BX_6$  八

面体的各种可能倾斜进行了分类, 得出 23 类不同的倾斜体系, 它们分别属于 15 种较低对称性的晶体结构<sup>[1-5]</sup>, 其中, 正交晶系  $GdFeO_3$  型钙钛矿在 15 种类型的晶体材料中占 65%<sup>[6]</sup>, 为最大的一类, 晶体结

\* 美国 NSF grant EAR - 0105864 和 EAR - 0408460 资助项目

† 通讯联系人. Email : jzhao@vt.edu

构如图 1 (b) 所示. 由于八面体之间相对倾斜的多样性 (23 类), 以及多面体畸变使钙钛矿成为一类具有各种优异物理性质 (光、电、磁等) 的重要材料. 另外, 地球下地幔大部分是由正交晶系  $Mg(Fe, Al)SiO_3$  钙钛矿构成, 其高温高压结构变化的研究成为了解地球深部结构不可缺少的部分. 因此, 钙钛矿一直是材料科学和地球科学研究的重要对象之一. 微小的  $BO_6$  八面体倾斜和畸变能够对钙钛矿的物理性质产生很大的影响, 高温高压下钙钛矿结构变化规律的认识有助于了解结构和性质之间的关系. 本文将主要介绍正交晶系和相关钙钛矿  $ABO_3$  的高温高压结构变化的最新研究进展.

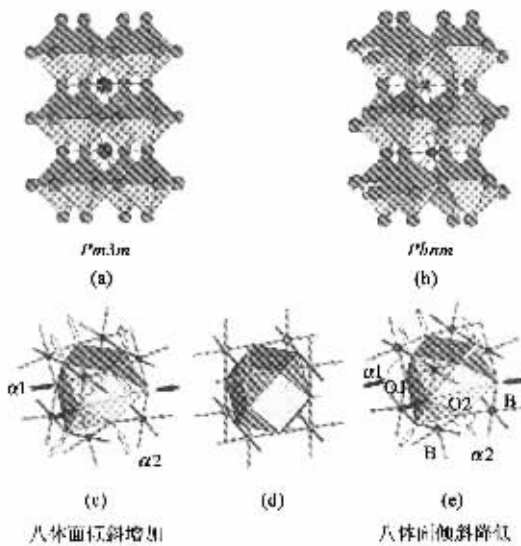


图 1 (a) 原型立方  $ABO_3$  钙钛矿 ( $Pm3m$ ), 氧离子位于八面体顶端, 离子 B 位于八面体中心 (未画出), 离子 A (球体) 位于八面体之间的空隙中心 (b)  $BO_6$  八面体的倾斜衍生出 15 种不同结构的钙钛矿, 其中正交晶系 ( $Pbnm$ ) 结构为最大一类倾斜系统, 高压导致钙钛矿结构变化表现为  $BO_6$  八面体倾斜随压力增加 (c) 或降低 (e),  $BO_6$  八面体倾斜导致  $AO_{12}$  偏离规则十二面体 (d), 图中实心 and 空心箭头分别标出高压下氧离子位移方向, 对应键角  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  减小 (c) 或增大 (e)

常压下, 当温度增加, 低对称性结构的钙钛矿通过  $BO_6$  八面体倾斜减小向高对称性结构转变, 经过一系列中间相, 最终转变成  $BO_6$  八面体倾斜为零的原型立方钙钛矿<sup>[7]</sup>. 晶体结构变化表现出具有所谓的“区域边界”相变 (zone-boundary phase transition, 下面简称 z. b 相变) 特征<sup>[4,5]</sup>. 20 世纪 70 年代 Samara 等人提出了一个“一般性”的规律, 认为钙钛矿的 z. b 相变温度  $T_c$  和压力  $P$  一般关系为  $dT_c/dP = \Delta S/\Delta V > 0$ , 即相变温度随压力增加而增

加<sup>[8]</sup>. 然而, 近来一些实验和理论研究表明, 一些氧化物钙钛矿的相变温度和压力显示出不同的关系<sup>[9-13]</sup> 和“一般性”规律相反, 即  $dT_c/dP < 0$ , “一般性”规律面临挑战<sup>[11]</sup>.  $dT_c/dP = \Delta S/\Delta V < 0$  暗示着  $\Delta S$  和  $\Delta V$  反号, 说明这些不同于“一般性”规律的相变具有不同热力学基础. 一般而言, 在外静水压作用下, 晶体中原子或离子之间的距离会随压力增加而缩短, 或化学键长缩短, 化学键之间的角度即键角或增加或减小, 而温度增加则一般导致晶体体积膨胀或晶体中原子或离子间距变长, 温度和压力的作用相反, 这也就是“一般性”规律所暗示的. 为什么有的钙钛矿与“一般性”规律不相符, 这是否暗示温度和压力作用相同? 单纯地从离子间距的变化是很难解释这个现象的. 为了回答这些根本性的问题, 我们首先必须了解钙钛矿的高压压缩行为. 值得强调的是, 由于分辨的局限性, 高压粉末 X 射线衍射技术一般很难从实验误差中分辨出这些微小的结构变化, 但近年来, 高压单晶 X 射线衍射技术不断地得到改进, 特别是针对高压测量的要求优化了实验设备和方法, 使得从原子尺度上探测  $BO_6$  八面体微小倾斜和畸变及相变规律成为可能<sup>[10,14-19]</sup>.

早期实验发现, 高压下正交晶系钙钛矿的结构变化主要呈两种不同的变化趋势<sup>[20-23]</sup>, 但一直不清楚什么成分的钙钛矿会出现哪一种变化. 第一种趋势是压力导致  $BO_6$  八面体倾斜增加, 如图 1 (c), 即键角  $\alpha_1$  ( $= B-O_1-B$ ) 和  $\alpha_2$  ( $= B-O_2-B$ ) 变小, 偏离  $180^\circ$ ,  $BO_6$  畸变增加,  $BO_6$  倾斜增加导致 A 离子与其 12 个氧离子构成的  $AO_{12}$  多面体畸变也增加, 即偏离立方钙钛矿中的规则十二面体 [图 1 (d)], 换句话说, 压力导致晶体结构向低对称性结构变化. 第二种趋势与第一种相反, 如图 1 (e), 压力导致  $BO_6$  八面体倾斜降低, 键角  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  趋向于  $180^\circ$ ,  $AO_{12}$  多面体畸变则减小<sup>[14,16]</sup>, 即压力将导致晶体结构向高对称性结构演变. 高压结构变化与  $BO_6$  和  $AO_{12}$  多面体之间的相对压缩性密切相关, 当  $BO_6$  八面体比  $AO_{12}$  多面体更易压缩或更“软”时, 高压下  $BO_6$  八面体倾斜降低; 反之, 当  $BO_6$  八面体比  $AO_{12}$  多面体更“硬”时,  $BO_6$  八面体倾斜随压力增加而增大<sup>[17]</sup>. 然而, 是什么因素决定  $BO_6$  八面体和  $AO_{12}$  多面体的相对压缩性同样也并不是很清楚, 一直以来, 科学工作者试图建立它们之间的关系, 因为这意味着能够预言钙钛矿的高压压缩行为<sup>[24]</sup>.

20 世纪 80 年代, Hazen 和 Finger 提出了一个计

算金属氧化物中多面体压缩率的经验性公式<sup>[25]</sup>, Andraut 等人根据 Hazen 和 Finger 公式给出钙钛矿结构中  $\text{BO}_6$  和  $\text{AO}_{12}$  多面体压缩率之间的关系<sup>[20]</sup>, 但由于没有一般性的方法估计公式中所包含的经验性参数, 所以限制了应用于预言钙钛矿的高压结构变化. 另外, 根据第一性原理量子力学计算方法和全局参数模型相结合, 由建立的  $\text{AO}_{12}$  和  $\text{BO}_6$  多面体的体积关系预言压力总是导致钙钛矿倾斜降低<sup>[26]</sup>, 这与实验并不相符<sup>[15]</sup>. 我们知道高精度的第一性原理量子力学计算需要对晶体结构以及离子间的相互作用和结构之间依赖关系进行精确的描述, 否则, 可能会得到与实验不相符的结果. 基于泡令化学价键概念的价键模型( Bond-valence model )<sup>[27, 28]</sup>, 我们提出价键匹配关系假设, 并建立了一个针对正交晶系钙钛矿中  $\text{BO}_6$  八面体和  $\text{AO}_{12}$  多面体压缩率之间的关系<sup>[17]</sup>, 新关系揭示了高温高压钙钛矿结构变化机理, 预言结果和实验一致<sup>[17]</sup>. 下面, 我们将首先引入这个关系式, 然后对如下的基本问题作出新的解释(1)是什么基本因素决定钙钛矿的高压压缩行为?(2)为什么高温高压下有钙钛矿结构相变与“一般性”规律不相符? 高压又是如何影响钙钛矿相变温度的? 最后我们给出钙钛矿的高温高压倾斜相变的一般性规律<sup>[19]</sup>.

价键模型被广泛地应用于解释无机晶体中原子的排列和离子间键长的预测<sup>[27]</sup>, 很多研究者对价键模型的物理及化学理论基础进行了广泛深入的讨论, 有兴趣的读者可以查阅有关文献和专著<sup>[29]</sup>. 根据价键模型, 阳离子  $i$  的化学价  $V_i$  被分配给其周围的最近邻阴离子  $j$ , 对应分配到每个价键的单一化合价  $S_{ij}$  可表示为:

$$S_{ij} = \exp[(R_o - R_{ij})/B], \quad (1)$$

其中  $R_o$  为元素的价键参数<sup>[27]</sup>, 不同的离子对应不同的  $R_o$ , 可以从文献<sup>[27]</sup>查到,  $B = 0.37$  为普适常数,  $R_{ij}$  为阳离子  $i$  和阴离子  $j$  之间键长. 因此, 对所有的个体化学价  $S_{ij}$  总和, 即价键总和  $V_i$  等于阳离子  $i$  的化合价  $V_o$ , 即所谓价键总和律( bond-valence sum rule )<sup>[27]</sup>:

$$V_i = \sum S_{ij} = V_o, \quad (2)$$

例如,  $\text{CaSnO}_3$ <sup>[14]</sup>, 对四价阳离子  $\text{Sn}^{4+}$ , 价键参数  $R_o = 1.905$ , 根据  $\text{Sn}-\text{O}$  化学键长, 由(1)和(2)计算化合价总和为  $V_{\text{Sn}} = 3.99$ , 近似等于其化合价 4, 对二价  $\text{Ca}^{2+}$  离子, 其价键参数  $R_o = 1.967$ , 计算  $V_{\text{Ca}} = 2.00$ . 由于键长  $R_{ij}$  测量误差, 实际计算  $V_i$  和  $V_o$  存

在一定的偏差, 但一般不超过  $0.1(v.u.)$ <sup>[28, 29]</sup>, 如果偏差高于 0.1, 价键模型认为阳离子和其周围的阴离子化合键中存在应变, 即实际键长比“理想”的键长或长或短, 阳离子会感到“不舒服”. 高压下, 键长变短, 公式(1)和(2)告诉我们化合价键总和随压力增加而增加, 暗示着压力使  $A$  位置和  $B$  位置产生应变, 合理地认为  $A$  位置和  $B$  位置应变不“平衡”或不“匹配”将使晶体结构变得不稳定, 换句话说, 压力导致的  $A$  离子和  $B$  离子价键总和变化相等, 对应的应变能( strain energy )保持最小<sup>[6, 17]</sup>. 由此, 我们得出  $\text{BO}_6$  和  $\text{AO}_{12}$  多面体的压缩率和位置参量  $M_i$  之间的关系式,

$$\beta_B/\beta_A = M_A/M_B, \quad (3)$$

位置参量  $M_i$  定义为:

$$M_i = \frac{R_i N_i}{B} \exp\left(\frac{R_o - R_i}{B}\right), \quad (4)$$

$N_i$  为离子  $i$  的配位数,  $R_i$  为平均键长. 参量  $M_i$  描述了多面体中心离子  $i$  的平均键长变化所引起离子价键总和的变化. 我们可以根据常压下晶体结构数据和价键参数  $R_o$ , 由公式(4)简单地计算  $M_i$ , 从而知道多面体的相对压缩性. 对  $\text{BO}_6$  和  $\text{AO}_{12}$  多面体, 单位平均键长引起的价键总和变化  $M_i$  一般并不相同, 因此价键匹配关系要求  $\text{BO}_6$  和  $\text{AO}_{12}$  多面体具有不同的压缩率, 即当参数比值  $M_A/M_B < 1$  时, 则  $\beta_B < \beta_A$ , 压力将导致  $\text{BO}_6$  八面体倾斜增加,  $\text{BO}_6$  和  $\text{AO}_{12}$  多面体畸变增加, 如 2:4 型钙钛矿(  $\text{A}^{2+} \text{B}^{4+} \text{O}_3^{2-}$  ),  $\text{CaSnO}_3$ <sup>[15]</sup>,  $\text{MgSiO}_3$ <sup>[30]</sup>. 当参数比  $M_A/M_B > 1$ , 则  $\beta_B > \beta_A$ , 压力导致  $\text{BO}_6$  八面体倾斜减小,  $\text{AO}_{12}$  畸变也同时降低, 例如 3:3 型钙钛矿(  $\text{A}^{3+} \text{B}^{3+} \text{O}_3^{2-}$  ),  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{GdAlO}_3$ ,  $\text{GdFeO}_3$ <sup>[14, 16]</sup>. 高压单晶 X 射线衍射实验表明价键匹配关系和实验测量结果一致<sup>[17]</sup>, 因此, 比值  $M_A/M_B$  确定了钙钛矿的高压压缩行为. 据这个关系, 我们不难理解, 例如, 为什么有的钙钛矿其  $M_A/M_B$  接近 1 时硬度会比较高, 而越偏离 1 则比较低<sup>[10, 18]</sup>, 这是因为当  $M_A/M_B$  越偏离 1 时,  $\text{BO}_6$  和  $\text{AO}_{12}$  多面体压缩性相差越大, 八面体  $\text{BO}_6$  越不稳定, 高压下  $\text{BO}_6$  倾斜角度随压力变化越快, 越容易被压缩<sup>[17]</sup>. 高压钙钛矿结构变化规律的认识为我们打开了一扇理解压力是如何影响相变温度的窗口<sup>[19]</sup>.

常压下, 低对称性钙钛矿随温度增加向高对称性结构变化, 相变过程可以很好地用刚性的  $\text{BO}_6$  八面体倾斜随温度变小来描述. 刚性八面体倾斜变小,

则伴随着晶胞体积的膨胀. 在高压下, 对刚性  $BO_6$  八面体而言, 晶胞体积压缩只有通过增加刚性  $BO_6$  八面体倾斜来实现, 因此高压效应和温度降低效应是一致的或与温度增加效应相反, 也就是  $dT_c/dP > 0$ .

高压单晶 X 射线衍射实验证明  $BO_6$  八面体并非像一般认为的那样是刚性的<sup>[24]</sup>, 但高压下, 刚性  $BO_6$  八面体钙钛矿仍然与  $M_A/M_B < 1$  的钙钛矿相似, 如前面指出的, 压力导致此类钙钛矿的  $BO_6$  八面体倾斜增加, 因此, 对此类钙钛矿而言, 压力对高温相变的影响和“一般性”规律是一致的.

实验发现与“一般性”规律相违背的钙钛矿均属于另外一类, 即  $M_A/M_B > 1$  的钙钛矿. 例如, 常温下,  $LaAlO_3$  在大约 14GPa 发生高压相变<sup>[9]</sup>, 晶体从三方晶系结构通过  $AlO_6$  连续转动转变为立方晶系结构<sup>[10]</sup>, 第一性原理预测高压下  $NdAlO_3$  将发生同样的结构相变<sup>[11]</sup>, 实验已经观察到  $NdNiO_3$  在 6GPa

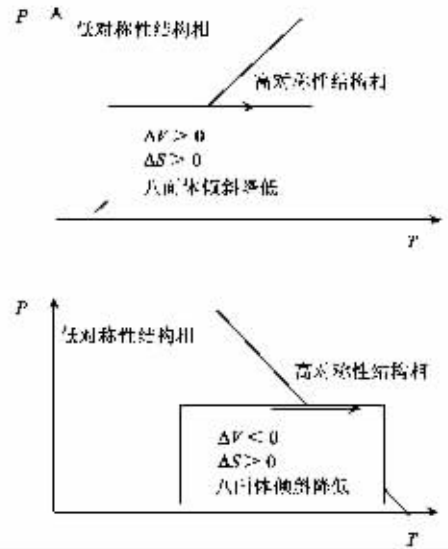


图3 钙钛矿相图示意图 (a) 当  $BO_6$  八面体比  $AO_{12}$  多面体更硬时  $dT_c/dP > 0$ ; (b) 当  $BO_6$  八面体比  $AO_{12}$  多面体更软时  $dT_c/dP < 0$

发生同样的相变<sup>[12]</sup>, 相似地,  $LaGaO_3$  在 2.3GPa 发生从正交晶系晶体结构转变到三方晶系结构的一级相变<sup>[13, 19]</sup>, 对所有这些钙钛矿, 高温下发生同样的 z. b. 相变<sup>[11, 12, 31, 32]</sup>. 因此压力增加和温度降低的效应是相反的或与温度增加的效应是相同的, 也就是说, 相变温度  $T_c$  随压力增加而降低, 即  $dT_c/dP < 0$ . 热力学要求  $\Delta S/\Delta V < 0$ , 因为从低对称性结构相变到高对称性  $\Delta S > 0$ , 因此  $\Delta V$  必须小于 0. 对  $M_A/M_B > 1$  的钙钛矿, 高压导致八面体  $BO_6$  倾斜降低, 同时,  $BO_6$  八面体比  $AO_{12}$  具有更高的压缩率, 刚性  $BO_6$  假设不再适用于描述此类钙钛矿的高压行为. 由于  $BO_6$  被压缩的同时倾斜也减小, 倾斜对晶胞体积的变化贡献是晶胞体积的增加, 因此对晶胞体积的压缩的贡献不可能来自于  $BO_6$  倾斜, 只能来自  $BO_6$  体压缩, 即  $BO_6$  八面体表现出较  $AO_{12}$  更高的压缩率, 如  $LaGaO_3$  在 2.3GPa 高压相变前后, 晶胞体积压缩 -0.23%, 直接测量八面体体积变化为 -0.8%, 如图 2 所示, 晶胞体积压缩量小于八面体压缩量主要由于八面体倾斜减小部分抵消了其压缩对晶胞体积压缩率的贡献. 综合上述, 预言钙钛矿倾斜相变温度一般性规律可以概括为<sup>[19]</sup> (如图 3 所示) 对  $M_A/M_B < 1$  的钙钛矿, 八面体倾斜随压力增加而增加, 因为  $AO_{12}$  位置比其更易压缩, 从低温低对称性结构相变到高温高对称性结构伴随着体积和熵增加, 因此,  $dT_c/dP > 0$ , 体积的增加来源于八面体倾斜和体积膨胀; 对  $M_A/M_B > 1$  的钙钛矿, 压力

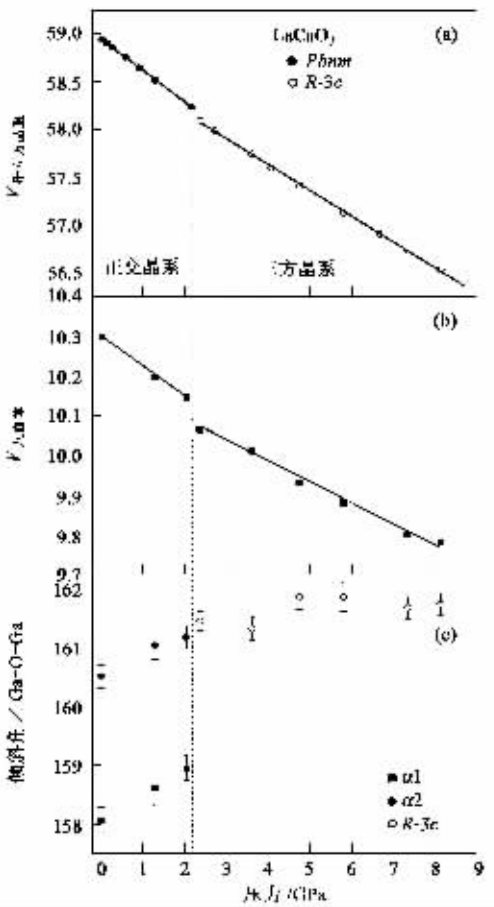


图2 高压下  $LaGaO_3$  的准立方晶胞体积 (a), 以及  $GaO_6$  八面体体积 (b) 随压力的变化, 相变导致晶胞和八面体体积, 以及  $GaO_6$  八面体倾斜角度 (c) 发生不连续变化

增加导致  $\text{BO}_6$  倾斜减小,从低温低对称性结构相变到高温高对称性结构伴随着熵增加,但体积减小,即  $dT_c/dP < 0$ ,体积减小来源于明显的八面体压缩,八面体的压缩对晶胞体积减小的贡献由于倾斜减小而被部分地抵消。

用简单的方法或简单模型理解和描述各种复杂的自然现象一直是科学工作者追求的目标。价键匹配关系为理解钙钛矿家族的高温高压结构变化提供了一个新的出发点。当我们问,高压下  $\text{NaMgF}_3$  (1:2型钙钛矿  $\text{A}^{1+}\text{B}^{2+}\text{F}_3^{1-}$ ) 结构是如何变化?压力是如何影响相变温度的?我们可以根据常压晶体结构数据<sup>[33]</sup>简单计算得到  $M_A/M_B = 0.62$  相信读者大概已经知道答案了,不妨可以对照一下最近的实验结果<sup>[34,35]</sup>。最后,我们要问价键匹配关系背后是否包含了更根本的物理及化学内涵?我们相信,实验研究的不断深入有助于我们找到答案。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Glazer A M. Acta Crystallogr. ,1972 ,B28 :3384  
 [ 2 ] Glazer A M. Acta Crystallogr. ,1975 ,Sect. A31 :756  
 [ 3 ] Megaw H D ,Darlington C N W. Acta Crystallogr. ,1975 ,Sect. A 31 :161  
 [ 4 ] Woodward P M. Acta Crystallogr. ,1997 ,B53 :32  
 [ 5 ] Howard C J ,Stokes H T. Acta Crystallogr. ,1998 ,B54 :782  
 [ 6 ] Lufaso M W ,Woodward P M. Acta Crystallogr. ,2001 ,B57 :725  
 [ 7 ] Howard C J ,Stokes H T. Acta Crystallogr. ,2004 ,Sect. A61 :93  
 [ 8 ] Samara G A ,Sakudo T ,Yoshimitsu K. Phys. Rev. Lett. ,1975 ,35 :1767  
 [ 9 ] Bouvier P ,Kreisel J. J. Phys. Condens. Matter ,2001 ,13 :L925  
 [ 10 ] Zhao J ,Ross N L ,Angel R J. J. Phys. Condens. Matter ,2004 ,16 :8763  
 [ 11 ] Toheii T *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2005 ,94 :035502  
 [ 12 ] Medarde M *et al.* Physica B( Amsterdam ) ,1997 ,234 -26 :15  
 [ 13 ] Kennedy B J *et al.* J. Phys. Condens. Matter ,2002 ,13 :L925  
 [ 14 ] Ross N L ,Zhao J ,Angel R J. J. Solid. State Chem. ,2004 ,177 :1276  
 [ 15 ] Zhao J ,Ross N L ,Angel R J. Phys. Chem. Miner. ,2004 ,31 :299  
 [ 16 ] Ross N L ,Zhao J ,Angel R J. J. Solid. State Chem. ,2004 ,177 :13768  
 [ 17 ] Zhao J ,Ross N L ,Angel R J. Acta Crystallogr. ,2004 ,B60 :263  
 [ 18 ] Ross N L ,Zhao J ,Burt J B *et al.* J. Phys. Condens. Matter. ,2004 ,16 :5721  
 [ 19 ] Angel R J ,Zhao J ,Ross N L. Phys. Rev. Lett. ,2005 ,95 :025503  
 [ 20 ] Andrault D ,Poirier J P. Phys. Chem. Miner. ,1991 ,18 :91  
 [ 21 ] Yagi T ,Mao H ,Bell P M. Phys. Chem. Miner. ,1978 ,3 :97  
 [ 22 ] O 'Keefe M A ,Hyde B ,Bovinn J. Phys. Chem. Miner. ,1979 ,4 :299  
 [ 23 ] Ross N L. Phase Transition Crit. Phenom. ,1996 ,58 :27  
 [ 24 ] Angel R J ,Ross N L ,Zhao J. Eur. J. Mineral. ,2005 ,17 :193  
 [ 25 ] Hazen R M ,Finger L W. J. Geophys. Res. ,1979 ,84 :6723  
 [ 26 ] Magyari - Köpe B *et al.* Phys. Rev. B ,2002 ,66 :092103  
 [ 27 ] Brown I D ,Altermatt D. Acta Crystallogr. ,1985 ,B41 :244  
 [ 28 ] Brown I D. Acta Cryst. ,1992 ,B48 :553  
 [ 29 ] Brown I D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Model. Oxford Oxford University Press 2001  
 [ 30 ] Ross N L ,Hazen R M. Phys. Chem. Miner. ,1990 ,17 :228  
 [ 31 ] Howard C J ,Kennedy B J. J. Phys. Condens. Matter ,1999 ,11 :3229  
 [ 32 ] Lehnert H *et al.* Z. Kristallogr. ,2000 ,215 :536  
 [ 33 ] Zhao Y ,Weidner D J ,Parise J B *et al.* Phys. Earth and Planet. Inter. ,1993 ,76 :1. E. Cox  
 [ 34 ] Liu H Z *et al.* Geophys. Res. Lett. ,2005 ,32 :L04304  
 [ 35 ] Chen J *et al.* American Mineralogist ,2005 ,90 :1534

· 物理新闻和动态 ·

## 在高压下双原子分子的行为

位于美国华盛顿州的 Carnegie 研究所的 A. Goncharov 教授的他的合作者美国 Lawrence Livermore 国家实验室的 J. Crowhurst 教授共同进行了一项实验。他们将许多种类的双原子分子,例如 氢、氖和氮等挤压入一个菱形的砧格内,然后观察它们在高温高压下的行为。在实验中他们不断地改变温度与压强这两个参数,使分子样品常常可以从流体转变为晶体,或者反过来从晶体变为流体,甚至于让整个分子解体。他们的具体实验手段是利用近红外激光对样品加热,再利用拉曼光谱仪来测定分子在各种条件下的量子振动激发态,并细致地记录下各条谱线的频率与伸缩模的线宽。

在一系列的实验后,他们发现,在高压下双原子分子的行为愈来愈满足经典的胡克定律,也就是说,两个原子间就像是用一根弹簧相联系着,而且它们之间作用力的大小正比于弹簧的压缩与拉伸,因此在高压下的双原子分子类似于一个经典的谐振子。两位教授希望他们的这个研究将有助于去追踪和开发金属氢的结构。

(云中客 摘自 Physical Review Letters ,10 February 2006)