

# 高压对有机化合物晶体结构和电子结构的作用\*

杨国强<sup>†</sup>

(北京分子科学国家实验室 光化学重点实验室 中国科学院化学研究所 北京 100080)

**摘要** 压力作为与温度同等重要的一个环境物理参量,在众多研究领域中越来越受到重视.经过几十年的发展,现在已经可以实现对超高压的可控调节.将高压作为一个重要的环境物理参量引入到科学研究的各个领域,将会大大扩展研究的范围.文章介绍了近年发展起来的一种简单安全的高压产生技术,以及利用这种高压产生技术在超高压条件下开展的一些有机化合物光物理性质的研究工作.

**关键词** 超高压,光物理,光化学

## High pressure effects on the crystal and electronic structures of organic compounds

YANG Guo-Qiang<sup>†</sup>

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** High pressure effects have attracted considerable attention in various research fields due to significant improvements in the devices for high pressure generation. The pressure can be controllably tuned to approach ultrahigh values, which will enrich research areas by introducing pressure as an important factor to influence the material environment. In this paper a simple and safe method for high pressure generation developed in recent years and its application in studying the photophysical properties of organic compounds are reviewed.

**Keywords** High pressure, photophysics, photochemistry

如果问一个普通人,几万、几十万甚至几百万大气压是一个什么样的概念,回答多会是不知道.如果问一个有一定物理知识的人产生几万、几十万甚至几百万大气压的装置会是什么样的话,回答可能是需要一个巨大的设备.在人们的心目中,要产生这么大的压力(压强),一定需要一个非常大的设备才能满足.

通常用来产生高压的手段为利用液压或气压装置对所研究的对象施压,整个装置体积很大,要想获得很高的压力往往需要庞大的辅助设备.同时,由于在施压过程中,传压液体或气体处于高压状态,使得装置的环境安全也成为了一个重要的问题.近年来,随着技术和设备研究的不断进步,一类从地学研究中发展起来的新的产生高压的装置——钻石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)被广泛地应用于高压科学

研究领域. DAC 的工作原理简单地讲就是通过两个超硬材料(钻石, diamond)对测试样品进行挤压,从而达到使体系产生高压的目的.它的最大特点是简单、安全.几万、几十万大气压甚至更高的超高压(实际为压强)条件可以比较容易得到,目前利用 DAC 达到的最高压力为 550 万大气压,已经远远高于估计的地球中心的压力(约 350 万大气压).同时由于许多现代测试手段仅需要极少量的样品, DAC 样品腔中的微量样品(一般为几纳升)也可以进行其他测试.许多现代实验方法包括激光技术、同步辐

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:G2000078100)、国家自然科学基金(批准号:20173066, 20372065, 20333080, 50221201)和中国科学院百人计划资助项目

2006-03-21 收到初稿, 2006-05-31 修回

<sup>†</sup> Email: gqyang@iccas.ac.cn

射技术、中子衍射技术等都可以应用于利用 DAC 进行的高压条件下的原位研究工作。同时,由于 DAC 的操作相对简单、安全,可以应用于普通的实验室进行高压条件下的性能测试。DAC 的应用,使压力作为除温度外研究对象的另一个物理参量也可以实现了简单安全的调控。高压科学的研究也因此发生了一场变革,使可以达到的静压极限提高了几个数量级,从而使一些以前难以开展的研究课题得以进行,如氢气的金属化,地球中心的模型研究等。同时,DAC 在物理学、化学、材料科学和生物学等领域的应用,大大扩展了相关研究领域,已经成为地学家、物理学家、化学家、生物学家研究物质在压缩状态下的性质的理想工具。

如同温度对材料性质具有重要的影响一样,压力作为另一个环境条件对物质的性质也具有重要的影响。压力对材料(或研究对象)产生的基本效应是在相同温度下减小该材料(或研究对象)的体积。从微观上考察就是在压力作用下减小分子间和(或)原子间的距离。由于分子的物理与化学性质依赖于外层电子轨道的相互作用(包括轨道径向范围、形状等),当外界压力使分子间和(或)原子间的距离发生改变时,这种相互作用发生改变,从而使各个能级轨道受到不同程度的影响,进而影响到分子的性质。另外,物质的性质也依赖于分子(或原子)的聚集形式,例如相同的分子(或原子)组成不同结构的晶体可以具有不同的性质。在一定的压力作用下,材料中的分子或原子的聚集结构将可以发生很大的变化,如晶体相变等,因此可以很容易地理解压力也将对材料的性质产生很大的影响。

## 1 利用 DAC 产生高压的技术发展

最常见的 DAC 的结构如图 1 所示。高压装置的中心是一对金刚石对顶砧。用来做金刚石对顶砧的钻石必须是没有缺陷的单晶,任何缺陷都有可能导导致高压下金刚石对顶砧的碎裂。金刚石对顶砧是 DAC 最重要的部件,其他部件用来调整工作平台的定位,保持负荷和维持负荷下的定位不发生改变,这些部件也同样非常重要。DAC 高压装置使用金刚石来做压力产生的对顶砧,是因为金刚石具有两大优点:一是硬度高。由于金刚石的硬度高,可以对材料(实验样品)施加很高的压力;二是光学透过性能优异。在 DAC 高压装置中所选用的钻石,可以在很大的范围内透过紫外、可见、红外光和 X 射线,这样就

为利用 DAC 进行的性能测量提供了很大的光谱检测范围。

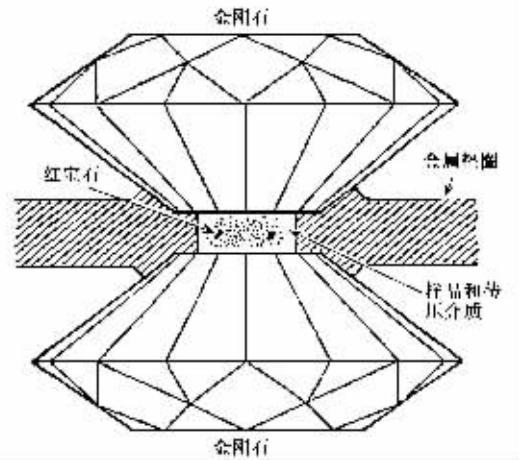


图 1 钻石对顶砧(DAC)高压产生装置结构示意图

DAC 这一看似简单的高压产生技术经过了几十年的发展,在近十几年逐步成熟和完善起来。整个发展过程经历了以下几个主要阶段:

(1) DAC 最早的模型:借助杠杆原理,将两个金刚石表面对压,对样品产生高压。在这一过程中,金刚石表面之间的样品很快被压碎。这是 DAC 最原始的简单模型,当时最高压力达到约 10 万大气压。

(2) 金属垫圈的使用:一个垫圈放置于两个金刚石砧之间,对产生较为均匀的高压非常有利。同时垫圈的使用使 DAC 有了一个小腔,用于盛装固体或液体样品。

(3) 对顶砧的完美定位:金刚石对顶砧的定位十分重要,因为金刚石十分易碎,工作平台必须平行而且直径吻合。约 90% 的碎裂不是因为压力过高发生的,而是由于操作不当或压力腔结构的设计不佳等原因造成的。使用一定强度的金属垫圈并且定位完美的 DAC,可以达到较高的压力。

(4) 红宝石压力内标的使用:DAC 样品池内压力的检测曾是限制 DAC 技术应用的因素。七八十年代发现并证实了红宝石(ruby)的荧光发射光谱(6942Å, 6928Å)峰位置随着压力的增加在很大范围内线性红移(2.74 kbar/Å),使得高压检测变得十分容易。以蓝色激光激发,检测样品腔内红宝石微粒发射光谱峰值的变化,便可得到样品池内的压力。

(5) 10 GPa 以下的压力范围内的传压介质的发现:当压力小于 10 GPa 时,甲醇-乙醇(4:1)的混合溶液和其他一些在该压力下未固化结晶的液体,可用作传压介质。传压介质的发现在高压科学的

发展中也起到非常重要的作用. 要在一定高的压力下作静压研究, 必须使用在该压力下传压各向同性的介质. 因此传压介质必须是在所要求的压力范围内能够保持流体或近似流体状态.

(6) 百吉帕压力下传压介质的发现: 经研究发现, 氦气和其他气体可以用作百吉帕压力下的传压介质. 这一发现使百吉帕压力下的静压研究成为可能.

(7) Bevelled 高压装置的出现: 这种经过改造的 DAC 把静压极限提高到远远超过 100 GPa. 经过多年的技术改进, 目前利用 DAC 技术已经可以达到 550 GPa (550 万大气压) 的压力.

## 2 超高压条件下的材料的光物理性质研究和我们的工作

就材料和化合物分子的光物理性质而言, 检测样品腔在紫外、可见和红外光区的光学透过性能非常重要. DAC 在光学透过性能方面是可以满足一般光物理和光化学实验的要求. 利用 DAC 进行超高压条件下光物理性质研究已经变得较为简便, 可以在超高压条件下原位检测光物理性质. 当高压作为一个新的可控制的物理参量被引入到光物理研究后, 光物理的研究工作又有了一个新的研究领域.

### 2.1 压力对化合物分子电子结构的影响

从电子结构角度来看, 压力作用下对化合物分子最一般的效应是增加相邻分子或原子的电子轨道重叠, 从而对电子轨道的性质产生影响. 这种压力调节电子能级的方法可应用于表征电子状态、验证基础理论和引起电子转移到新的基态(如绝缘体到金属的转变)等许多领域中. 高压下的吸收和发光光谱被广泛地用来表征凝聚相的电子状态. 在吸收光谱中, 吸收峰位置随压力的移动可以提供不少有关电子状态的信息. 而对发光光谱而言, 由于压力不仅可以导致荧光发射峰位置的移动, 还可以导致发光强度和发光寿命发生明显的变化, 因此在高压条件下, 发光光谱的检测对于那些具有发光能力的分子更是一个强有力的研究电子状态手段. 由于碳碳单键的激发所需的能量太高, 目前在高压光物理的研究中主要针对芳香化合物以及含共轭双键的分子和含孤对电子的杂原子(如 N, S 等)的化合物.

#### 2.1.1 压力作用下电子激发态的改变

由于发射荧光的各个激发态体积和极化率不一

样, 在一定的压力作用下, 化合物的电子能级将会发生改变, 甚至可以使分子中一些电子能级的相对位置发生改变, 即激发态的高压调制 (excited state tuning with pressure).

在压力作用下, 如果发射荧光的激发态发生改变, 所观察到的荧光发射将会发生较大的变化. 一个典型的压力对发光电子态产生明显调节作用的化合物是 Azulene. 在通常情况下, 由于分子内激发态的内转换很快, 有机化合物无论是受光激发到最低单线激发态 ( $S_1$  态) 还是激发到更高的单线态, 其荧光都是电子从  $S_1$  态跃迁到基态时产生的 (Kasha 规则). Azulene 及其衍生物是 Kasha 规则的一个例外. 由于 Azulene 的  $S_1$  态和  $S_2$  态间的能隙很大, 当分子受光激发到  $S_2$  态时, 其  $S_2$  到  $S_1$  的内转化很少, 电子可以从  $S_2$  态直接跃迁到基态, 发出较强的荧光, 而从  $S_1$  到  $S_0$  的荧光很弱. 在压力作用下, 由于  $S_2$  态具有较大的极化率, 其能级随压力的增加而下降; 同时, 由于  $S_1$  态的极化率很小, 其能级随压力的增加而升高, 使得在压力作用下  $S_2$  与  $S_1$  的能量差发生明显的减小, 增加了由  $S_2$  到  $S_1$  间的内转化. 在光谱的检测中可以看到, 随着压力的增加, 由  $S_2$  到  $S_0$  的荧光强度大大降低, 发光光谱红移; 而由  $S_1$  到  $S_0$  的荧光强度大大增加(在 120 kbar 内增加了 40 倍), 发光光谱蓝移, 见图 2 和图 3.

在我们的工作中, 研究了压力对香豆素 153 (C153) 的电子结构的调制作用, 如图 4 所示. 在常压下, C153 受光激发后, 电子很快发生分子内的电荷转移, 到达分子内电荷转移激发态, 其荧光光谱为一宽的单一发射峰, 为电荷转移 (CT) 态的荧光. 在压力作用下, 由于 CT 态具有较大的极化率, 受压力影响向低能方向发生明显的移动, 而分子的原位激发态 (LE 态) 的极化率很小, 能级位置基本不随压力作用而发生改变. 压力作用使 CT 态和 LE 态的能隙增加, 使电子从 LE 态到 CT 态的内转换过程速率降低. 这样就可以同时观察到 LE 态和 CT 态的双荧光发射, 发射光光谱表现为一很宽的发光, 几乎覆盖整个可见光区域. 同一分子具有不同的发光电子能级, 从不同的能级发生不同波段的光, 从而为设计新型的发光分子和材料提供了新的思路.

#### 2.1.2 高压下激基缔合物 (excimer) 和激基复合物 (exciplex) 的生成

在许多有机化合物的研究过程中, 人们发现有一个低于通常  $S_1$  态能量的宽峰发射, 这个发射证明为不是磷光发射, 并最终证实它是来自激基缔合物

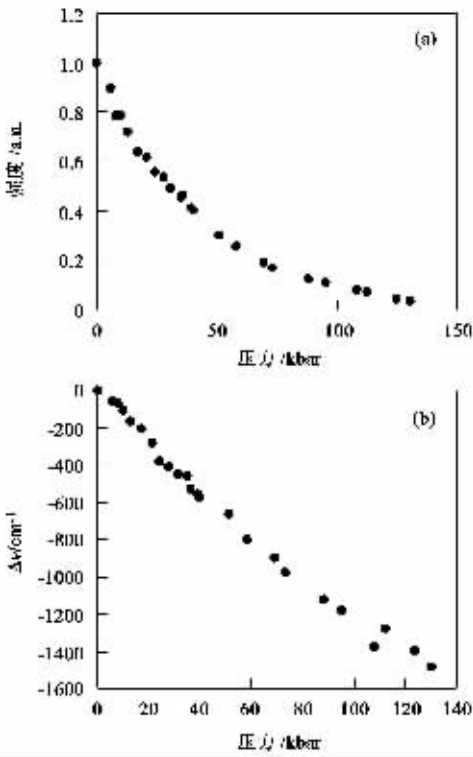


图2 Azulene 在 PMMA 中  $S_2$  到  $S_0$  跃迁发光强度 (a) 和能级 (b) 随压力的变化

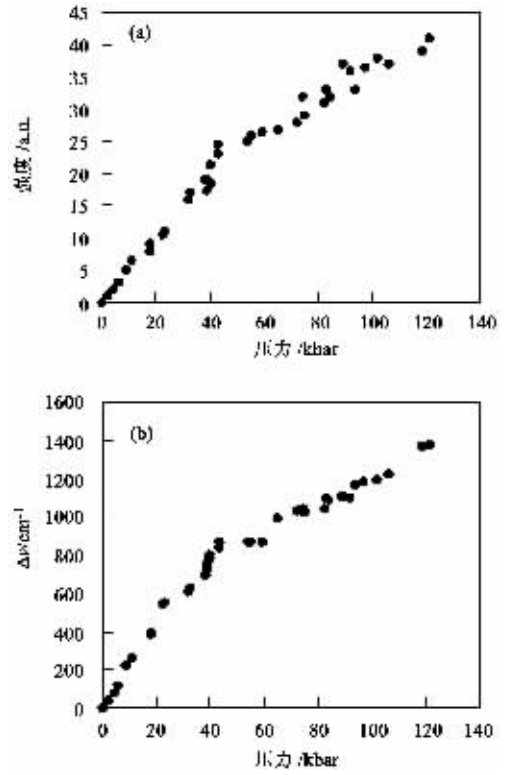


图3 Azulene 在 PMMA 中  $S_1$  到  $S_0$  跃迁发光强度 (a) 和能级 (b) 随压力的变化

(excimer) 或激基复合物 (exciplex). 因为复合物的形成伴随着体积的减小, 所以很容易设想压力会有助于激基缔合物和激基复合物的形成. Jones 和 Nicol 发现, 随着压力增加, 芳烃形成激基缔合物的数量增多. 除了峰位置红移和可逆的强度增加外, 他们还观察到了不可逆的强度增加, 他们认为这是由压力导致的晶体缺陷引起的. Johnson 和 Offen 研究了在 296K 和 77K 下苊 (pyrene) 和苊 (perylene) 在甲苯、乙醇和环己烷中的激基缔合物. 详细讨论了粘度效应和体积效应的竞争, 认为粘度的增加会阻止激基缔合物的形成, 体积的减少会促进激基缔合物的形成.

我们还研究了分子内激基复合物和分子间激基复合物在压力下的不同行为变化, 并利用两种不同的激基复合物的压力效应差异来分辨在粉末样品中形成的激基复合物的形式. 在 PMMA 固溶体中, 以苊和苯胺衍生物形成的分子内电子给体-受体体系 (Py-Am) 显示两种形态的发光: 苊官能团本身的激发态发光 (LE 发光) 和分子内激基复合物的发光. 荧光光谱和荧光寿命的研究都表明, 随着压力的增加, LE 态的发光逐渐减小, 同时分子内激基复合物的发光逐渐增强, 出现等发光点. LE 态发光的位置几乎不随压力增加发生改变, 而分子内激基复合物的发光位置有少量的红移. 这是由于压力能促进 Py-Am 分子中给体和受体的靠近, 从而使分子内电子转移相互作用增强, 激基复合物的发光得到增强. 在固体状态下, Py-Am 显示三种发光形态. 这三种形态分别是 LE 态、分子内激基复合物和分子间激基复合物. 压力有利于分子内电子转移激基复合物的形成, 使其发光增强. 同时压力促使分子间激基复合物的发光光谱发生大幅度红移, 并且使 LE 态和分子间电子转移激基复合物的发光绝对强度减

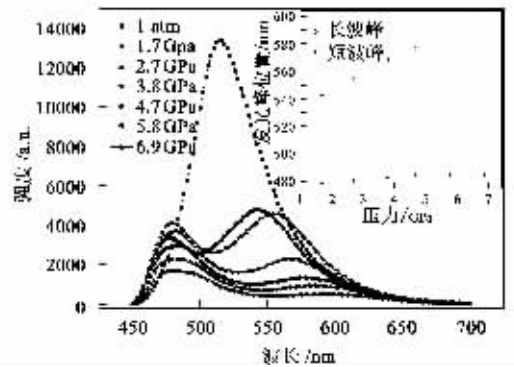


图4 不同压力下粉末 C153 荧光光谱 (插图: 发光峰位置随压力变化图)

弱. 压力有利于分子内电子转移激基复合物的形成, 使其发光增强. 同时压力促使分子间激基复合物的发光光谱发生大幅度红移, 并且使 LE 态和分子间电子转移激基复合物的发光绝对强度减

小.

## 2.2 高压下非线性光学材料的研究

压力作为一个环境条件对材料的性质可以产生极大的影响. 随着压力的增加, 研究对象的体积缩小, 晶体结构、分子间距离和排列等将会发生改变. 在非线性光学材料的一个重要领域——二阶倍频(SHG)材料中, 分子的排列形式十分重要, 只有分子和分子排列不对称的晶体和材料才可能具有 SHG 性质. 我们研究了一系列典型的、具有较大 SHG 信号的有机化合物, 包括 4-4'-(N,N-dimethyl-amino)styryl-1-methyl-pridinium tosylate (DAST), 4-(4'-hydroxystyryl)-1-methyl-pridinium tosylate (HSP-MT), 尿素, N-isopropyl-carbazole (NIPC), 2-methyl-4-nitroaniline (MNA), 4-amino-benzophenone (ABP), 4-Br-4'-methoxychalcone (BMC). 利用 DAC 产生高压, 对以上化合物的粉末样品和晶体样品的 SHG 信号随着压力的增加而发生的改变进行了检测, 并且通过测定吸收光谱、改变入射激光偏振角度等方法, 研究了 SHG 随压力增加变化的整个过程. 实验发现, SHG 强度随着外界压力的变化而发生改变, 其中 ABP 和 BMC 晶体的 SHG 强度随着压力的增加而大大增加, 在 60—70kbar (约 6—7 万大气压)内, 与常压下相比, SHG 强度增加了几百至 1000 多倍, 图 5 给出了 BMC 的 SHG 强度随压力增加的变化. 由于 ABP 和 BMC 在常压下的 SHG 信号强度已经很高, 在压力作用下, SHG 强度的大幅度增加具有十分重大的意义. 它不仅表明在一定的压力下所研究材料能给出很高的 SHG 信号, 而且表明压力可以作为改变材料的性质的一个有效的调制手段. 在工作中, 结合吸收光谱观察到一些样品在一定压力下发生相变, 并且某些相变是不可逆的. 其中十分重要的是观察到 MNA 在较低压力时可以发生不可逆结构相变, 新结构的材料具有更强的 SHG 响应. 这一结果表明, 在以前进行的有关 SHG 的研究工作中, 以 MNA 粉末作为 SHG 信号测试参比是不合适的.

## 2.3 压力导致有机晶体的结构相变及发光性质的改变

在无机材料的合成方法研究中, 利用高压条件实现无机材料的晶体结构转换和在高压条件下合成新型晶体结构的材料已经是一个常用的方法. 由于无机晶体中原子-原子间的相互作用力较大, 形成的新的晶体相态结构相对容易被保留下来, 得到一

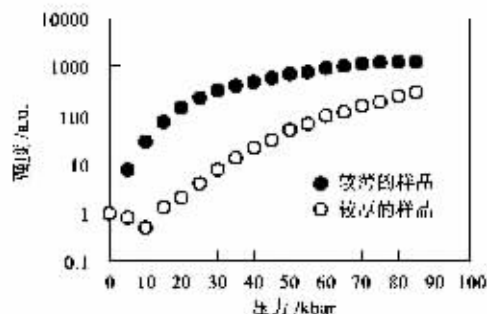


图 5 BMC 晶体的 SHG 随压力的变化

些在常压下难以合成同时在常压下可以稳定存在的新型晶体结构材料. 而有机晶体中分子间的作用力相对无机晶体中的原子-原子作用力来说要小很多, 受压力作用下的影响较大. 较小的外界压力的变化容易使有机晶体的结构发生改变, 但同时也正是分子间的作用力较小, 在压力作用下形成的新的分子的堆积结构(无规结构和新的晶体结构等)又很容易消失, 回到压力作用前的晶体结构和性质. 因此, 利用压力作用得到具有新的性质的不同有机晶体结构的工作开展得很少. 我们观察到压力可以使 2-methyl-4-nitro-aniline (MNA) 的非线性光学性质发生不可逆的变化, 经过压力作用的晶体, 即使回到常压下, 也会表现出比压力作用前大得多的二次倍频信号. 对香豆素衍生物 C120 的研究表明, 压力作用同样可以用来得到新型有机晶体材料, 并表现出特殊的发光性质. 如图 6 所示. C120 在常压条件下各种结晶方式只能得到一种结构为三斜晶系的晶体, 该晶体的荧光发射最大峰位于 450nm. X 射线衍射光谱证明, 在大于 7 万大气压的作用下, 可以使 C120 晶体发生非晶化作用, 形成压缩的非晶态. 当压力撤除后可以发生不可逆的相变, 得到在常温常压下可以稳定存在的新晶相, 属单斜晶系. 新的晶体的发光最大峰位于 500nm, 并且相对于没有经过压力作用的晶体有较长的荧光衰减过程.

## 3 小结

总之, 随着实验技术的发展, 简单安全的高压产生设备已经可以应用于常用的物理化学检测手段. 在高压条件下, 材料和化合物分子的许多性质与常压下的表现不同, 压力作用下的原位实验检测是研究这些特性的重要方法. 在这些研究工作中, 最常应用的光谱手段是电子吸收光谱, 发光光谱和用来测量分子振动的红外 (IR) 和 Raman 光谱. 这种利用压

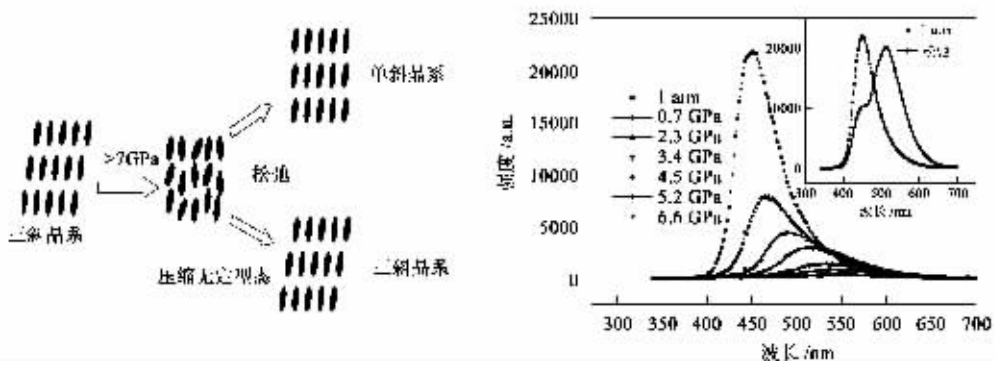


图6 香豆素 120 在压力作用下的晶体结构和发光性质的变化

力导致分子轨道能量的变化称为压力调制( pressure tuning ). 测定并用物理化学知识来解释这种变化称为压力调制光谱学( pressure tuning spectroscopy ). 将 DAC 引入到功能分子研究领域 , 通过改变环境压力 , 对分子的性质进行研究 , 并由此进一步了解分子的本质和电子结构 , 可以为扩展功能分子的应用提供重要的理论依据. 高压研究 , 尤其是高压光谱研究 , 为表征电子状态、验证分子间相互作用的各种理论、产生新的相态、改变化学反应速率和化学平衡等提供了强有力的工具.

由于将新的高压产生技术与现代光物理研究手段结合起来开展研究 , 在国际上开展的时间不是很长 , 有很多重要的工作可以进行深入的研究. 如 : 高压下新型特殊材料的光物理性质研究、光致电子转移和能量转移体系在高压下的行为等. 有关工作的开展将会大大扩展光物理研究的领域 , 促进光物理研究工作的深入和发展.

致 谢 感谢课题组李竝、何黎明、王双青、李沙瑜、甘泉、范久峰、卢雪芳、钟波、王潜等的帮助.

参 考 文 献

[ 1 ] Erements M I. High Pressure Experimental Methods. Oxford University Press ,1996  
 [ 2 ] Xu J A , Mao H K , Bell P M. Science ,1986 ,232 :1404  
 [ 3 ] Mitchell D J , Schuster G B , Drickamer H G . J. Am. Chem. Soc. ,1977 ,99 :7489  
 [ 4 ] Kasha M. Disc. Faraday Soc. ,1950 ,9 :14  
 [ 5 ] Viswath G , Kasha M. J. Chem. Phys. ,1956 ,24 :757  
 [ 6 ] Metchell D J , Schuster G B , Drickamer H G. J. Am. Chem. Soc. ,1977 ,99 :1145  
 [ 7 ] Bentley W H , Drickamer H G. J. Chem. Phys. ,1965 ,42 , 1573  
 [ 8 ] Bastron V C , Drickamer H G. J. Solid State Chem. ,1971 , 3 :550

[ 9 ] Berlin A A , Matveyeva A G. Polymer Sci. , U. S. S. R. , 1966 ,8 :808  
 [ 10 ] Jones P F , Nicol M. J. Chem. Phys. ,1965 ,43 :3759  
 [ 11 ] Jones P F , Nicol M. J. Chem. Phys. ,1965 ,48 :5440  
 [ 12 ] Jones P F , Nicol M. J. Chem. Phys. ,1968 ,48 :5457  
 [ 13 ] Johnson P C , Offen H W. J. Chem. Phys. ,1972 ,56 :1638  
 [ 14 ] Johnson P C , Offen H W. Chem. Phys. Lett. ,1973 ,18 :258  
 [ 15 ] Johnson P C , Offen H W. J. Chem. Phys. ,1973 ,59 :801  
 [ 16 ] Yang G , Li Y , Dreger Z A *et al.* Chem. Phys. Lett. ,1997 , 280( 3 -4 ) 375  
 [ 17 ] Li Y , Yang G , Dreger Z A *et al.* J. Phys. Chem. , B ,1998 , 102 :5963  
 [ 18 ] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论. 北京 科学出版社 ,1997  
 [ 19 ] Bentley W H , Drickamer H G. J. Chem. Phys. ,1965 ,42 : 1573  
 [ 20 ] Dick R D. J. Chem. Phys. ,1979 ,71 :3203.  
 [ 21 ] Ree H. J. Chem. Phys. ,1979 ,70 :974  
 [ 22 ] Engelke R *et al.* J. Chem. Phys. ,1983 ,79 :4367  
 [ 23 ] Pucci R , March N H. J. Chem. Phys. ,1981 ,74 :1373  
 [ 24 ] Cansell F , Fabre D , Petit J P. J. Chem. Phys. ,1993 ,70 : 4367.  
 [ 25 ] Luna - García H , Ramírez - Solís A , Castillo S. J. Chem. Phys. ,2002 ,116 :928  
 [ 26 ] Ciabini L , Santoro M , Bini R *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2002 , 88 :085505  
 [ 27 ] He L , Xiong F , Li S *et al.* J. Phys. Chem. , B ,2004 ,108 ( 22 ) 7092  
 [ 28 ] Li H , He L , Zhong B *et al.* Chem. Phys. Chem ,2004 ,5 :124  
 [ 29 ] Li H , Zhong B , He L *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2002 ,80 : 2299