高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
综合评述

原位高压表征技术与压致相变材料研究

裴天遥[1]，王永刚[2]，岳彬彬[1]
（1. 北京高压科学研究中心，北京 100094；2. 北京大学材料科学与工程学院，北京 100871）

摘要 高压诱导的结构相变是发现新物相、理解极端条件下物质行为的重要途径. 然而，相变过程中的路径、中间态和动力学长期处于“黑箱”状态，需要原位探测技术予以揭示. 本文综合评述了高压固体化学中结构相变的原位探测技术及机理研究进展. 首先，按信息层次分类介绍了X射线衍射、中子衍射、X射线吸收精细结构、对分布函数、拉曼光谱、红外光谱、紫外-可见吸收光谱、荧光光谱及二次谐波等原位表征方法的原理与适用范围，并讨论了超快时间分辨技术和机器学习辅助数据分析等新兴方向. 其次，以位移型相变($SrTiO_3$)、重构型相变(石墨-金刚石、$Co_3P_2O_8$)、压致非晶化(冰)、等结构相变(Ce)及有序-无序相变($IMMH_yPbBr_4$)为典型案例，展示了原位技术如何揭示压力诱导结构演化的微观机理. 最后，总结了当前在时间分辨率和数据解释等方面面临的瓶颈，并对多技术联用、超快探测和机器学习等未来发展方向进行了展望.

关键词 压致相变；原位表征；金刚石压砧；同步辐射
中图分类号 O521.2 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20260234

In-Situ High-pressure Characterization Techniques and Research on Pressure-induced Phase Transition Materials

PEI Tianyao[1], WANG Yonggang[2*], YUE Binbin[1]
(*1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR), Beijing* 100094, *China*;
2. School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, *China*)

Abstract High-pressure-induced structural phase transitions constitute a crucial pathway for discovering new phases and understanding material behaviors under extreme conditions. However, the transition pathways, intermediate states, and dynamics have long remained in a "black box", necessitation *in situ* probing techniques for elucidation. This article reviews the recent progress in *in situ* probing techniques and mechanistic studies of structural phase transitions in high-pressure solid-state chemistry. First, the principles and applicable scopes of *in situ* characterization methods are introduced according to information levels, including X-ray diffraction, neutron diffraction, X-ray absorption fine structure, pair distribution function, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy, and second harmonic generation. Emerging directions such as ultrafast time-resolved techniques and machine-learning-assisted data analysis are also discussed. Second, using displacive phase transitions ($SrTiO_3$), reconstructive phase transitions (graphite-diamond, $Co_3P_2O_8$), pressure-induced amorphization (ice), isostructural phase transitions (Ce), and order-disorder phase transitions ($IMMH_yPbBr_4$) as representative examples, we demonstrate how *in situ* techniques reveal the microscopic mechanisms of pressure-driven structural evolution. Finally, current bottlenecks in time resolution and data interpretation are summarized, and future directions including multi-technique integration, ultrafast probing, and machine learning are prospected.

收稿日期：2026-06-10. 网络首发日期：2026-07-20.
联系人简介：王永刚，男，博士，研究员，主要从事极端条件无机固体化学、温度/压力诱导的多态转换现象和材料以及相变储能和存储材料方面的研究. E-mail: ygw@pku.edu.cn
基金项目：国家重点研发计划项目(批准号：2023YFA1608804)资助.
Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2023YFA1608804).

Keywords Pressure-induced phase transition; *In-situ* characterization; Diamond anvil cell (DAC); Synchrotron radiation

压力作为独立的热力学变量，能够连续调控原子间距和电子结构，诱导常压下无法存在的新物相和奇特物理性质. 从石墨到金刚石的转变、从分子氮到聚合氮的合成、从简单金属到氢化物的高温超导，高压极端条件已成为发现新材料、理解物质世界的重要途径[1]. 在高压固体化学中，核心问题之一是理解压力如何驱动结构相变——即原子或分子在压力作用下从一种排列方式演变为另一种排列方式的过程. 这些相变可能是晶体到晶体的(如位移型、重构型)，也可能是晶体到非晶的(压致非晶化)，还可能是对称性不变但电子态突变(等结构相变)或原子占位从无序到有序的(有序-无序相变). 揭示这些相变的路径、中间态和动力学过程，不仅是高压晶体化学的基础课题，也有助于为设计具有特定功能的高压相材料提供理论指导.

因此，本文将围绕“压力下的结构演化”这一主题，综述近年来高压相变原位探测技术及机理研究的新进展，分类介绍各类原位探测技术的原理、适用范围和局限性，并通过实例说明如何通过多种表征方法来交叉分析具体的结构转变过程.

1 高压结构相变的原位探测技术体系

在研究压致相变的过程中，高压原位表征技术的核心目标是在金刚石压砧(Diamond anvil cell，DAC)等高压装置内部，实时地、限域性地追踪压力驱动的结构演化. 根据探测信息层次的不同，可将现有技术分为四类：长程有序结构探测[X射线衍射(XRD)和中子衍射(Neutron diffraction)]、局域结构与配位环境探测[X射线吸收精细结构，X-ray absorption fine structure(XAFS)和对分布函数分析(Pair distribution function，PDF)]、化学键与振动信息探测[拉曼光谱(Raman spectroscopy)和红外光谱(IR spectroscopy)]以及电子结构与光学响应[二次谐波(Second harmonic generation，SHG)、荧光光谱(Photoluminescence spectroscopy)和紫外-可见吸收光谱(UV-Vis absorption spectroscopy)]. 前两类主要基于X射线/中子散射，后两类则基于各种光学光谱. 本章按此逻辑依次介绍各类技术的原理、适用场景及局限性，并讨论多技术联用与近年来新兴测试技术的发展方向.

1.1 长程有序：原位XRD与中子衍射

长程有序结构主要指晶体结构中原子在周期性排布下的晶格参数、原子占位、晶格畸变以及长程应力等宏观平均信息. XRD和中子衍射是获取上述信息的两类互补技术：XRD对电子密度敏感，擅长精确测定晶胞参数、空间群及原子位置；中子衍射对轻元素和磁结构敏感，且穿透力强，在高压下可有效弥补XRD对轻原子(如O，H，Li)及磁有序结构探测的不足.

原位高压XRD是利用DAC研究晶体长程结构最直接的手段. 在高压DAC实验中，同步辐射X射线因具有亮度高、光斑小和能量范围宽的特点，已成为原位高压XRD的首选光源[1]. 为拓展XRD技术在多种物态样品中的应用，研究者已发展出系列改良技术，如高压单晶XRD、高压多晶粒XRD、高压角度色散XRD及高压能量色散XRD，可分别适用于单晶、多晶、纳米晶乃至非晶态/液态样品的结构解析及对分布函数(PDF)分析[1~3].

通过采集不同压力下的衍射图谱，可以直观跟踪压力诱导的结构相变及新相的成核与生长过程；衍射数据经Rietveld精修后，可精确确定晶胞参数和空间群随压力的演变[1]. 同时，加压XRD数据还可提供相变压力点、新相可能的结构、晶胞体积变化及卸压后可逆性等信息. 如图1所示，在对$Co_3P_2O_8$的研究[4]中，通过分析加压下的衍射图谱，可以看到常压相的衍射峰逐渐减弱，高压相的新峰逐渐出现. 在2.90(5) GPa的压力点可以清晰地看到样品处于两相交界状态，而且在10.3(1) GPa下仍可识别出部分常压相的衍射峰，升压至10.5(1) GPa时，属于常压相的峰完全消失. 该结果表明$Co_3P_2O_8$的相变压力区间较宽，且存在明确的两相共存区，由此可判断该相变属于重构型相变，在相变过程中需要克服动力学能垒.

与XRD互补，原位高压中子衍射技术在压致相变研究中发挥着不可替代的作用. 与XRD相比，中

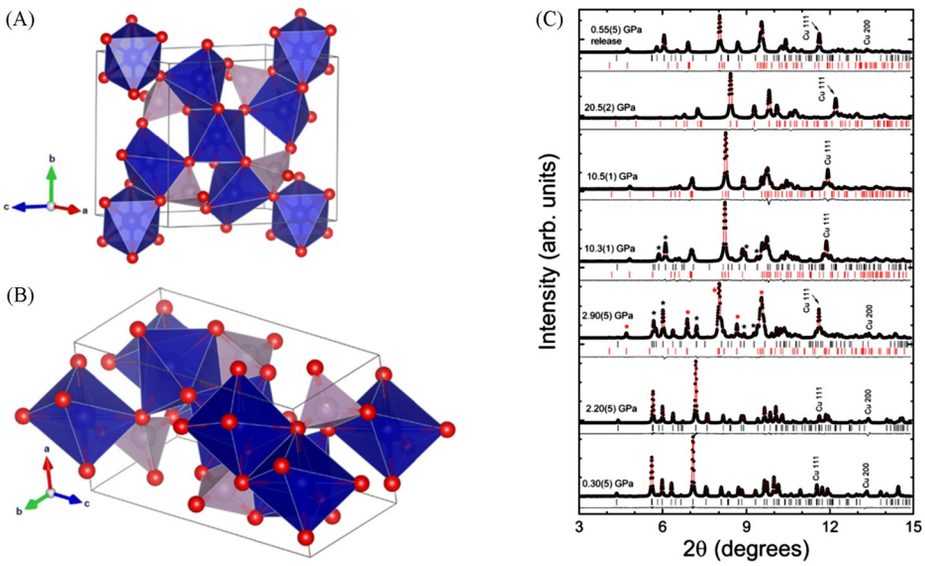


Fig. 1　Determination of phase transitions during compression using high-pressure XRD[4]

(A, B) The crystal structure of the ambient-pressure phase of $Co_3P_2O_8$(A), and the high-pressure phase of $Co_3P_2O_8$(B). The CoO_5 and CoO_6 polyhedra are shown in blue and the VO_4 tetrahedra are shown in grey. The red circles represent the oxygen atoms. The unit-cell is represented with black solid lines. (C) Rietveld refinement profiles of powder XRD patterns measured in $Co_3P_2O_8$ at selected pressures. Pressures are given in the figure with the uncertainties given between brackets. The black circles are the experimental data, and the red(black) lines are the refinements(residuals). Vertical black(red) ticks are the calculated positions of the reflections of the low(high)-pressure phase. The Cu peaks used to measure pressure are indicated. Black(red) asterisks are the peaks of the low(high)-pressure phase discussed in the text.

Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry.

子衍射与原子核直接相互作用，具有更强的穿透力，可以做到无损探测[10]；对轻原子敏感，可以定位XRD表征中灵敏度低的轻原子[5]，且可以区分原子序数相近的元素甚至同位素．在冰、氢化物、水合物等含氢材料的高压研究中具有不可替代的优势；此外，中子携带磁矩，可直接测定材料的磁有序结构并绘制磁性相图[6]，还可以通过非弹性中子散射研究晶格动力学[7]，提供与XRD互补的微观信息[7~9]．受限于中子源强度和样品腔尺寸，中子衍射很难达到很高的压力．近年来，随着高通量中子源和聚焦中子光学技术的发展，高压中子衍射已能在数小时内获得可用的衍射数据[8]．

接下来，以对一种含双氢氧根离子的钠铜硫酸盐矿物[$NaCu_2(SO_4)_2\cdot H_3O_2$]的研究为例[8]，展示中子衍射在揭示氢键(HB)对称化相变中的独特优势．在对该化合物的研究中，利用单晶中子衍射首次在无机化合物中观察到压力下的氢键对称化现象．在相变之前，双氢氧根离子中的O(4)—H(4B)···O(4)氢键呈无序状态，O···O距离为2.445 Å(1 Å=0.1 nm)．相变后，如图2所示，氢原子有序化，形成对称

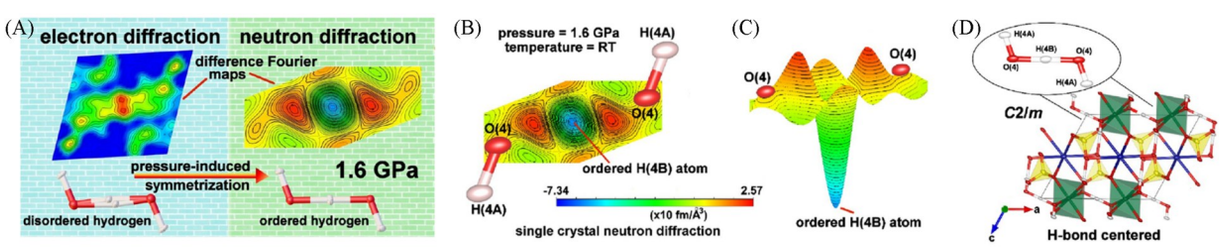


Fig. 2　HB symmetrization within the natrochalcite structure at 1.6 GPa revealed by a single-crystal neutron diffraction experiment(A), difference Fourier map calculated using the model without the hydrogen atom H(4B) refined against neutron data at 1.6 GPa(B), bird's eye view of the difference Fourier map(C), and structural model of natrochalcite along the *Y*-direction at 1.6 GPa with symmetric HB(D)[8]

(B) Hydrogen has a negative scattering factor, so the missing H atom is recognized as a negative distribution.

Copyright 2025, the authors.

氢键，O…O距离缩短至2.430 Å，拉普拉斯值由正变负，表明键合性质从闭壳层相互作用转变为共享电子的共价键．在1.6 GPa压力下，研究团队在双氢氧根离子的O(4)…O(4)键中心仅观察到一个负电子密度峰(氢原子的特征信号)，证实氢原子从无序的双位点状态转变为对称化的单一位点，直接证明了氢键对称化的发生．此外，中子衍射数据显示对称化后的氢原子峰形尖锐，未出现质子遂穿或动态无序的展宽特征，且晶体空间群在相变前后未发生变化，表明该相变属于二阶(连续)相变．

尽管中子衍射在氢原子定位中具有优势，但受限于高压实验条件(如DAC样品空间小、信号弱等)，此研究仅在1.6 GPa下获得数据，而X射线衍射可在更高压力范围提供电子密度演化信息，二者结合形成了对氢键对称化过程的完整表征．

XRD和中子衍射均依赖于长程周期性．对于非晶、无序或纳米晶体系，布拉格峰消失或宽化，传统衍射方法难以提取结构信息．因此，对局域结构的表征也尤为重要．

1.2　局域结构: 原位XAFS与PDF

与长程有序探针不同，XAFS和PDF分析聚焦于原子近邻环境，能够在缺乏长程有序的情况下提供短程结构信息．

XAFS包括X射线吸收近边结构(X-ray absorption near-edge structure，XANES)和扩展X射线吸收精细结构(Extended X-ray absorption fine structure，EXAFS)．XANES和EXAFS通过对电子态和局部原子结构的精准表征，为揭示相变机制、验证理论预测提供了关键实验依据[1]．高压下的XAFS实验几乎全部在同步辐射装置上完成，同步辐射的高亮度、能量可调和微聚焦特性是高压DAC中获取高质量XAFS数据的必要条件．

XANES对吸收原子的价态、轨道占据和对称性敏感，可原位监测压力诱导的电子态变化．例如铁基化合物的高压自旋转变：在(Mg，Fe)O(下地幔主要矿物)中，通过Fe的*K*边XANES的白线峰强度和峰位移动，可确定二价铁离子从高自旋(HS)到低自旋(LS)的转变压力约在50~70 GPa[1,11]．此外，压致相变常伴随复杂的空间结构(如亚稳相、非晶态)，XANES可通过近边结构的细微变化捕捉这些瞬态过程，从而识别相变路径．Jacobsen等[12]利用高压DAC结合XRD和Ce的*K*边XANES对CeO_2进行了系统研究，如图3所示，XRD结果表明其在35~75 GPa范围内发生高压结构相变，而XANES数据则显示相变前后Ce原子散射环境发生了显著变化，为理解该体系压致相变路径提供了直接的电子结构证据[1,12]．

EXAFS则通过拟合吸收谱的振荡部分，定量确定配位数、键长及德拜-沃勒因子．EXAFS能在原子尺度上追踪相变过程中键长、配位数和无序度的变化，揭示相变的微观机制．如图4所示，在锰掺四硼

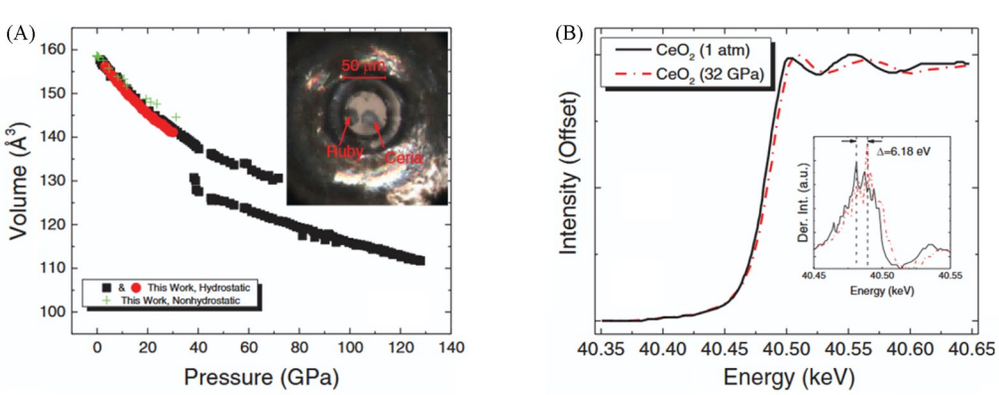


Fig. 3　Pressure dependence of unit cell volume of CeO_2 at ambient temperature from angle-dispersive XRD(A) and pressure-dependent *K*-edge XANES spectra of CeO_2(B)[12]

(A) Inset: gas-loading image for the 130 GPa experiment, with ruby and sample indicated(scale bar included); (B) comparison of XANES spectra at 32 GPa and ambient pressure. Insets in both panels show the corresponding derivative curves, indicating the energy shifts of the edge features.

Copyright 2016, the authors.

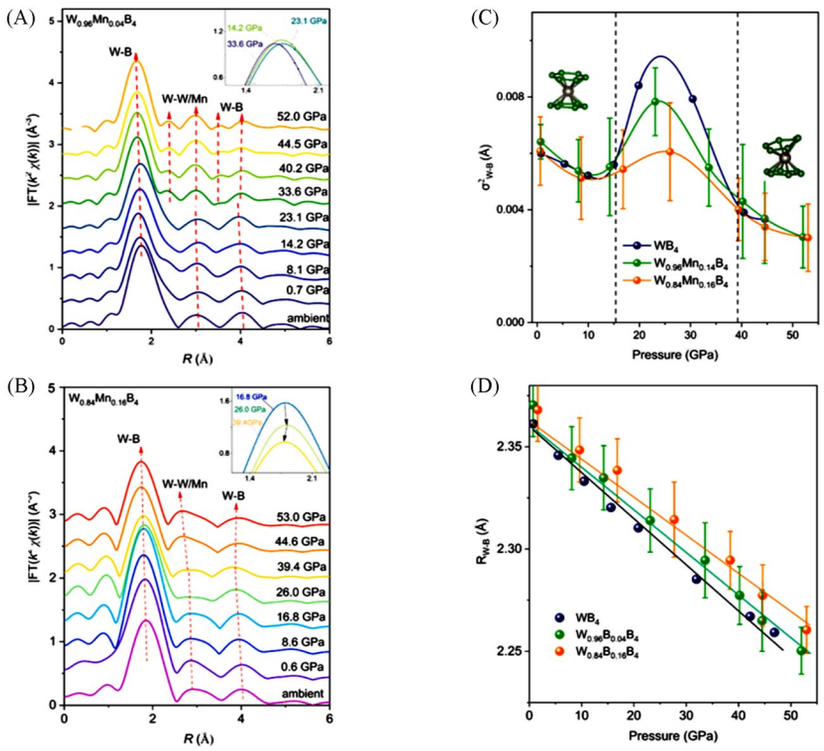


Fig. 4　Structural characterizations of $W_{1-x}Mn_xB_4$ samples by W L_3-edge EXAFS spectroscopy under pressure[13]

(A, B) Fourier-transform magnitudes of the EXAFS for $W_{0.96}Mn_{0.04}B_4$(A) and $W_{0.84}Mn_{0.16}B_4$(B) under compression; (C) evolution of the best-fit bond disorder $\sigma_{W\text{-}B}^2$; (D) W—B bond distance as a function of pressure for $W_{0.96}Mn_{0.04}B_4$ and $W_{0.84}Mn_{0.16}B_4$ solid solutions as compared to pure WB_4.

Copyright 2025, Elsevier B. V. .

化钨体系中，通过高压W的L_3边EXAFS拟合，发现Mn掺杂WB_4在16~40 GPa压力范围内的W—B键无序度(σ^2)降低幅度显著大于纯WB_4，且随Mn浓度增加而增强，这表明Mn抑制了WB_{12}多面体的几何畸变. 同时，W—B键长的压缩率($R_{W—B}$)反映了不同样品在16~40 GPa压力范围内的W—B键的键合强度，Mn掺杂样品的W—B键长压缩率随加压下降更慢，表明Mn掺杂样品的键合强度更高[1,13]. 这些实验证据为WB_4基材料的硬化机制提供了关键见解.

PDF分析是对全散射数据(包括布拉格峰和漫散射)进行傅里叶变换，得到以实空间原子间距离为横坐标的分布函数. 与XRD和中子衍射主要反映长程周期性平均结构不同，无论样品是晶体、非晶还是液体，PDF都能提供短程到中程(小于几十埃)的结构信息[1,13,14]. 在压致非晶化研究中，PDF是区分非晶化后键长是否改变以及界定短程有序保留程度的关键工具. 对于非晶态和液态样品，PDF则依托于改良XRD. 对于非晶态样品：在高压环境下，利用高能单色XRD，通过探测器收集散射信号. 由于非晶样品的散射信号较弱，需要借助第三代同步辐射光源的高亮度来提升信号强度. 通过获取大动量转移范围($Q=4\pi\sin\theta/\lambda$)的散射数据，以此精准确定非晶材料的键长、键角等局部结构信息，经过数据处理后得到结构因子$S(Q)$. 进而通过傅里叶变换处理得到PDF信息. 这种方法能保证足够的实空间分辨率，适用于研究高压下非晶材料的结构变化. 对于液态样品：通过高压能量色散XRD采用多色X射线光束，在多个2θ角度下收集数据，增加倒易空间的覆盖范围. 该方法具有出色的准直性，能最大程度消除周围材料的背景散射，尤其适合氧化物、硅酸盐等散射能力较低的液态样品. 通过对不同角度收集的数据进行整合分析，计算得到结构因子$S(Q)$，进而准确测定径向分布函数. 通过PDF分析得到相应的键长键角、配位数和有序畴结构等短中程结构信息[1,13,14].

除此之外，PDF技术在高压下纳米材料晶粒尺寸演化研究中也发挥着重要作用. 在对纳米Au和Pt的研究中，通过PDF可直接观测到10 GPa以下晶粒尺寸显著减小，且卸压后部分恢复[15]. 这一可逆的

晶粒细化过程难以通过传统衍射技术表征. 如图5所示，即使在71 GPa高压下，PDF曲线仍显示清晰的FCC晶格振荡峰，证实长程有序结构未被破坏，排除了高压下非晶化可能性，为尺寸相关刚度研究提供关键依据[15].

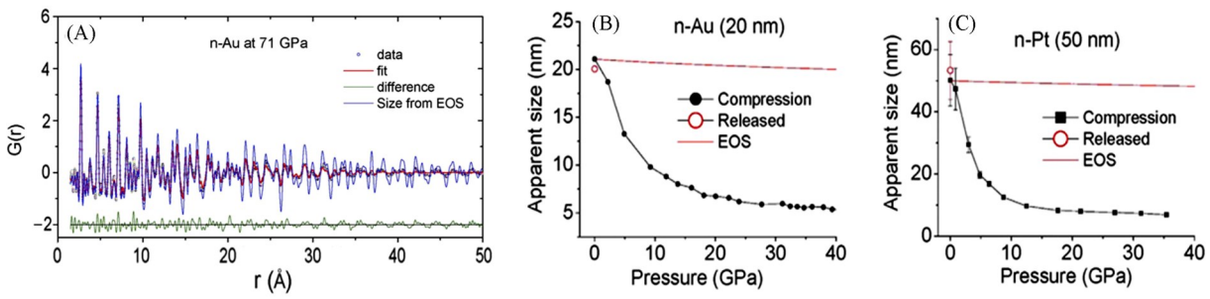


Fig. 5 PDF characterization of pressure-induced grain size evolution in nanocrystalline Au(20 nm) and Pt(50 nm) under quasi-hydrostatic conditions[15]

(A) Red line shows the reduction in nano-particle size due to compression using the EOS for Au/Pt; (B, C) the open circles indicate data obtained on pressure release.

Copyright 2016, the authors.

对于具有复杂晶格和多原子体系的压致结构演化，PDF可进一步通过区分不同原子对的贡献，提供比晶胞参数变化更为精细的局域结构信息. 如图6所示，在对$CsPbBr_3$的研究中[16]，XRD数据显示2 GPa以下晶体仍具有长程有序，而PDF能通过区分不同原子对(如Pb-Br, Br-Br和Cs-Br)的距离分布，通过峰位移动和展宽反映压力诱导的键长变化和无序程度，在短程尺度上给出压力下结构演化的信息. 例如，压力升高时Br-Br峰的展宽表明八面体内畸变加剧，而Pb-Br峰的稳定性则说明Pb亚晶格在高压下相对刚性.

综上所述，XAFS与PDF技术从不同层次揭示了压力下的局域结构演化：XAFS通过XANES和EXAFS获取吸收原子的电子态与键合环境信息，可同时追踪压致相变中的电子结构变化和局域原子构型

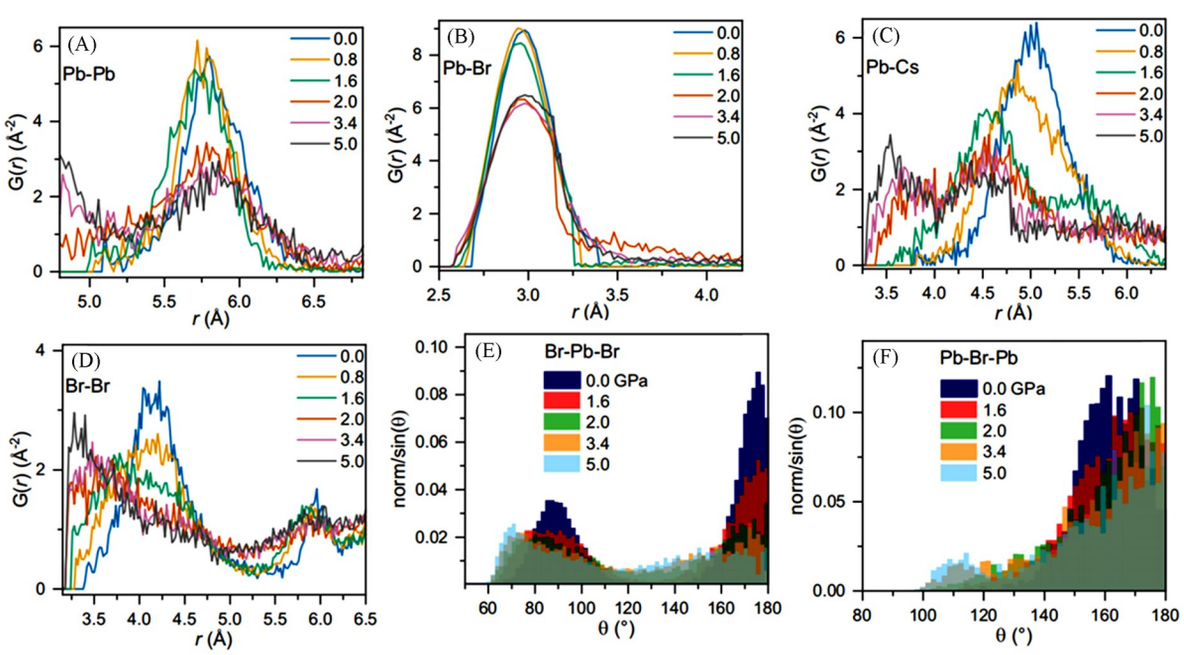


Fig. 6 $CsPbBr_3$ partial PDFs for Pb-Pb(A), Pb-Br(B), Pb-Cs(C), and Br-Br(D) atomic pairs at 0, 0. 8, 1. 6, 2. 0, 3. 4, and 5. 0 GPa and angular distributions for Br-Pb-Br(E) and Pb-Br-Pb(F) bond angles at 0, 1. 6, 2. 0, 3. 4, and 5. 0 GPa[16]

Data has been normalized to unit area and divided by sinθ.

Copyright 2025, the authors.

演变；PDF技术填补了传统衍射在短程/中程局域结构探测方面的空白，尤其适用于非晶态材料、纳米材料及具有复杂晶格的体系，在揭示压力诱导的非晶化路径、纳米晶粒尺寸演化和多原子体系的差异化键合响应方面具有不可替代的优势.

1.3 化学键与振动信息：原位拉曼散射光谱与红外光谱

XRD与中子衍射，以及XAFS和PDF提供的是静态的原子位置与电子态信息，但压力诱导的相变往往首先表现为晶格动力学的不稳定性——软模的出现、对称性的降低、键合强度的变化等. 这些振动层面的信息需要借助拉曼散射光谱和红外光谱来捕捉.

拉曼和红外光谱探测分子或晶格的振动模式，对化学键变化、对称性破缺和相变前兆极为敏感. 在高压实验中，它们是最容易实现且时间分辨率较高(可达毫秒级)的技术.

拉曼光谱基于光的非弹性散射，可探测无红外活性的振动模式. 在DAC中，通过透明金刚石窗口可轻松采集背散射拉曼信号. 压力诱导的相变往往伴随拉曼峰的消失、出现、劈裂或软模行为[17~19]. 其中，软模，即振动频率随压力增加而软化并趋近于零的光学声子模式，是结构失稳的直接光谱特征，其驱动力源于高压下晶格势垒的降低或势能面的重构. 根据朗道相变理论，软模的出现预示着对称性破缺的临界点，为判断相变类型(位移型或有序-无序型)提供了关键依据.

红外光谱探测分子的偶极跃迁，对极性键(尤其是氢键)极为敏感. 在高压研究中，红外光谱有两类用途. 一是探测振动信息：压力诱导的氢键对称化、分子取向有序-无序转变以及长程有序破坏后局部残余有序的响应等，均可通过红外振动峰的位置和劈裂来追踪[18,21,22]. 二是探测电子信息：通过红外吸收或反射谱，可研究压力下的金属-绝缘体转变. 当材料金属化时，低频红外反射率急剧升高. 在超导体系中，超导能隙的打开也会在红外光谱中留下可观测的特征[20]. 因此，红外光谱在高压研究中兼具“振动探针”和“电子探针”的双重角色. 拉曼光谱在高压下会受到荧光干扰；红外光谱受金刚石吸收限制，在远红外区域的信息有限. 这两种表征方式可以互为补充，均不能直接给出晶体结构，需要与衍射表征相结合[18,21].

在2,4,6-三苯基吡喃鎓四氯高铁酸盐(Py-$FeCl_4$)的压致变色行为研究中，观察到在0~9 GPa压力范围内，Py-$FeCl_4$呈现可逆的多色转变(黄→橙→红→褐红→黑)，减压后完全恢复原始状态. 如图7所示，粉末X射线衍射(PXRD)图样表明，样品在0~9 GPa范围内无结构相变，仅发生晶胞体积收缩和晶

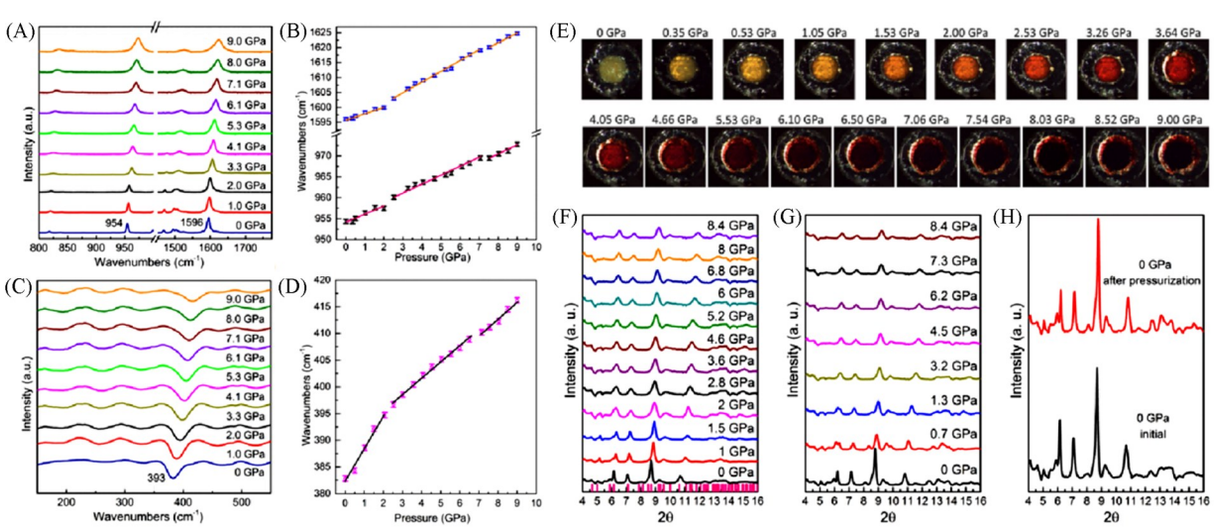


Fig. 7 Various characterizations of Py-$FeCl_4$[21]

(A) Comparison of Raman spectra; (B) analysis of observed characteristic peak shifts; (C) far-IR spectra; (D) analysis of observed characteristic peak during compression cycle from 0 to 9 GPa; (E) compression cycle of 2,4,6-triphenylpyrylium tetrachloroferrate from 0 to 9 GPa pressure range. (F—H) XRD patterns of pyrylium $FeCl_4$: (F) during the compression cycle; vertical bars indicate peak positions of previously reported orthorhombic crystal structure of pyrylium $FeCl_4$; (G) during the decompression step and (H) comparison of XRD spectra before and after the compression-decompression cycle from 0 to 9 GPa.

Copyright 2024, the authors.

格参数调整. 拉曼和红外表征中，在2.0~3.3 GPa范围附近均出现特征峰位置的突变，与颜色转变压力区间一致. 特征峰的不连续位移表明，高压下$FeCl_4^-$与吡喃鎓阳离子间的距离缩短，触发电子转移，导致分子振动模式改变[21]. 这一案例表明，在衍射技术无法分辨的结构演化区间，振动光谱可以率先捕捉到局域化学环境的改变. 这说明压力诱导的分子间相互作用增强和电荷转移先于长程结构相变发生. 换言之，拉曼和红外光谱对键合环境的敏感度高于衍射对晶格周期性的敏感度，两者联合使用可在长程结构不变时识别局域化学环境的变化，从而揭示压致响应中的多步演化路径.

1.4 电子结构与光学响应: 原位SHG、荧光光谱及紫外-可见吸收光谱

上一节所述的拉曼和红外光谱主要敏感于晶格振动(声子)的演化，反映的是原子尺度的力常数变化；而压力同样会显著改变材料的电子能带结构、缺陷态密度及空间反演对称性. 对此，二次谐波、荧光和紫外-可见吸收光谱提供了从电子层面原位追踪压致响应的有效手段.

SHG是一种非线性光学效应，指材料能将入射激光的基频(ω)转换为倍频(2ω)的现象，仅出现在非中心对称结构中. SHG信号对对称性破缺极其灵敏，判断未知高压相时可以通过SHG判断结构是否中心对称. 当压力诱导相变使晶体结构从非中心对称变为中心对称时，SHG信号会突然消失；反之，若出现随压力增加SHG信号从无到有，则表明高压相是非中心对称的[23~25]. 例如，NH_4Cl在1 GPa压力下发生动态无序-有序相变(见图8)，SHG信号从“关闭”转为“开启”[24]. 可以通过压力诱导的动态无序-有序相变机制设计SHG开关.

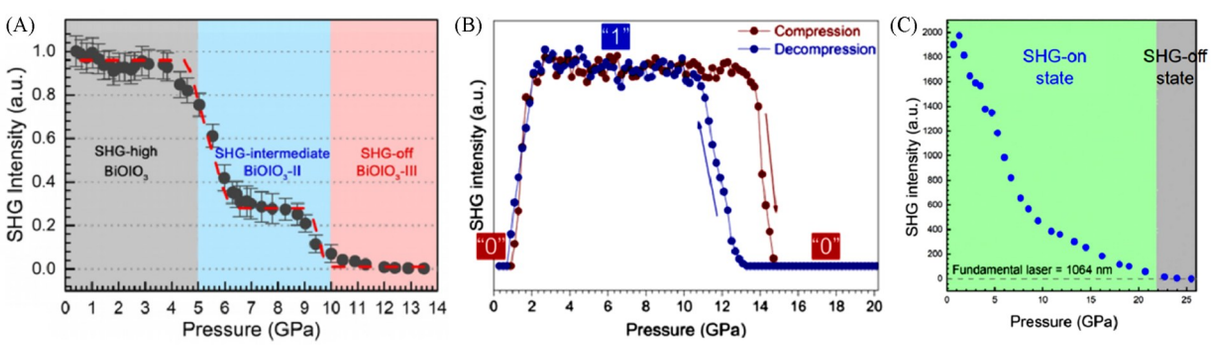


Fig. 8 SHG signal reflecting changes in crystal symmetry

(A) SHG intensity of $BiOIO_3$ powders as a function of pressure[23]. (B) Pressure dependence of the SHG intensity of powder NH_4Cl during compression and decompression[24]. (C) Pressure dependence of the SHG intensity of $CsMoO_3(IO_3)$[25].

(A) Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH; (B) Copyright 2024, American Chemical Society; (C) Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry and the Chinese Chemical Society.

值得注意的是，在同样具有SHG信号时，SHG强度的阶梯式转变也可以反映出高压相的转变[23]. 这是因为SHG强度$I_2\omega$正比于二阶非线性极化率$\chi^{(2)}$的平方($I_2\omega \propto |\chi^{(2)}|^2$)，而$\chi^{(2)}$作为三阶张量，对晶体中原子位移、键角变化及分子构象重组极为敏感. 在压力诱导的等结构相变(即空间群不变，但原子位置或键合状态发生改变)或有序-有序相变中，尽管宏观对称性未发生改变，局域范围内原子配位环境或分子构象的细微调整即可引起$\chi^{(2)}$张量矩阵元的变化，从而表现为SHG强度的阶梯式跃变或斜率改变. 因此，SHG强度的压力依赖性不仅可用于判定对称性破缺，还能为探测压力诱导的等结构相变、分子取向重组及电荷转移等隐蔽的结构演化提供独特的原位光学探针.

荧光光谱对局域电子态、缺陷和杂质极为敏感. 压力可以调控发光中心的能级位置和发光效率，甚至诱导压力诱导发光(如压致变色)[26~28]. 在一项对辉石的研究中，通过压力驱动Cr^{3+}激活了辉石$LiScSi_2O_6$和$LiScGe_2O_6$，通过调控压致相变实了现宽带至窄线发射的动态可逆切换[29]. 原位荧光测量可用于探测高压下晶体场分裂、缺陷演化以及相变引起的局域环境突变[26].

紫外-可见吸收光谱基于分子对紫外和可见光的吸收，对应电子从低能态到高能态的跃迁. 通过测量不同波长下的吸光度，可分析材料的带隙、激子特征和电子结构随压力的变化. 透过DAC金刚石窗口采集样品的吸收边，可以确定带隙随压力的移动速率以及压致金属化(吸收边趋近零能量)的临界压

力．紫外-可见吸收光谱作为压力调控过程中的光学响应，可以与XRD的结构表征结合，可揭示构效关系．

在对AgSePh的研究中[30]，紫外-可见吸收光谱主要用于追踪AgSePh晶体在高压下的电子能带结构变化．如图9所示，在该研究中，通过原位高压紫外-可见吸收光谱，观察到AgSePh的吸收边在压力作用下呈现先蓝移后红移的非单调变化．在常压~3.0 GPa，吸收边轻微蓝移，与自由激子(FE)发射的蓝移趋势一致，反映出量子限域效应的增强；在3.0 GPa以上，吸收边显著红移，对应结构相变导致的电子态重构．加压过程中带隙呈现出先增大后减小的趋势．3.0 GPa时吸收行为的显著变化与XRD观察到的2.0 GPa下的结构相变(空间群从$P2_1/c$→Cc)相对应，表明晶格畸变对电子能带的直接调控．紫外-可见吸收光谱不仅量化了带隙的压力响应，还为结构相变、激子态转变及晶格-电子态耦合机制提供了直接证据，是揭示AgSePh光物理性质调控规律的核心手段之一．

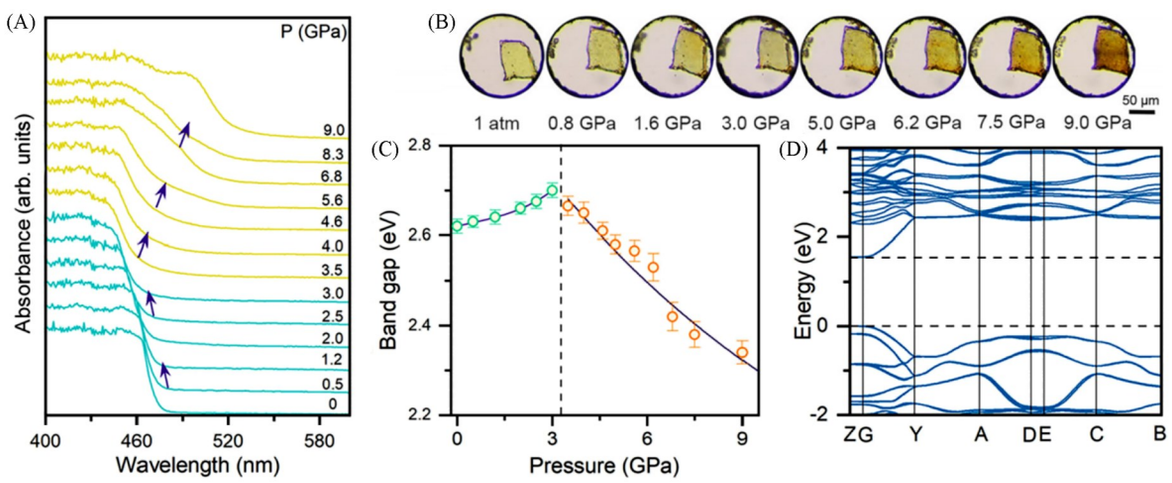


Fig. 9　High-pressure tuning of the band gap for AgSePh crystals[30]

(A) Absorption spectra for AgSePh as a function of pressure. Purple arrows indicate the evolution of the absorption edge upon compression. (B) Optical micrographs of AgSePh single crystal under different pressures. (C) Pressure-dependent band gap of AgSePh. The error bars were obtained from the Tauc plot of the absorption spectra. (D) The electronic band structure for AgSePh with $P2_1/c$ space group.

Copyright 2025, the authors.

综上所述，SHG、荧光光谱与紫外-可见吸收光谱分别从对称性、缺陷态和能带结构3个层面揭示了高压下电子结构的演化，三者相互补充，与振动光谱和衍射技术共同构成了从晶格到电子态的多维度原位表征．

1.5　新兴技术的发展

除了前面几节介绍的主流技术，在地学中，高压布里渊散射在弹性性质测量中具有补充价值．该技术探测声学声子的非弹性散射[31]，通过测量散射光频移(0.1~1.0 cm^{-1})获得声波速度和弹性常数．在相变研究中，它可捕捉弹性软化先兆，例如斯石英在向更高压结构转变前，剪切弹性常数出现异常下降，这一信息无法由衍射或拉曼表征单独提供．近些年还出现了一些新的探测思路．这里主要介绍两个方向：超快时间分辨技术和机器学习辅助数据分析．

常规的高压原位测量只能记录加压前后的状态，时间分辨率通常是秒或毫秒级．但许多相变过程发生得很快，比如冲击压缩或激光诱导的相变，需要在皮秒甚至飞秒尺度上才能看清楚．时间分辨动力学技术可以解决这个问题．它的基本原理是通过泵浦-探测原理实现飞秒至纳秒尺度的动态过程观测．其核心是利用超短激光脉冲激发样品(泵浦光)，并通过延迟时间控制系统记录探测光与激发态相互作用的瞬态信号，从而揭示电子跃迁、晶格振动、激子弛豫等超快过程[图10(A)和(B)][32]．在高压环境中，该技术与DAC结合，通过精确控制压力(最高可达600 GPa)和时间延迟(精度达飞秒级)，可实现对材料动态行为的原位表征．实验中，瞬态吸收(TA)光谱通过测量泵浦前后的吸光度变化反映载流

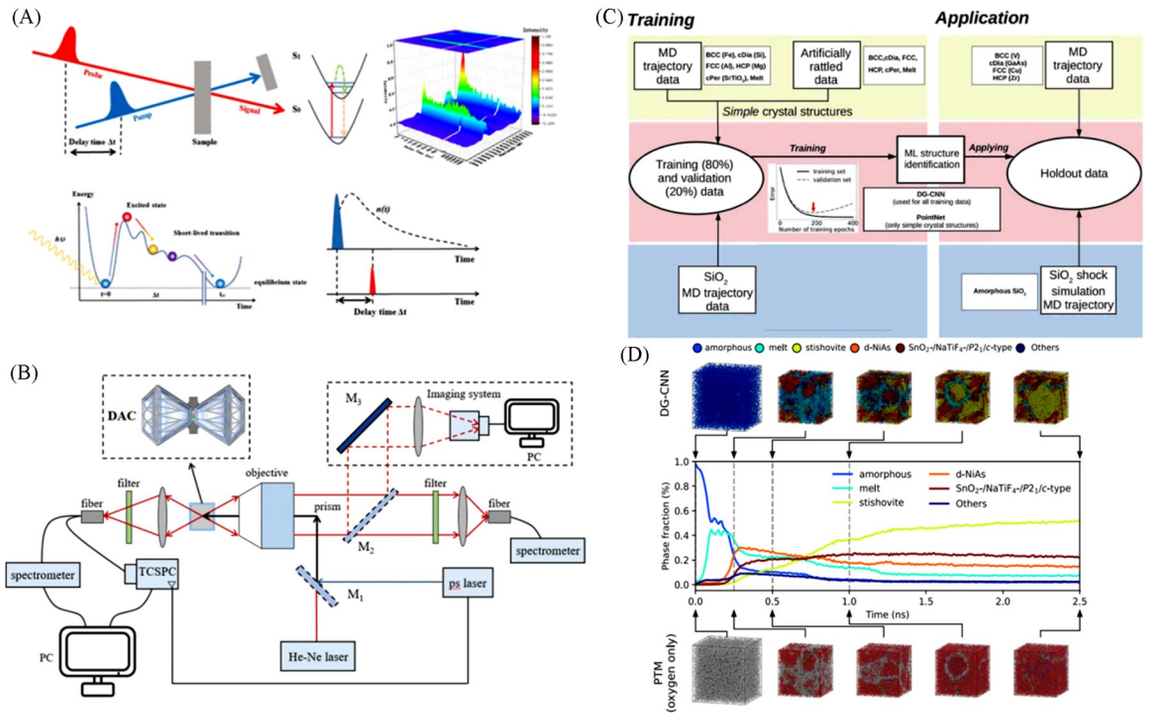


Fig. 10　Ultrafast time-resolved techniques and machine-learning-assisted data analysis

(A) Principle of pump-probe technique. (B) High pressure PL dynamics testing setup[32]. (C) An overview of the methodological procedure. Training and validation datasets are taken from molecular dynamics simulations and artificially perturbed structures (with extensive sampling for SiO_2). The trained DG-CNN/PointNet models are evaluated on a holdout set. (D) Shock compression of amorphous silica. Structural evolution in an initially amorphous SiO_2 sample which is subjected to shock loading. Phase fractions as a function of time show the phase fractions during this transformation. Representative snapshots show the classification of the oxygen sublattice of these structures by PTM(RMSD=0.2)[35].

(A, B) Copyright 2023, IOP Publishing Ltd.; (C, D) Copyright 2024, the authors.

子布居的动态变化，而光致发光(PL)动力学则通过荧光寿命分析揭示激发态衰减路径[33]. 传统静态高压技术难以捕捉结构转变中的瞬态中间态，而时间分辨动力学可直接观测相变过程中的晶格响应与电子态演化. 通过高压与时间分辨技术的结合，发现了如“声子瓶颈效应”等新现象[34]. 该技术已应用于二维材料、量子点、分子晶体等多体系，推动了多学科交叉研究.

高压原位实验产生的数据量很大. 比如一次连续升压的同步辐射XRD实验可能采集几百张衍射图. 一张一张分析费时费力，而且不同人分析的结果可能不一样. 因此，原子尺度模拟中晶体结构的高效识别对材料科学至关重要. 如图10(C)和(D)所示，以SiO_2的高压相变研究为例，研究人员训练了两种三维卷积神经网络(PointNet和动态图卷积神经网络)，让计算机从原子模拟数据中自动识别晶体结构[35]. 这个工具不仅能区分石英、柯石英等不同晶相，还能识别非晶态. 进一步分析发现，非晶路径在动力学上比晶态直接相变更容易发生，这解释了为什么石英到柯石英的相变在实验中有时观察不到[35,36]. 该方法为复杂材料的结构识别提供了高效工具，尤其适用于高压相变等动态过程分析，推动原子模拟数据的自动化解析.

超快光谱技术为我们提供了观测高压动态过程的时间窗口，而机器学习工具则为我们提供了从海量数据中提取物理规律的智能手段. 两者的结合代表高压探测技术正从静态走向动态、从人工分析走向智能识别的未来趋势，为发现新物态、理解新机理开辟了广阔空间.

2　压致相变的主要类型及原位探测技术应用

2.1　位移型相变

位移型相变是材料中因原子/离子有序位移引发晶体结构转变的重要物理过程，广泛存在于铁电

体、超导材料等功能体系中. 高压原位表征技术通过在极端压力条件下实时监测材料的结构与物理性质演变，为揭示相变机制提供了关键实验依据. 相变前后，晶体对称性通常按群-子群关系降低，相变本身多为二阶或弱一阶. 这类相变的驱动力常来自晶格软模的软化、氧八面体的倾斜和Jahn-Teller畸变[37]. 压力作为连续可调的参量，可以平滑地改变原子间力常数，从而驱动位移型相变并调控相变温度.

高压原位表征技术是揭示材料在极端条件下结构与性能关联的关键手段. 以$SrTiO_3$的压致位移型相变研究为例[38]，同步辐射X射线衍射、拉曼光谱与分子轨道计算的联用，为理解位移型相变的原子机制提供了多维度证据[39].

同步辐射XRD凭借高穿透性和高分辨率，可实时追踪晶体结构随压力的演变. 如图11所示，在$SrTiO_3$中，当压力升至9 GPa时，立方相(*Pm*-3*m*)的衍射峰展宽并分裂，晶格常数*c*/*a*比值从1.0000降至0.9991，表明发生立方→四方(*I*4/*mcm*)的相变. 通过Rietveld精修发现，O原子位置参数*x*从0.25(立方相)持续减小至0.2205(26 GPa，*I*4/*mcm*相)，揭示TiO_6八面体绕*z*轴旋转的位移特征. 当压力进一步增至30 GPa时，*I*4/*mcm*模型的拟合优度(R_F=1.795，*s*=0.707)显著低于新四方相*P*4/*mbm*(R_F=1.523，*s*=0.601)，且Ti分裂为Ti_A和Ti_B，O2分裂为$O2_A$和$O2_B$，证实原子位移导致的对称性破缺. 这种通过晶格参数、原子坐标和相结构的连续追踪，直接验证了位移型相变中原子“协同位移”而非“重构”的本质.

拉曼光谱对晶格振动模式的敏感性能有效捕捉相变前后的对称性变化. 在$SrTiO_3$的立方相(<9 GPa)中，由于*Pm*-3*m*对称性下光学模均为拉曼非活性，仅观察到宽化的二阶拉曼峰. 当压力达到9 GPa时，尖锐的一阶拉曼峰突然出现，对应四方相(*I*4/*mcm*)的对称性破缺激活了新的振动模式，其压力导数反映了晶格刚度的变化. 30 GPa时，B_3、C_1等峰消失并出现新峰，与*I*4/*mcm*→*P*4/*mbm*的相变一致，表明原子位移导致振动模式的“消失”与“重组”. 拉曼光谱的峰位移动、强度变化与峰形演化为位移型相变的临界点和晶格动力学机制提供了动态证据.

结合原位实验的分子轨道计算可从电子层面揭示位移型相变的驱动机制. $SrTiO_3$的Mulliken电荷分析显示：立方相中Ti电荷随压力增加，Sr电荷减少，表明*d*-*p*-*π*杂化减弱，Ti—O键离子性增强；而在四方相(>9 GPa)中，Ti电荷下降，Sr电荷上升，对应TiO_6八面体旋转导致的轨道重叠变化. 这种电荷的连续调整与原子位移高度同步，证实电子结构变化是位移型相变的内在驱动力.

$SrTiO_3$的研究表明，高压原位表征的联用在压致相变的研究中十分重要. XRD提供晶体结构的宏观变化，拉曼光谱捕捉晶格振动的微观响应，分子轨道计算则架起原子位移与电子行为的桥梁. 这种多维度表征策略为其它位移型相变材料(如铁电体、高温超导体)的高压研究提供了参考，推动了极端条件下材料结构-性能关联的深入理解. 类似的行为也在其它钙钛矿及Jahn-Teller[37]体系中观察到，表明位移型相变在高压下具有跨材料的统一性.

2.2 重构型相变

重构型相变是一种晶体结构发生根本性重组的相变过程，其核心特征是原子间的化学键断裂并重新形成，导致晶体的配位环境、键合方式和结构拓扑发生显著改变. 这种相变通常需要克服较高的能量势垒(动力学障碍)，因此常伴随宽压力/温度范围的相共存和体积不连续变化等一级相变特征[4]. 本节以石墨→六方金刚石的相变为背景，重点介绍$Co_3P_2O_8$的重构型相变.

高压原位表征技术是探索物质相变机制的重要手段. 以石墨在室温高压下的相变为例，研究者通过多种加压装置，结合同步辐射X射线衍射技术，实现了对相变过程的精准观测，揭示了重构型相变中化学键断裂-重组的微观机制. 这种多技术联用策略为高压下材料相变的精准表征提供了通用方法，尤其适用于研究具有复杂结构转变的功能材料[40].

以$Co_3P_2O_8$压致重构型相变为例[4]，同步辐射XRD与密度泛函理论计算的结合，清晰展现了从低温相(LP)到高压相(HP)的结构转变过程.

如图1所示，原位XRD实验通过DAC装置，在0.3~20.6 GPa压力范围内捕捉到相变起始于

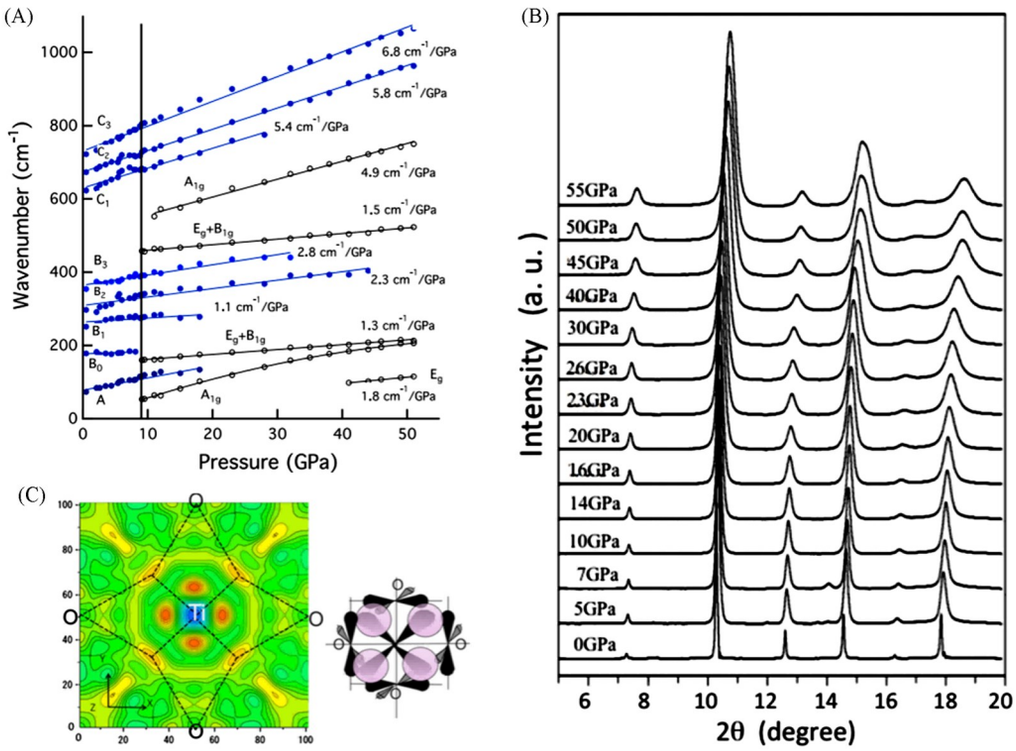


Fig. 11　Investigation of displacive phase transitions using high-pressure characterization techniques and DFT calculations[39]

(A) Pressure dependencies of the $SrTiO_3$ crystal Raman bands. (B) X-ray diffraction patterns of $SrTiO_3$. (C) The D-F maps on the (001) plane of the TiO_6 octahedron in the cubic phase at ambient conditions shows the *d*-*p*-π hybridization between t_{2g} electron of Ti(3*d*) and *px* electron of O(2*p*). The octahedron has the *m*3*m* site symmetry. Dotted lines show the *d*-*p*-π hybridization. The right figure presents a schematic drawing of t_{2g} orbit of Ti and *p* orbit of O. The circles indicates the *d*-*p*-π hybridization.
Copyright 2018, IOP Publishing Ltd.

2.9 GPa，低温相与高压相共存至10.3 GPa，最终在10.5 GPa完成转变．Rietveld精修表明，低温相为单斜$P2_1/c$结构，Co原子以CoO_6八面体和CoO_5三角双锥形式存在；高压相则转变为缺陷橄榄石型结构（空间群仍为$P2_1/c$），所有Co原子均为六配位CoO_6八面体，晶胞体积发生6.5%的不连续收缩．

DFT计算进一步从热力学和力学角度验证了相变机制．焓变曲线显示，2.1 GPa时高压相热力学稳定性超过低温相，与实验相变压力一致；弹性常数计算表明，高压相体弹模量（92 GPa）显著高于低温相（75 GPa），证实结构致密化趋势．声子色散计算则排除了动力学不稳定性，支持新相的结构合理性．

在该研究中，XRD提供了相变压力、相共存区间及晶体结构参数的直接实验证据，而DFT计算则从原子层面揭示了Co配位环境变化（五配位→六配位）、键合重构及热力学驱动力．XRD提供了体积突变、体弹模量变化等宏观热力学信息，DFT计算则预测了拉曼和红外活性振动模式的频率，为后续光谱实验验证相变机理提供了依据．这种实验与理论结合的策略，使得即便空间群不改变，依然能够明确判定重构型相变的发生——单凭XRD的对称性分析不足以判断原子是否发生了重排，必须配合体积突变、配位数变化、DFT等多种证据共同指认该相变属于一级重构型相变．

2.3　压致非晶化

压致非晶化（Pressure-induced amorphization，PIA）是指晶体在压力作用下长程有序结构被破坏、转变为非晶态的一类相变．与通常需要过冷液体的玻璃化转变不同，PIA可以在远低于熔点的温度下发生，为研究无序态的形成机制提供了独特的实验窗口．1984年，Mishima等首次在冰I_h中发现了这一现象[41]，Mishima等将冰I_h在77 K下加压至约1 GPa，发现晶体衍射峰消失，取而代之的是宽弥散的非晶

晕，由此得到了高密度非晶冰(High-Density Amorphous ice，HDA)．此后PIA相继在Si、SiO_2、纤维素、蛋白质等众多材料中被观察到[42]，而冰始终作为该领域的模型体系，持续推动着对非晶化机理和亚稳态物质行为的理解．

原位表征技术是揭示冰压致非晶化机理的关键手段．原位X射线衍射是判断PIA发生与否最直接的证据．在Mishima的奠基工作中[41]，正是通过XRD观测到冰I_h的Bragg峰消失和宽弥散非晶晕的出现，才确认了非晶相的形成．随着同步辐射光源的发展，原位XRD的时间分辨率和数据质量显著提高[42]，研究者不仅能够观测到非晶化的起始和完成压力，还能通过全散射数据计算PDF，提取HDA中氧原子的近邻距离和配位数变化，从而在短程有序层面刻画非晶结构．

如图12所示，中子散射显示，冰I_h在1.1 GPa、77 K下发生体积骤降($\Delta V\approx26\%$)，衍射峰被非晶晕取代，对应HDA的形成；拉曼光谱中O—H伸缩振动峰从3220 cm^{-1}(冰I_h)红移至3150 cm^{-1}(HDA)，表明氢键网络重构．

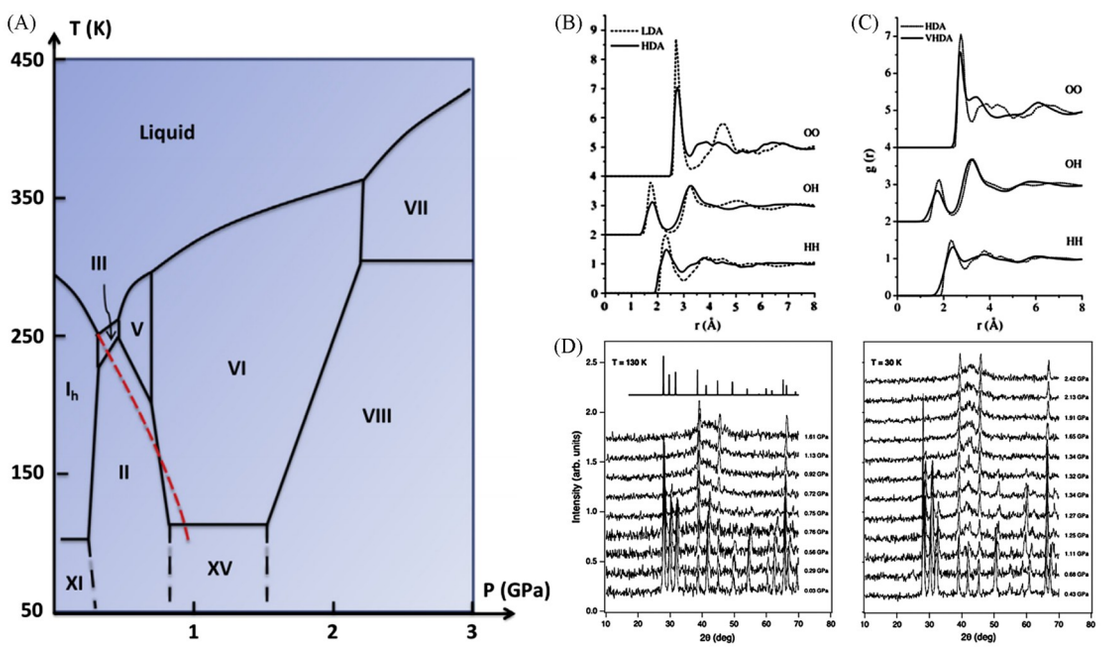


Fig. 12　Investigation of pressure-induced amorphization of ice[42]

(A) Phase diagram showing the stable phases of the ice-water system. The dashed line represents the metastable extension of the melting line of the polymorph I_h. (B, C) Intermolecular partial radial distribution functions of HDA and LDA at 80 K(B) and of VHDA and HDA at 80 K(C). (D) Neutron diffraction patterns showing the gradual transformation from I_h to HDA with increasing pressure at T=130 K and T=30 K.

Copyright 2013, Elsevier Ltd.

非晶冰具有非晶多晶型．HDA在减压或升温过程中转变为低密度非晶冰LDA，EXAFS分析显示O-O配位数从4(LDA)增至5.8(超高密度非晶冰VHDA)，支持“间隙水分子”模型．

时间分辨X射线散射捕捉到冰I_h非晶化从晶格畸变(10~100 ms)，到长程有序崩溃(1~10 s)的两步过程．

高压原位表征技术的联用已成为揭示压致非晶化机制的核心手段．通过散射、光谱、电学等多模态数据的互补，研究者不仅明确了H_2O、SiO_2等经典体系的非晶化路径，还拓展了半导体、生物材料[42]等复杂系统的研究边界．未来需突破时空分辨率限制，结合多场调控与理论模拟，推动PIA从现象观测向定量预测的跨越，为新型非晶材料的设计(如高密度储能材料、超导非晶合金)提供实验基础．

2.4　等结构相变与有序-无序相变

除了位移型、重构型和压致非晶化这3类主要相变，结构相变和有序-无序相变无法完全归入上述框架，但同样在高压研究中占有重要地位．

等结构相变是指物质在相变过程中，晶体结构的空间群和对称性保持不变，仅发生晶格参数(如晶格常数、体积)的连续或不连续变化，而无晶体结构类型的改变．这种相变的核心特征是结构对称性未被破坏，相变前后的物相具有相同的晶体结构类型(如均为面心立方、体心立方等)[43].

金属铈的γ-α相变是等结构相变的典型例子．如图13所示，铈在常压下为面心立方(fcc)结构(γ相)，当压力升至约0.8 GPa时，它转变为另一个fcc相(α相)，体积塌缩约17%，但空间群和原子占位没有发生变化．Moore等[43]利用原位高压XRD对单晶和多晶铈进行了系统研究，确认了相变前后晶体取向保持不变，仅是晶胞单纯缩小，γ-Ce和α-Ce均为fcc结构，衍射峰位置(如[200]和[311])仅随晶格常数变化而移动，无新峰出现或峰消失，从而排除了对称性变化的可能性．高压超声测量表明，相变过程中压缩模软化而剪切模硬化，符合对称性保留特征．临界温度(480 K)以上，*P*-*V*曲线连续变化，无两相共存，表明γ和α相在热力学上为同一相的不同状态．原位高压XRD在此研究中的关键价值在于在相变发生的压力条件下实时追踪了原子构型与电子态的协同演化，而非仅在卸压后对比终态结构．这种原位追踪能力使得研究者能够识别出等结构相变中隐含的中间态特征，而非依赖终态推测相变路径．

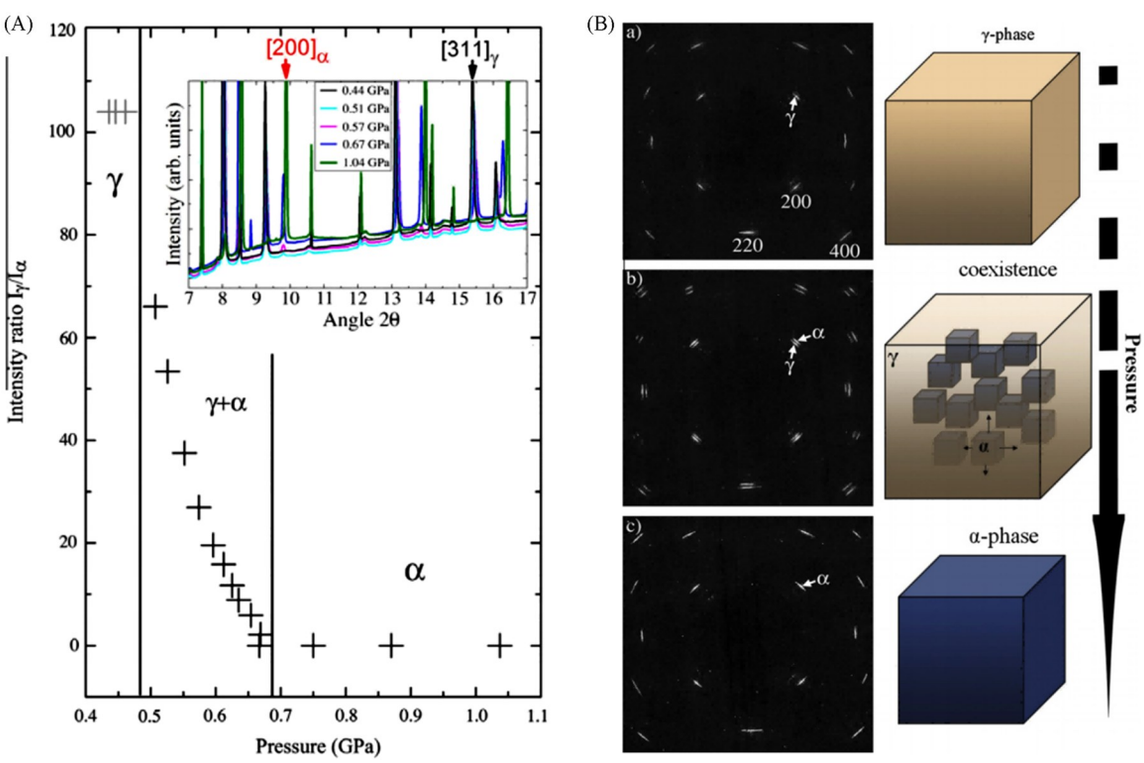


Fig. 13　Isostructural phase transition of cerium[43]

(A) A plot of the intensity ratio between the $[311]_\gamma$ and $[200]_\alpha$ reflections as a function of pressure, recorded during decompression of polycrystalline Ce metal. (B) Synchrotron radiation X-ray diffraction patterns acquired along the [001] direction of single crystalline Ce metal at 318 K. Three different pressures are shown on the left: (a) 0.32 GPa (γ-Ce), 0.61 GPa(α- and γ-Ce) and 1.19 GPa(α-Ce).

Copyright 2011, Elsevier Ltd. .

有序-无序相变是指在温度/压力作用下，物质的晶体结构因分子或离子的动态无序状态转变为静态有序状态而发生的相变[44]．这种相变的核心特征是分子动力学的突然冻结，即原本在晶体中自由旋转、振动或占据多重等效位点的分子(如有机阳离子)在压力诱导下被“锁定”到特定的有序排列，导致晶体对称性变化或结构重构[45].

在常压下，晶体中的某些分子(如有机阳离子)可能因热运动或空间位阻呈现动态无序，例如通过旋转、摆动或占据多个等效晶格位点(如$IMMH_yPbBr_4$中MH_y^+阳离子的三重位点无序)．加压通过压缩晶

格空间、增强分子间相互作用(如氢键),迫使这些分子的运动受限,最终取向冻结为单一有序构型,表现为拉曼光谱中振动峰的显著窄化. 相变过程中热力学参数(如体积、熵)发生不连续变化,如图14所示,$IMMH_yPbBr_4$的拉曼峰在1.25~1.53 GPa压力范围内出现振动峰位突变和峰宽骤减的现象. 与此同时,压力下的荧光光谱也在相同压力区间出现信号的突变[45]. 这说明在压力作用下,有机阳离子的三重位点无序逐渐受限,发生有序-无序相变,符合一级相变的特征. 压制有序无序相变的结构重构主要源于分子有序化而非原子的协同位移,例如氢键网络的强化和有机层的挤压,而非无机骨架的大规模畸变. 这种相变机制在低维钙钛矿中具有代表性,压力通过调控有机阳离子的动力学行为,实现对材料结构和光电性能的精准调控.

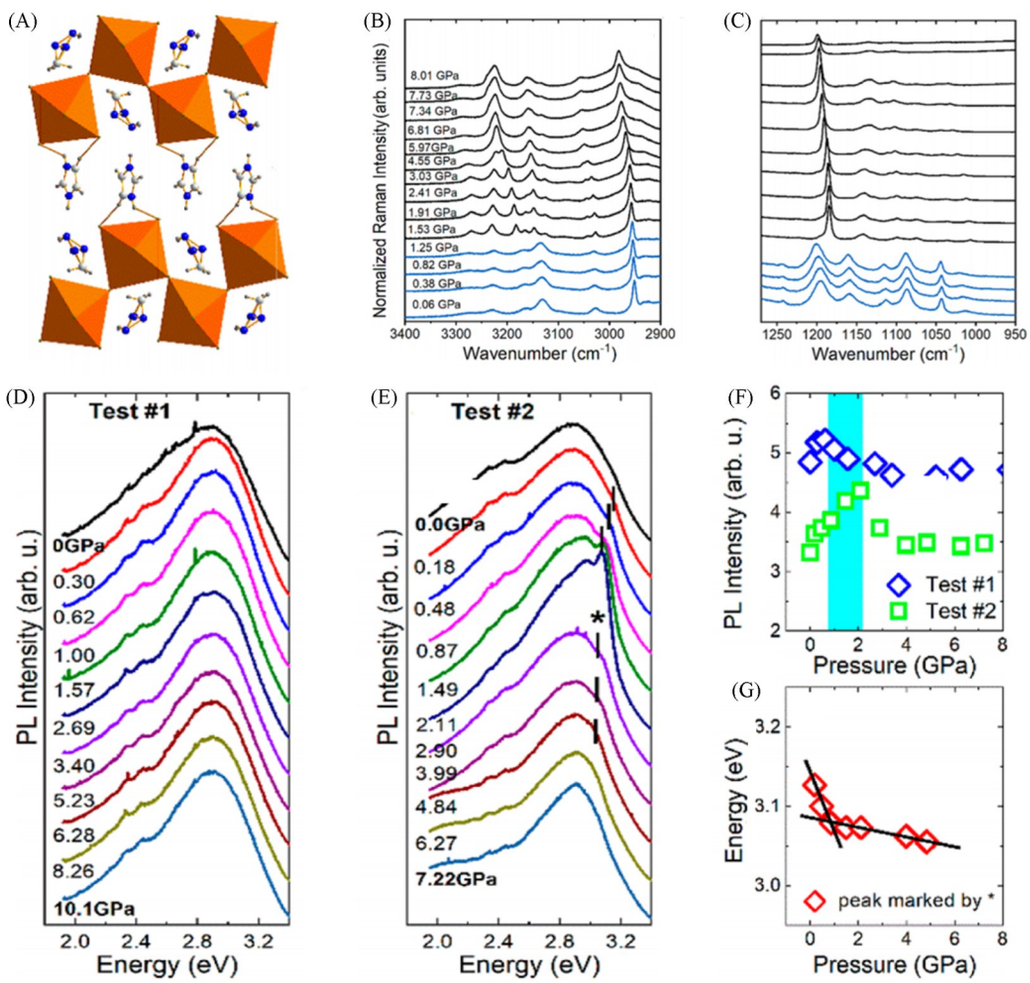


Fig. 14 Order-disorder phase transition of $IMMH_yPbBr_4$[45]

(A) Crystal structure of $IMMH_yPbBr_4$ at 295 K showing corrugated octahedral layers, ordered IM^+ cations located at interlayer space, and 3-fold disordered MH_y^+ cation located at intralayer sites. (B, C) Raman spectra of $IMMH_yPbBr_4$ for compression run in the 3400—2900 cm^{-1}(B) and 1270—950 cm^{-1}(C) wavenumber range. (D—G) Pressure dependence of PL intensity(D—F) and energy(G) for $IMMH_yPbBr_4$.

Copyright 2024, The Authors.

等结构相变和有序-无序转变拓宽了高压相变研究的视野. 前者提醒我们,相变未必伴随着对称性变化,必须结合体积、电子态等多维证据才能确认;后者则展示了压力在调控原子尺度无序度方面的独特能力. 这些类型与前3类相变共同构成了高压下结构演化的丰富图景.

3 总结与展望

本文综合评述了高压固体化学中结构相变的原位探测技术,并以此为基础,分类介绍了位移型相

变、重构型相变、压致非晶化以及等结构相变和有序-无序相变等几类典型压力诱导结构演化的研究进展. 表1汇总了本文所涉及的主要原位高压表征技术，从探测信息类型、空间尺度、实验条件及优缺点等方面进行了系统对比.

Table 1 Summary of *in-situ* high-pressure characterization techniques

Technique	Probe	Length scale	Sample requirement	Ref.
XRD	Lattice parameters, space group, phase transition pathway	Long-range	Crystalline(powder/single crystal)	[1]
Neutron diffraction	Light atom positions, magnetic structure, lattice dynamics	Long-range	Crystalline(large volume required)	[8]
XANES	Valence state, spin state, orbital occupancy, symmetry	Electronic+local structure	Crystalline/amorphous	[12]
EXAFS	Bond lengths, coordination numbers, disorder (Debye-Waller factor)	Local atomic configuration	Crystalline/amorphous	[13]
PDF	Atomic pair distances, bond lengths, coordination numbers, disorder	Short-to-medium range	Crystalline/amorphous/liquid	[15]
Raman spectroscopy	Vibrational modes, symmetry, phase precursors (soft modes)	Lattice vibration	Crystalline/amorphous/liquid	[17]
IR spectroscopy	Polar bond vibration, hydrogen bonds, MIT	Lattice vibration+electronic	Crystalline/amorphous/liquid	[21]
SHG	Inversion symmetry, isostructural transitions, molecular orientation	Symmetry+electronic	Non-centrosymmetric crystals	[23]
Photoluminescence	Defect states, exciton behavior, local electronic states	Electronic	Crystalline/amorphous	[27]
UV-Vis absorption	Band gap, exciton features, metallization	Electronic	Crystalline/amorphous/liquid	[30]

从技术层面看，以同步辐射XRD、XAFS、拉曼光谱、红外光谱等为代表的原位表征方法已经成熟，形成了从长程有序到局域结构、从原子振动到电子响应的多层次探测体系. 这些技术的共同特点是能够在DAC等高压装置内部，实时原位追踪材料在压力下的结构变化，而不再依赖“加压-卸压后表征”的间接推论. 随着表征方法的多样化，多技术联用正在成为趋势，如XRD与拉曼光谱联用可以同时获得晶体结构和化学键信息，弥补单一技术的盲区. 与此同时，超快时间分辨技术和机器学习辅助数据分析等新兴方法也开始进入高压研究领域，前者将时间分辨率推进到皮秒乃至飞秒量级，使捕捉相变过程中的瞬态中间态成为可能；后者则为海量高压数据的自动处理与结构识别提供了新思路.

在相变机理方面，不同相变类型展现出各自的特征. 位移型相变以原子微小位移和软模软化为核心，压力可以增强或抑制氧八面体倾斜和Jahn-Teller畸变；重构型相变涉及化学键的断裂和重排，伴随体积突变和滞后；压致非晶化以冰为代表，揭示了晶体在远低于熔点的温度下通过力学失稳转变为非晶态的多晶型行为；等结构相变和有序-无序相变则展示了对称性不变或无序度变化条件下的结构演化，进一步丰富了高压相变的图景.

当前尽管取得了一系列重要进展，但原位探测仍面临若干瓶颈. 一是时间分辨率问题. 大多数高压实验仍停留在“升压-采集”的准静态模式，对发生在微秒以下时间尺度的相变过程难以有效捕捉. 动态金刚石压砧(dDAC)和自由电子激光的结合正在改善这一状况，但相关技术尚不普及，且样品环境更为苛刻. 近年来，dDAC与时间分辨光谱技术的结合已取得初步突破. 林传龙等[46]系统总结了dDAC快速加载技术在微秒至秒时间尺度上对高压相变动力学的研究进展，涵盖了时间分辨XRD、拉曼及光学探测等多种方法在快速压缩过程中的应用. 在时间分辨拉曼方面，Morgenroth等[47]利用dDAC结合时间分辨拉曼光谱，实现了对快速加压过程中结构演化的实时追踪. 这些工作表明，即便在非平衡压缩条件下，振动光谱仍能有效捕捉相变路径中的瞬态结构信息，为理解压力驱动的非平衡相变动力学提供了新的实验窗口. 二是数据解释的歧义性. 单一技术获得的信号往往有多种可能的物理解释，例如宽化的衍射峰可能源于纳米晶、缺陷或真正的非晶化，单纯依赖一种技术容易误判. 因此，多技术交叉

验证变得越来越重要.

展望未来，以下几个方向值得关注：(1)超快时间分辨技术的进一步发展与普及. 随着第四代同步辐射和X射线自由电子激光装置的开放使用，飞秒时间分辨的原位高压实验将不再是少数课题组的专利. 这有望直接观测相变过程中中间体的成核与生长，揭示原子运动的真实路径；(2)机器学习在高压数据分析中的深度应用. 从自动识别XRD图谱中的相变点，到训练高精度力场模拟数万原子体系的高压行为，数据驱动方法将大大提高从海量数据中提取物理规律的效率；(3)多技术联用平台的标准化建设. 理想的未来高压线站应能同时提供XRD、XAFS、拉曼、光学吸收等多种探测手段，用户只需一次升压即可获得互补的多维度数据；(4)高压装置与新兴显微技术的结合，例如原位高压透射电镜和四维扫描透射电子显微镜，有望直接观察单个纳米晶在压力下的结构演化.

总之，高压固体化学的原位探测已经从“看结果”走向“看过程”，从单一视角走向多技术融合. 虽然仍面临时间分辨、数据解释等瓶颈，但随着光源技术、计算方法和机器学习的发展，未来有望实现对压力诱导结构相变的实时、多尺度、高精度观测，进而推动高压合成和新材料发现. 对于相变材料的研究者而言，掌握这些原位技术并理解其适用范围，是设计和解释高压实验的关键. 希望本文的梳理能够为从事高压固体化学研究的同行提供一个实用的技术参考和机理分类框架.

参 考 文 献

[1] Shen G., Mao H., *Rep. Prog. Phys.*, **2017**, *80*(1), 016101
[2] Takahashi T., Mao H., Bassett W., *Science*, **1969**, *165*(3900), 1352—1353
[3] Taylor L., Mao H., *Science*, **1970**, *170*(3960), 850—851
[4] Turnbull R., Martin J., Liang A., Anichtchenko D., Popescu C., Rao K., Achary S., Munoz A., Panchal V., Errandonea D., *Dalton Trans.*, **2024**, *53*(34), 14278—14288
[5] Ma S., Baxter S., Park C., Chariton S., Santos A., Molaison J., Wilkinson A., *Chem. Mater.*, **2025**, *37*(4), 1657—1666
[6] Zhou J., Alonso J., Muonz A., Fernandez M., Goodenough J., *Phys. Rev. Lett.*, **2011**, *106*(5), 057201
[7] Shi N., Fan L., Xu Y., Yin W., Chen H., Yuan B., Zhou C., Chen J., *Small*, **2024**, *20*(50), 2312289
[8] Rejnhardt P., Gajda R., Woinska M., Parafiniuk J., Giester G., Miletich R., Wu Y., Porębа T., Mezouar M., Sutuła S., Góral T., Dera P., Woźniak K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(30), 26830—26843
[9] Ward M., Bull C., Funnell N., Warren M., Oswald I., *Int. J. Pharm.*, **2023**, *647*, 123514
[10] Chen J., Hu Q., Fang L., He D., Chen X., Xie L., Chen B., Li X., Ni X., Fan C., Liang A., *Rev. Sci. Instrum.*, **2018**, *89*(5), 053906
[11] Fei Y., Zhang L., Corgne A., Watson H., Ricolleau A., Meng Y., Prakapenka V., *Geophys. Res. Lett.*, **2007**, *34*(17), L17307
[12] Jacobsen M., Velisavljevic N., Dattelbaum D., Chellappa R., Park C., *J. Phys. Condens. Matter*, **2016**, *28*(15), 155401
[13] Li H., He H., Guo Z., Chen D., *J. Alloys Compd.*, **2025**, *1039*, 183360
[14] Grzanka E., Stel’makh S., Gierlotka S., Zhao Y., Palosz B., Palosz W., *J. Alloys Compd.*, **2004**, *382*(1/2), 133—137
[15] Hong X., Ehm L., Zhong Z., Ghose S., Duffy T., Weidner D., *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 21434
[16] Celeste A., Girdzis S., Cladek B., Deschene C., Wolf N., Chapman K., Karunadasa H., Tucker M., Mao W., Lin Y., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*, 7631
[17] Li C., Liu K., Jiang D., Jiang Z., Wen T., Yue B., Wang Y., *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*(30), 11923—11931
[18] Yao H., Yao H., Huang H., Zhang L., Cui R., Guo X., Cheng H., Li Y., Gao X., Zhao L., Sun B., *Nano Today*, **2021**, *37*, 101079
[19] Zheng Z., Liang B., Gao J., Ren J., Liu Z., Hou X., Sun J., Mei S., *Ceram. Int.*, **2023**, *49*(20), 32521—32527
[20] Yuan Y., Yinwei L., Guoyong F., Guangtao L., Cuiying P., Xin L., Haiyan Z., Ke Y., Lin W., *Nat. Sci. Rev.*, **2019**, *6*(6), 524—531
[21] Canasa P., King D., Cifligu P., Sanchez A., Chen S., Han H., Malik T., Billinghurst B., Zhao J., Park C., Rossman G., Pravica., Bhowmik P., Evlyukhin E., *Small Sci.*, **2024**, *4*(8), 2400106
[22] Zhang S. H., Li T., Zhang X. J., Chen Z. Q., *Chin. J. High Press. Phys.*, **2026**, *40*(2), 021101(张升瀚, 李婷, 张晓军, 陈志强. 高压物理学报, **2026**, *40*(2), 021101)
[23] Jiang D., Song H., Wen T., Jiang Z., Li C., Liu K., Yang W., Huang H., Wang Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(9), e202116656
[24] Jiang D., Jiang X., Zhang X., Li C., Liu K., Ma Y., Cheng H., Pei T., Wen T., Lin Z., Li F., Wang Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*(33), 23508—23516
[25] Jiang D., Li C., Wen T., Liu K., Ma Y., Chen E., Pei T.,Wang Y., *Mater. Chem. Front.*, **2024**, *8*(4), 1636
[26] Liang J., Ju C., Liu Z., Li H., Karina A., Eklund T., Zheng W., Winkel K., Cai W., Wagner M., Qiu Z., Weil T., Müllen K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(21), e202500923
[27] Ma Y., Wen T., Liu K., Jiang D., Zhao M., Lin C., Wang Y., *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*(20), 6588
[28] Zhao Y., Chen K., Li N., Ma S., Wang Y., Kong Q., Baudelet F., Wang X., Yang W., *Phys. Rev. Lett.*, **2020**, *125*(24), 245701

[29] Ma Y., Wen T., Liu K., Li C., Jiang D., Pei T., Lin C., Wang Y., *J. Mater. Chem. C*, **2024**, *12*(7), 2379
[30] Long Z., Li C., Jiang D., Niu G., Sui L., Yuan K., Wang Y., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*(1), 7058
[31] Polian A., *J. Raman Spectrosc.*, **2003**, *34*(8), 633—637
[32] Tu H., Pan L., Qi H., Zhang S., Li F., Sun C., Wang X., Cui T., *J. Phys. Condens. Matter*, **2023**, *35*(25), 253002
[33] Huang D., Wang H., Zhao W., Dai R., Wang Z., Zhang Z., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*(40), 22354—22359
[34] Wu Y., Yin X., Hasaien J., Ding X., Zhao J., *Chin. Phys. Lett.*, **2020**, *37*(4), 047801
[35] Erhard L., Utt D., Klomp A., Albe K., *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2024**, *32*(6), 065029
[36] Deng P., Hou R., Zhao Y. L., Zhu S. C., *Chin. J. High Press. Phys.*, **2026**, *40*(1), 010103(邓溥, 侯瑞, 赵英亮, 朱升财. 高压物理学报, **2026**, *40*(1), 010103)
[37] Goodenough J., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1998**, *28*(1), 1—27
[38] Ishidate T., Isonuma T., *Ferroelectrics*, **1992**, *137*(1), 45—52
[39] Yamanaka T., Ahart M., Mao H., Yan H., *J. Phys. Condens. Matter*, **2018**, *30*, 265401
[40] Yagi T., Utsumi W., *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*(10), 6031—6039
[41] Mishima O., Calvert L., Whalley E., *Nature*, **1984**, *310*(5976), 393—395
[42] Machon D., Meersman F., Wilding M., Wilson M., McMillan P., *Prog. Mater. Sci.*, **2014**, *61*(4), 216—282
[43] Moore K., Belhadi L., Decremps F., Farber D., Bradley J., Cccelli F., Gauthier M., Polian A., Aracne-Ruddle C., *Acta Mater.*, **2011**, *59*(16), 6007—6016
[44] Pei T., Tang Z., Jiang D., Li C., Ma Y., Chen E., Yue B., Wang Y., *J. Phys. Chem. C*, **2024**, *128*(37), 15718—15724
[45] Mączka M., Silva J., Gomes W., Vasconcelos D., Dybała F., Herman A., Kudrawiec R., Freire P., *J. Phys. Chem. C*, **2024**, *128*(21), 8698—8707
[46] Wang H., Zhao T. T., Li M., Li J. L., Peng S., Liu X. Q., Zhao B. H., Chen Y. L., Lin C. L., *Chin. J. High Press. Phys.*, **2024**, *38*(3), 030101(王毫, 赵婷婷, 李梅, 李俊龙, 彭赏, 刘旭强, 赵博浩, 陈彦龙, 林传龙. 高压物理学报, **2024**, *38*(3), 030101)
[47] Chen X. H., Zhang Y., Liu L., Ye S. J., Li S. R., Jing Q. M., Gao J. J., Wang H., Lin C. L., Li J., *J. Raman Spectrosc.*, **2024**, *55*(9), 989—997

(Ed.: H, K, M)