

# 立方聚合氮 (cg-N) 的高温高压合成<sup>\*</sup>

雷 力, 蒲梅芳, 冯雷豪, 戚 磊, 张雷雷

(四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

**摘要:** 以共价 N—N 单键结合的三维网状聚合氮 (cg-N) 是一种理想的高能量密度材料。在室温下将分子态氮加压至 135.6 GPa, 观测到了氮的一系列“固体分子态-固体分子态”转变 ( $\beta$ - $\delta$ - $\epsilon$ - $\zeta$ - $\eta$ ); 且在不引入任何激光吸收材料的情况下, 直接对红色的非晶  $\eta$  氮进行双面金刚石压砧激光加热, 在 133.9 GPa、2 000 K 的条件下成功地合成出透明 cg-N, 并测量得到 cg-N 在 134 GPa 附近拉曼 A 模频率对压力的变化率为  $1.56 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。

**关键词:** 聚合氮; 高能量密度材料 (HEDM); 高温高压; 拉曼散射; 激光加热金刚石压砧

**中图分类号:** O521.2; O522.2

**文献标识码:** A

氮叁键 ( $\text{N}\equiv\text{N}$ ) 是最稳定的双原子分子键, 其平均键能高达  $946 \text{ kJ/mol}$ , 超过氮双键 ( $\text{N}=\text{N}$ ) 平均键能  $419 \text{ kJ/mol}$  的 2 倍, 约为氮单键 ( $\text{N}-\text{N}$ ) 平均键能  $159 \text{ kJ/mol}$  的 6 倍。由于巨大的键能差, 以氮单键结合的晶体氮在转变为稳态的叁键分子氮  $\text{N}_2$  时将释放接近  $800 \text{ kJ/mol}$  的能量, 因此, 仅含有共价 N—N 单键的全氮化合物被认为是一种理想的高能量密度材料 (High Energy Density Material, HEDM)。另一方面, 由于常温常压下的氮气和氢气皆为经典的双原子分子, 且高压下两者具有相似的行为特性, 因此高压氮的理论实验研究一直是高压物理的重要课题之一。1985 年, 美国 Lawrence Livermore 国家实验室的 McMahan 和 Los Alamos 国家实验室的 Lesar<sup>[1]</sup> 预测, 氮分子中的氮叁键在高温高压下会发生解离, 转变为氮双键或氮单键, 分子 (态) 氮会转变为一种晶态的聚合氮 (Polymeric Nitrogen)。1992 年, 该实验室的 Mailhot 等<sup>[2]</sup> 进一步指出, 含能最高的稳定聚合氮应该具有空间群为  $I2_13$  的独特立方体偏转结构, 并将该化合物取名为 Cubic Gauche Nitrogen (cg-N)。次年, 同实验室的 Barbee<sup>[3]</sup> 计算了 cg-N 的高压声子谱, 得出了 cg-N 在高压下的拉曼振动频率。随后高压实验物理学家不断尝试, 试图在实验上找到这种以氮单键结合的高能量密度材料 cg-N<sup>[4-12]</sup>。

经过近 20 年的努力, 德国 Max Plank 研究所的 Eremets 等<sup>[10]</sup> 于 2004 年率先合成出了理论预测的 cg-N 材料。他们借助激光加热金刚石压砧 (Laser Heating Diamond Anvil Cell, LHDAC) 技术, 以硼片作为近红外激光的吸收材料, 在 110 GPa 条件下对高压氮进行激光加热, 产生 2 000 K 以上的高温, 成功制备首个 cg-N 样品。实验发现, 高波数  $2400 \text{ cm}^{-1}$  左右的氮分子振动模在激光加热后消失, 取而代之的是出现在低波数  $830 \text{ cm}^{-1}$  附近的 cg-N 晶格振动模。Eremets 等的拉曼测试结果与 Barbee<sup>[3]</sup> 的声子计算结果基本一致, 佐证了其对于聚合氮的预测。2007 年, 美国 Lawrence Livermore 国家实验室对高压氮直接进行激光加热, 在  $120\sim130 \text{ GPa}$ 、2 000 K 的条件下成功合成了透明的 cg-N<sup>[13]</sup>。同年, 英国爱丁堡大学的 Gregoryanz 等<sup>[14]</sup> 也在  $150 \text{ GPa}$ 、2 000 K 条件下制备了 cg-N。此外, 2014 年美国华盛顿州立大学的 Tomasino 等<sup>[15]</sup> 在  $150 \text{ GPa}$ 、3 000 K 下载获了另外一种聚合氮, 取名为 LP-N。

可以看出, 超高压 LHDAC 技术对聚合氮的研究起着至关重要的作用, 聚合氮的实验研究很大程度上依赖于极端条件光谱平台的能力。国际上能够有效开展聚合氮实验研究的机构并不多, 报道 cg-N

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2017-11-06; 修回日期: 2017-11-17

基金项目: 四川大学优秀青年学者自然科学基金 (2015SCU04A04); 国家自然科学基金 (11774247, 21301122)

作者简介: 雷 力 (1980—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事极端条件光散射谱学和高压物理化学研究。

E-mail: lei@scu.edu.cn

合成的实验室也很少,国内目前尚无相关实验研究的工作报道。聚合氮是极端条件物理和高能量密度物理的重要研究课题,目前仍有不少工作值得进一步开展,如聚合氮的温压稳定区边界的精确确定、氮键的高压解离行为、聚合氮的高压声子行为、新型聚合氮的探索、聚合氮的常压截获等等。本工作主要报道最近我们基于自行搭建的极端条件光谱平台合成的国内首个 cg-N 样品。

## 1 实验设计

超高压拉曼散射实验与双面 LHDAC 实验均在四川大学综合极端条件光谱平台上完成,实验配置如图 1 所示。超高压实验采用的 DAC 砧面直径为  $80\ \mu\text{m}$ 。将  $250\ \mu\text{m}$  厚的 Re 压砧封垫预压至  $40\ \mu\text{m}$  左右,在预压封垫中央激光切割 1 个直径约  $20\ \mu\text{m}$  的圆形样品腔。DAC 样品封装在液氮中进行,DAC 高压实验的压力标定采用金刚石一阶拉曼峰的边沿法<sup>[16-17]</sup>,并参考已报道分子氮拉曼频率  $\nu_1$  与压力的关系<sup>[4,7,9,18]</sup>。微区拉曼光谱采用 532 nm 激发光源 (RGB, Nova Pro 300 mW),光谱仪 (Andor SR-303i-B) 耦合 EMCCD (Andor DU970P-UVB),狭缝宽设为  $50\ \mu\text{m}$ ,选用  $1800\ \text{g}/\text{mm}$  全息光栅,分辨率为  $0.5\ \text{cm}^{-1}$ 。双面 LHDAC 实验采用 SPI-50W YAG 1064 nm 近红外激光进行加热,为了避免潜在化学反应的发生,LHDAC 实验未引入任何激光吸收材料作为加热体。1064 nm 激光沿着压砧加载的方向对样品直接加热;激光加热 (Laser Heating, LH) 光斑在  $5\sim 50\ \mu\text{m}$  范围内可调,激光加热时将激光光斑调整到被加热样品尺寸的大小;加热时间约为  $20\sim 30\ \text{min}$ 。温度测量采用普朗克黑体辐射法,通过收集激光加热发出的辐射光,利用普朗克黑体辐射关系拟合热辐射的  $600\sim 800\ \text{nm}$  波段信号,得出辐射场的温度。由于 LHDAC 存在较大的温度梯度与温度波动,测量的温度为近似值。

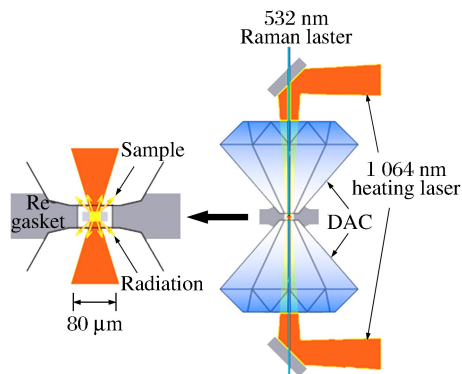


图1 高压拉曼与双面 LHDAC 实验示意图

Fig. 1 Scheme of high-pressure Raman and double-side LHDAC experiments

## 2 结果与讨论

氮的分子态-聚合态相转变存在较大的能量壁垒(约  $0.86\ \text{eV}$ )<sup>[11]</sup>,立方聚合氮 cg-N 合成至少需要  $110\ \text{GPa}$  和  $2000\ \text{K}$  以上的高温高压条件<sup>[10]</sup>。本工作首先在常温条件下压缩分子态氮至  $135.6\ \text{GPa}$ ,接着在最高压力下对高压氮进行激光加热,然后对激光加热后的样品进行拉曼光谱测量。图 2 给出了高温高压合成实验的压力-温度( $p$ - $T$ )路径。由于热效应导致高压样品结构弛豫,释放了部分内应力,激光加热后样品腔体的压力略有降低。第一次激光加热 ( $1000\ \text{K}$ ) 后,相同样品腔位置的压强为  $134.3\ \text{GPa}$ ;第二次激光加热 ( $2000\ \text{K}$ ) 后,样品腔压力进一步降低到  $133.9\ \text{GPa}$ 。

根据已报道氮的高温高压相图(见图 2)<sup>[19-20]</sup>,在室温下随着压力的增加,固态氮会经历一系列分子态-分子态相变: $\beta$ - $\delta$ - $\epsilon$ - $\zeta$ - $\eta$ 。微区激光拉曼光谱是研究极端条件下低  $Z$  物质(如氮、氢等)行为的有力手段。如图 3(a)所示,分子态氮的拉曼峰全部位于

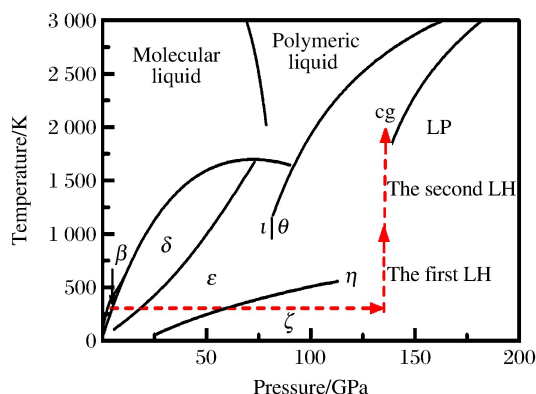


图2 氮的温度-压力相图以及 cg-N 的合成实验路径

Fig. 2  $p$ - $T$  diagram of nitrogen and the synthetic path for cg-N

2 300~2 500  $\text{cm}^{-1}$  区间。 $\beta$  相分子氮仅有一个拉曼振动模( $\nu_1$ ),它是由两个以氮叁键结合的氮原子伸缩振动而引起的。随着压力的增加, $\nu_1$  模朝高波数方向移动。值得注意的是,在所有观测到氮的拉曼峰中, $\nu_1$  振子(Vibron)的频率一直是最高。在压力较低(小于 100 GPa)的条件下,可利用  $\nu_1$  振子频率与压力的固定关系进行简易压力标定<sup>[4]</sup>;而在压力较高(大于 100 GPa)的条件下,由于氮叁键的解离, $\nu_1$  的拉曼峰由强变弱。

氮的高压相具有较复杂的结构,随着压力的增加,低压相的拉曼峰发生劈裂,因此高压相往往具有更多的拉曼峰数,如图 3(a)所示。由图 3(a)可知: $\delta$  相氮具有 2 个拉曼峰( $\nu_1$  和  $\nu_2$ ); $\epsilon$  相氮的 3 个拉曼振动峰( $\nu_1$ ,  $\nu_{2a}$  和  $\nu_{2c}$ ),来自于 1 个  $E_g$  和 2 个  $A_g$  模; $\zeta$  相氮有 5 个拉曼峰( $\nu_1$ ,  $\nu_{2a}$ ,  $\nu_{2b}$ ,  $\nu_{2c1}$  和  $\nu_{2c2}$ ),对应于  $3A_g$ 、 $B_{1g}$  和  $B_{3g}$  振动模<sup>[14]</sup>。从图 2 可以看出,压力大于 120 GPa 的区域是  $\eta$  相的热力学稳定区。 $\eta$  相是一种非晶态相,呈暗红色,其拉曼信号与 X 射线衍射信号都很弱<sup>[6]</sup>。在 135.6 GPa 条件下,氮的拉曼峰强度明显减弱,仅能观察到一个较弱的拉曼鼓包峰(见图 3(a)),这来自于由于相变弛豫而未完全转变的部分  $\zeta$  相的贡献<sup>[6,9]</sup>。稍微对该样品加热(约 1 000 K),无论是低波数区间还是高波数区间都无法检测到拉曼信号(见图 3(a)),表明样品已完全转变成非晶态的  $\eta$  相。本工作通过采集样品腔的透射光学照片观测高压样品腔内的形态变化。图 3(b)显示了经过第一次激光加热(约 1 000 K)后所生成的红色非晶  $\eta$  相的显微光学照片,样品尺寸约为  $35 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ 。

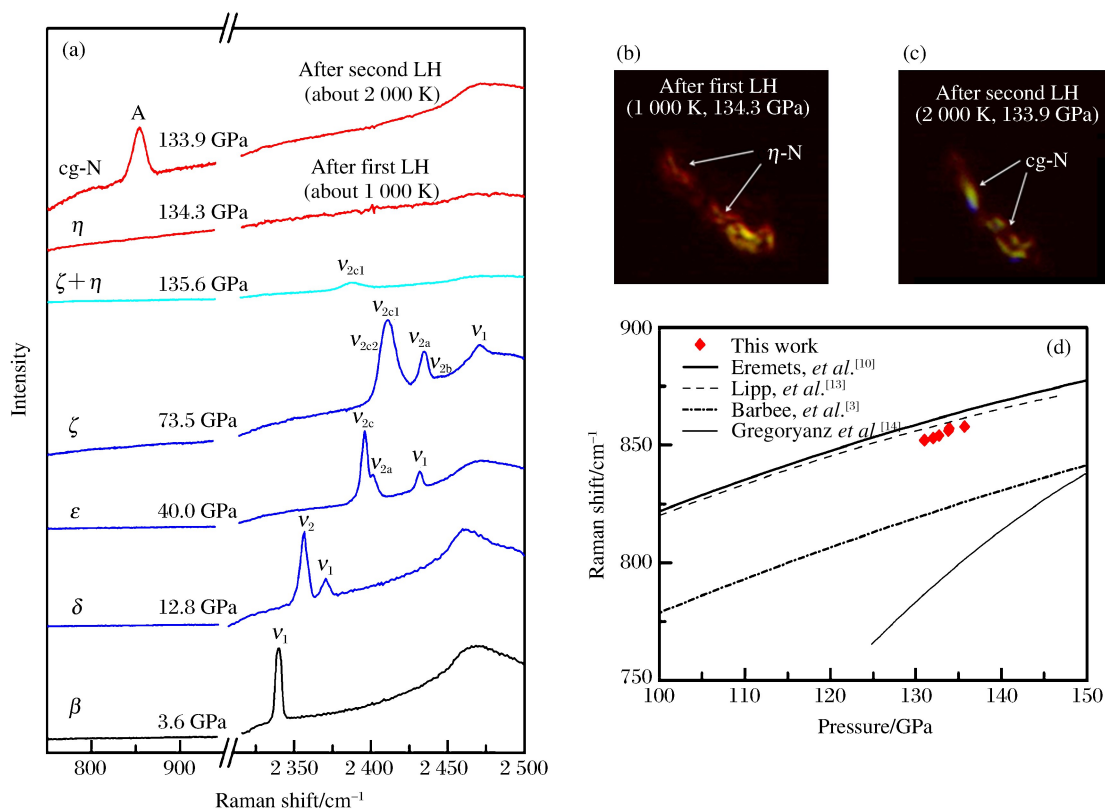


图 3 (a) 不同压力下以及激光加热前、后氮的拉曼光谱;(b) 第一次激光加热(134.3 GPa、约 1 000 K)后样品的光学照片;(c) 第二次激光加热(133.9 GPa、约 2 000 K)后样品的光学照片;(d) cg-N 拉曼 A 模频率与压力的关系,作为比较,先前报道过的理论与实验值也一同给出

Fig. 3 (a) Raman spectra of nitrogen under various pressures and after LHDAC experiments;  
(b) Optical photograph of nitrogen after the 1st LHDAC experiment (134.3 GPa and about 1 000 K);  
(c) Optical photograph of nitrogen after the 2nd LHDAC experiment (133.9 GPa and about 2 000 K);  
(d) Comparison of the relation between Raman shift of A mode of cg-N and applied pressure

对  $\eta$  相进行第二次激光加热(约 2 000 K)后发现,样品不再显红色,而是变得更透明,并显现出明暗的晶态纹理,如图 3(c)所示。拉曼低波数段  $850\text{ cm}^{-1}$  处出现了 1 个明显拉曼峰,它正是 cg-N 的指纹拉曼峰。根据  $I_{213}$  的空间群分析,cg-N 的布里渊中心区声子  $T=A+E+3F^{[14]}$ 。 $850\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰对应的是拉曼活性 A 模。由于高压合成的 cg-N 样品具有一定尺寸( $35\text{ }\mu\text{m}\times 7\text{ }\mu\text{m}$ ),样品不同部位的压力是不同的。我们采集了不同样品位置的拉曼信号,并将 A 模的拉曼频率随压力关系绘制于图 3(d)中。本工作获得的 cg-N 拉曼 A 模频率与之前 Eremets 等<sup>[10]</sup>、Lipp 等<sup>[13]</sup>、Gregoryanz 等<sup>[14]</sup>和 Tomasino 等<sup>[15]</sup>的结果基本一致,仅略低于 Eremets<sup>[10]</sup>等的测量值,十分接近 Lipp 等<sup>[13]</sup>的实验值,高于 Barbee<sup>[3]</sup>的计算值和 Gregoryanz 等<sup>[14]</sup>的实验值。本工作得到的 cg-N 拉曼 A 模波数随压力变化率为  $1.56\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ,与 Eremets 等<sup>[10]</sup>、Lipp 等<sup>[13]</sup>的结果( $1.53\sim 1.57\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ )相一致。

采用不同超高压下压力标定方法以及不同的 cg-N 的合成条件是导致拉曼 A 模测试值出现差异的两个主要原因。实验时未引入任何激光吸收加热材料(如铂、铼等),而是采用对高压氮直接激光加热的方式,通过在高压样品腔中产生 2 000 K 高温合成立方聚合氮 cg-N,表明高压  $\eta$  氮对近红外激光(如波长为  $1\,064\text{ nm}$  的激光)有较好的吸收能力。此外,我们也排除了高温高压条件下氮与封垫材料铼的可能化学反应。Yakub 等<sup>[19]</sup>研究发现在 cg-N 合成的温压条件下(高于 110 GPa,约 2 000 K),N 不与 Re 发生反应,本实验中也未检测出任何铼氮化合物的拉曼信号,且透明的样品不可能是铼氮化合物<sup>[21]</sup>。

### 3 结 论

基于自行搭建的极端条件光谱平台,在 134 GPa、2 000 K 的高温高压条件下,成功合成了国内首个 cg-N 样品。实验发现:氮在室温下随着压力的增加会经历一系列分子态-分子态相变( $\beta$ - $\delta$ - $\epsilon$ - $\zeta$ - $\eta$ );在第一次激光加热后,样品完全转变为无拉曼信号的红色非晶  $\eta$  氮;第二次激光加热后,红色非晶  $\eta$  氮转变为立方聚合氮 cg-N。对  $850\text{ cm}^{-1}$  附近出现的 cg-N 拉曼指纹 A 模进行高压拉曼声子行为表征,得到其拉曼频率对压力的变化率为  $1.56\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。

### 参考文献:

- [1] MCMAHAN A K, LESAR R. Pressure dissociation of solid nitrogen under 1 Mbar [J]. *Physical Review Letters*, 1985, 54(17): 1929-1932.
- [2] MAILHIOT C, YANG L H, MCMAHAN A K, et al. Polymeric nitrogen [J]. *Physical Review B*, 1994, 46(22): 14419-14435.
- [3] BARBEE T W. Metastability of atomic phases of nitrogen [J]. *Physical Review B*, 1993, 48(13): 9327-9330.
- [4] OLIJNYK H, JEPHCOAT A P. Vibrational dynamics of isotopically dilute nitrogen to 104 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(2): 332-335.
- [5] GONCHAROV A F, GREGORYANZ E, MAO H K, et al. Optical evidence for a nonmolecular phase of nitrogen above 150 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(6): 1262-1265.
- [6] GREGORYANZ E, GONCHAROV A F, HEMLEY R J, et al. High-pressure amorphous nitrogen [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(5): 052103.
- [7] EREMETS M I, HEMLEY R J, MAO H K, et al. Semiconducting non-molecular nitrogen up to 240 GPa and its low-pressure stability [J]. *Nature*, 2001, 411(6834): 170-174.
- [8] GONCHAROV A F, GREGORYANZ E, MAO H K, et al. Vibrational dynamics of solid molecular nitrogen to megabar pressures [J]. *Low Temperature Physics*, 2001, 27(9): 866-869.
- [9] GREGORYANZ E, GONCHAROV A F, HEMLEY R J, et al. Raman, infrared, and X-ray evidence for new phases of nitrogen at high pressures and temperatures [J]. *Physical Review B*, 2002, 66(22): 224108.
- [10] EREMETS M I, ALEXANDER G, GAVRILIUK I, et al. Single-bonded cubic form of nitrogen [J]. *Nature Materials*,



- 2004, 3(8):558-563.
- [11] EREMETS M I, GAVRILIUK A G, SEREBRYANAYA N R, et al. Structural transformation of molecular nitrogen to a single-bonded atomic state at high pressures [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 121(22):11296-11300.
- [12] GONCHAROV A, GREGORYANZ E. Solid nitrogen at extreme conditions of high pressure and temperature: UCRL-BOOK-203536 [R]. Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), 2004.
- [13] LIPP M J, KLEPEIS J P, BAER B J, et al. Transformation of molecular nitrogen to nonmolecular phases at megabar pressures by direct laser heating [J]. Physical Review B, 2007, 76(1):014113.
- [14] GREGORYANZ E, GONCHAROV A F, SANLOUP C, et al. High  $P$ - $T$  transformations of nitrogen to 170 GPa [J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(18):184505.
- [15] TOMASINO D, KIM M, SMITH J, et al. Pressure-induced symmetry-lowering transition in dense nitrogen to layered polymeric nitrogen (LP-N) with colossal Raman intensity [J]. Physical Review Letters, 2014, 113(20):205502.
- [16] AKAHAMA Y, KAWAMURA H. High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250 GPa: method for pressure determination in the multimegabar pressure range [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(7):3748-3751.
- [17] AKAHAMA Y, KAWAMURA H. Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 310 GPa [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(4):043516.
- [18] REICHLIN R, SCHIFERL D, MARTIN S, et al. Optical studies of nitrogen to 130 GPa [J]. Physical Review B, 1985, 55(14):1464.
- [19] YAKUB L N. Polymerization in highly compressed nitrogen [J]. Low Temperature Physics, 2016, 42(1):1-16.
- [20] GONCHAROV A F, CROWHURST J C, STRUZHNIKIN V V, et al. Triple point on the melting curve and polymorphism of nitrogen at high pressure [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(9):095502.
- [21] EREMETS M I, GAVRILIUK A G, TROJAN I A. Single-crystalline polymeric nitrogen [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(17):171904.

## Synthesis of Cubic Gauche Nitrogen (cg-N) under High Pressure and High Temperature

LEI Li, PU Meifang, FENG Leihao, QI Lei, ZHANG Leilei

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Three-dimensional polymeric cubic gauche nitrogen (cg-N) combined with covalent N—N single bonds is an ideal high energy density material (HEDM). A series of solid molecular state-to-solid molecular state transitions ( $\beta$ - $\delta$ - $\epsilon$ - $\zeta$ - $\eta$ ) in nitrogen were observed in experiment upon pressurizing the molecular nitrogen up to 135.6 GPa in ambient condition. Under 133.9 GPa and at 2000 K, the transparent cg-N was successfully synthesized using the double-side laser heating diamond-anvil cell (LHDAC) without any laser absorbing material. In addition, the pressure coefficient of the Raman A mode for cg-N is  $1.56 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  at about 134 GPa.

**Keywords:** polymeric nitrogen; high energy density material (HEDM); high pressure and high temperature; Raman scattering; laser heating diamond-anvil cell (LHDAC)