DOI: 10.11858/gywlxb.20240821

关于层状结构聚合氮存在性的探讨

刘静仪[1], 吴彬彬[1], 陶 雨[1], 蒲梅芳[1], 周春银[2], 雷 力[1]

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065;
2. 中国科学院上海高等研究院, 上海 201204)

摘要: 在高温高压的极端条件下, 分子晶体氮会打破传统三键机制向单键聚合态转变。氮在高压下的独特解离机制使聚合氮的研究意义超越了含能材料范畴, 在基础物理学领域亦有深刻的科学意义。继立方偏转聚合氮 cg-N (空间群 $I2_13$) 之后, 第 2 个在实验上被发现的层状结构聚合氮 LP-N (空间群 *Pba*2) 一直存在争议。主要的问题在于, LP-N 的结构除了没有被高压 X 射线衍射实验验证之外, 还与随后被发现的黑磷结构聚合氮 BP-N (空间群 *Cmca*) 具有相近的合成温压条件和合成路径以及几乎相同的拉曼光谱特征。LP-N 的合成很可能具有独特的相变动力学势垒。为此, 选择独辟蹊径, 从低温固态分子氮 λ-N_2 出发, 利用双面激光加热金刚石压砧技术, 结合高压同步辐射 X 射线衍射和高压拉曼光谱分析方法, 在约 140 GPa、2 600 K 的条件下观察到了具有 *Pba*2 结构的聚合氮 LP-N。结合第一性原理计算, 分析了它的原子体积随压力的变化关系 (*p*-*V* 曲线), 并探讨了 LP-N 高温高压合成动力学因素。研究结果不仅使我们更全面地认识 LP-N, 还进一步揭示了聚合氮的高压路径依赖特性。

关键词: 聚合氮; 高温高压; 路径依赖; X 射线衍射; 拉曼散射

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

氮是自然界中唯一一种以三键态稳定联结的元素, 共价氮三键的键能约为 946 kJ/mol。在室温下氮分子被压缩时, 起初并不会直接转变为单键结合的聚合氮, 而是通过改变分子间较弱的范德华力形成一系列固态分子相, 如较低压下的 α-N_2[1]、β-N_2[2]、γ-N_2[3] 和 δ-N_2[4], 较高压下的 ε-N_2[5]、ζ-N_2[6]、θ-N_2[7]、ι-N_2[7]、κ-N_2[8] 和非晶 η-N_2[9], 以及低温高压下形成的 λ-N_2[10–11]。在超高压下(超过 110 GPa)加热时, 固态分子相可越过动力学势垒向单键聚合相转变, 形成一系列晶态聚合氮相, 如立方偏转聚合氮 cg-N[12]、层状结构聚合氮 LP-N[13]、后层状结构聚合氮 PLP-N[14]、六方层状聚合氮 HLP-N[15]、黑磷结构聚合氮 BP-N[16–17] 等。聚合氮并不是压力诱导分子晶体向聚合态转变的特例, 其他简单分子体系, 如 CO_2、CS_2、CO、SO_2 等, 皆可在高压下发生压致聚合转变(pressure-induced polymerized transition, PPT)。例如: 高压下 CO_2 在激光加热条件下转变为一种 C−O 单键共价聚合物[18]; CS_2 在 10 GPa 左右可转变为聚合态[19]; CO 在压力 4～5 GPa、温度高于 80 K 时也会发生聚合反应[20]; SO_2 在 26 GPa、80～300 K 可转变为非晶聚合链相[21]。值得注意的是, 氮三键(键能 946 kJ/mol)与氮单键(键能 159 kJ/mol)之间存在巨大的能量差, 意味着亚稳态聚合相在向稳态气相转变的过程中可释放出巨大的能量(键能差约 800 kJ/mol)。据此, 聚合氮在含能材料领域颇受关注, 被认为是一种极具应用前景的环保型高能量密度材料(high-energy density material, HEDM)[22]。同时, N_2 作为简单非极性双原子分子体系之一, 与其他重要的双原

* **收稿日期:** 2024-05-31; **修回日期:** 2024-06-19
基金项目: 国家自然科学基金(12374013, U2030107, 11774247)
作者简介: 刘静仪(1997—), 女, 博士研究生, 主要从事高压下凝聚态物质行为研究.
E-mail: liujingyi201903@163.com
通信作者: 雷 力(1980—), 男, 博士, 研究员, 主要从事极端条件下的光谱学与高压物理研究.
E-mail: lei@scu.edu.cn

子分子体系（如 H_2、O_2 等）具有类似的高压行为和物化性质，所以探索氮的高压解离机制也是高压物理重要的研究方向之一。

20 世纪 80 年代，人们在冲击波实验中发现压力会对氮分子的解离产生显著的影响[23]。美国利弗莫尔国家实验室的 McMahan 等[24] 与 Martin 等[25] 使用从头算方法首次预测了高压下氮存在非分子（聚合）晶相的可能性，认为高压下的双原子分子氮将转变为非分子单键态的聚合相。其中：McMahan 等[24] 通过计算发现，其他 Ⅴ族元素的结构可能比简单立方结构具有更低的内聚能；Martin 等[25] 则提出，聚合氮应该具有同族元素 As 或 P 的类似结构，固态分子氮可能在大约 100 GPa 的压力下向 As 的原子相（A7 结构）转变。然而，Reichlin 等[26] 的高压拉曼光谱实验却得出了不同的结论，拉曼振动模的变化显示，尽管在 22～100 GPa 压力范围内可能有 3 种新的相结构，但在 130 GPa 以下固态氮仍为分子相。1992 年，Mailhiot 等[27] 进一步预测了一种能量更低的聚合物结构——立方偏转聚合氮（cg-N），引发了一轮聚合氮的研究热潮。此后，在更高的压力范围（120～180 GPa）内，也许是由于合成温度不够高，实验上一直没有观察到人们预测的单键聚合氮，然而却发现了一些新的固态分子氮相，包括 θ-N_2 和 ι-N_2[20]。Eremets 等[28]、Gregoryanz 等[7]、Goncharov 等[29] 的高压实验结果表明，在室温条件下，即使加压至 270 GPa，固态氮仍为半导体非分子相。

直到 2004 年，德国马普所的 Eremets 等[12] 采用激光加热金刚石压砧（laser-heated diamond anvil cell, LHDAC）技术，以硼片作为激光吸热物质，在 110 GPa、2 000 K 的高温高压条件下首次通过实验观测到了理论预测的 cg-N，从此聚合氮实验研究取得了实质性进展，引发了新一轮研究热潮。2014 年，美国华盛顿州立大学的 Tomasino 等[13] 不采用任何激光吸热物质，通过激光直接加热暗红色高压固态分子氮，在 140 GPa、2 200 K 的条件下观察到激光加热后的样品趋于透明，高压同步辐射 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）实验结果显示，合成样品中包含一种空间群为 *Pba*2 的层状结构，并将该结构命名为 LP-N。LP-N 具有仅次于 cg-N 的低焓值[30]，理应是继 cg-N 之后下一个高压亚稳聚合氮相。然而，目前 LP-N 的高温高压合成实验尚未被其他实验室重复，缺乏高压 XRD 有效验证数据支持。2019 年，法国 CEA/DAM 实验室的 Laniel 等[15] 在 244 GPa、3 300 K 的条件下合成了具有 $P4_2bc$ 空间群结构的六方层状聚合氮 HLP-N。2020 年，四川大学的 Lei 等[14] 从常规分子氮相出发，首先在 114 GPa 通过 LHDAC 合成出透明 cg-N，然后在更高的 159 GPa 压力下进行二次激光加热，合成出另一种不透明的聚合氮相，该相具有与先前报道的 LP-N 相同的拉曼特征峰（尚无法确定是 LP-N 还是 BP-N），通过在 161 GPa 压力下再次激光加热，形成了另外一种更透明的聚合氮相，并将其命名为后层状结构聚合氮（PLP-N 或“熊猫氮”）。“熊猫氮”具有与以往其他氮相不同的 XRD 峰以及独特的拉曼振动摸，很可能具有大晶胞准二维晶体结构。“熊猫氮”的发现体现了聚合氮合成的高压路径依赖特性。同年，英国爱丁堡大学的 Laniel 等[16] 与北京高压科学研究中心的 Ji 等[17] 分别在 140 GPa、2 000 K 和 146 GPa、2 200 K 的条件下近乎同时独立报道了另外一种黑磷结构聚合氮（BP-N），从而在实验上验证了高压聚合氮具有同族元素磷在低压下的黑磷结构（空间群 *Cmca*）。到目前为止，共有 5 种类型的聚合氮相被实验报道。不难发现，在 110～244 GPa 的合成压力范围内，除 HLP-N 以外，其他聚合氮的合成温压条件都有所重合[31]，意味着聚合氮的高压相变动力学特性与合成热力学路径有待进一步探究。

受限于苛刻的高压实验条件，开展聚合氮的高压原位研究同样极具挑战。实验上，一般采用高压同步辐射 XRD 与高压拉曼光谱等测试手段相结合的方法来分析聚合氮的典型结构特性和振动光谱特征，从而进行结构解析与相的判定。2014 年，Tomasino 等[13] 基于高压同步辐射多晶 XRD 数据，发现了具有 *Pba*2 结构的 LP-N。根据先前的第一性原理计算结果[32]，*Pba*2 聚合氮结构在大于 188 GPa 时具有比 cg-N 更低的高压焓值。然而，LP-N 的压力随体积变化（p-V 曲线）的实验值显著低于 *Pba*2 结构的理论计算值，与其他聚合氮相的 p-V 曲线也有较大差异。另一方面，Tomasino 等[13] 没有获得纯相样品，LP-N 的结构认定是 3 个耦合高压氮相的解析结果：2 种聚合氮结构 *Pba*2 和 cg-N 以及 1 种分子氮结构 *C*2/*c*。基于同一实验数据，Adeleke 等[33] 提出，采用 *Pccn* 和 *Pba*2 双结构进行相解析后，计算模拟谱图与实验获得的 XRD 谱更吻合。此后，Laniel 等[15] 发现，LP-N 的拉曼特征峰和 *Cmca* 结构的拉曼特征峰高

度相似，却与 *Pba*2 结构的计算拉曼谱存在较大的差异。因此，不少学者认为，所谓的 LP-N 其实是未被正确解析的 BP-N[16, 34]。与此同时，后续关于 LP-N 和 BP-N 的聚合氮相的稳定性研究大多基于已报道的拉曼特征峰进行相标定。实验上，*Pba*2 结构的聚合氮尚没有被其他高压同步辐射实验所验证；理论上，仍然存在很多亟待解决的问题，例如：具有更低焓值的 LP-N 是否曾经被合成出来，为何报道的 LP-N 和 BP-N 具有如此类似的拉曼光谱特征，为何相近的温压条件下合成的却是截然不同的高压聚合氮相。

针对 LP-N 是否存在这一争议性问题，考虑到 LP-N 可能具有独特的相变动力学势垒，本工作首先通过一条全新的压力-温度（*p-T*）路径合成具有与先前报道的 LP-N 相同拉曼光谱特征峰的高压样品，然后通过高压同步辐射 XRD 实验进一步验证 LP-N 的空间群结构，最后结合第一性原理计算对比分析 LP-N 的 *p-V* 关系，探究聚合氮高压合成动力学行为与路径的依赖特性。

1　实验方法

聚合氮的 LHDAC 合成实验和高压拉曼光谱实验在四川大学原子与分子物理研究所的综合极端条件光谱平台（ESL）上完成。本实验采用对称型金刚石对顶砧（diamond anvil cell, DAC），砧面直径为 100 μm。将厚度为 250 μm 的 Re 片预压至 10 μm 左右，利用波长为 1 064 nm 的激光在预压封垫中部切割出一个直径约 30 μm 的圆形样品腔。采用自制的 DAC 样品封装装置制备低温高压固态分子相 λ-N_2 作为初始相。在高压拉曼实验中，采用波长为 532 nm 的激光作为激发光源（RGB Nova Pro, 300 mW），光栅光谱仪（Andor SR-303i-B）耦合 EMCCD（Andor DU970P-UVB）采集来自 DAC 样品腔的拉曼光谱，采用分辨率为 0.5 cm^{-1} 的 1 800 g/mm 全息光栅测量拉曼光谱，采谱曝光时间为 3 s，累积次数为 100，激光器的输出功率设为 100 mW。采用应力金刚石拉曼峰沿标压法[35] 标定样品腔的压强，并参考已报道的固态氮声子模与压力的关系曲线[36]。通过 PeakFit（ver. 4.12）软件，采用 Lorentz 函数对所测光谱数据进行分析处理。

高压同步辐射 XRD 实验在上海光源的 BL15U1 线站上完成。运用能量为 20 keV、聚焦光束大小为 3 μm×3 μm 的单色 X 射线光束进行角散 X 射线衍射（angle dispersive X-ray diffraction, ADXRD）测量，通过 Dioptas 软件对衍射环图像进行谱图转换和噪声去除，使用 Lebail 与 Rietveld 方法对谱图进行粉末数据分析，在 Rietveld 结构精修中同时考虑了样品的择优取向。高压同步辐射实验的样品腔压力标定在上海光源辅助实验室配备的微区拉曼光谱仪上完成，同样采用应力金刚石拉曼峰沿标压法进行压力标定。

在双面 LHDAC 实验中，上、下加热激光器输出的激光波长为 1 064 nm，最大输出功率均为 50 W。采用激光直接加热法对样品加热，DAC 样品腔内不添加任何激光吸热物质。加热激光通过光束整形器后聚焦到样品上，最小光斑直径约为 10 μm。通过普朗克黑体辐射法测量 DAC 样品腔的最高温度。

本研究的模拟计算均基于密度泛函理论，采用平面波赝势法的第一性原理计算包 CASTEP（Cambridge Sequential Total Energy Package）。在进行拉曼光谱计算前，对不同聚合氮结构在不同压力下的构型进行几何优化。电子-电子间的相互作用势能由 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）框架下的广义梯度近似（generalized gradient approximation, GGA）进行描述，电子-离子间的相互作用使用 NCP（norm-conserving pseudopotentials）描述。体系波函数的截断能设置为 750 eV。第一布里渊区的 *k* 网格采样精度为 0.03 $Å^{-1}$。采用 BFGS（Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno）方法对静水压下的晶体进行几何优化，迭代计算直至体系能量收敛到 5×10^{-6} eV/atom。采用基于密度泛函微扰理论（density functional perturbation theory, DFPT）的线性响应法计算声子频率。

2　结果与讨论

本实验的 *p-T* 路径如图 1(a) 所示。首先在液氮温区将氮加压至 55 GPa，使其转变为低温高压固态分子相 λ-N_2。然后，在室温下将 λ-N_2 继续加压至 140 GPa 后进行双面 LHDAC 加热。在加热过程中，样

品出现明显的反应特征：激光辐射处发出耀眼白光（见图 1(d)），反射光强发生非周期性波动（见图 1(e)），表明样品持续吸热，基于普朗克黑体辐射法测得样品腔的最高温度约为 2 600 K（见图 1(f)）。加热约 10 min 后，样品腔内的激光聚焦点不再出现明显反应特征，激光反射光强减弱。随后，停止加热，待 DAC 的温度降到室温后进行高压拉曼光谱测量。接着，在上海同步辐射光源进行卸压 XRD 实验。当样品卸至约 31 GPa 以下时，金刚石压砧失效，样品信号消失。

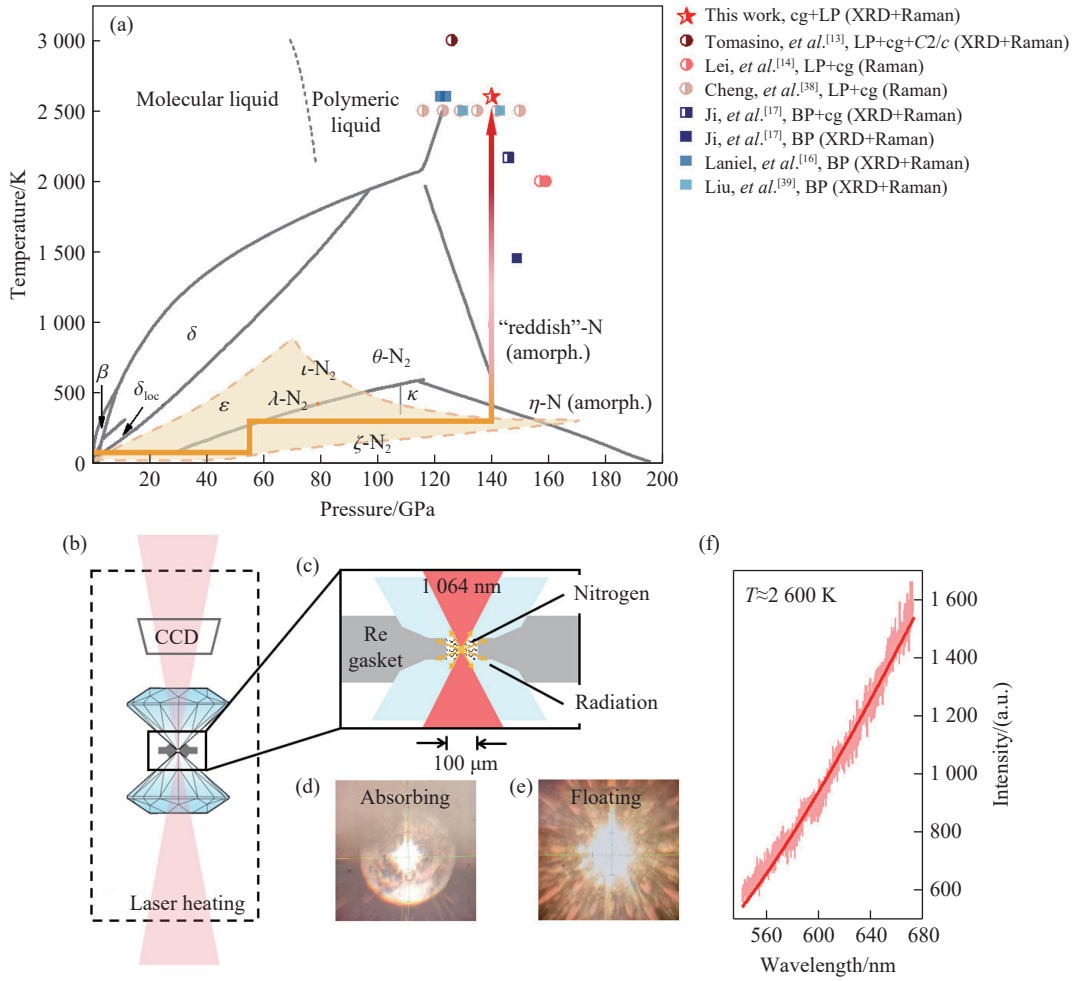


图 1　(a) 氮的 *p-T* 相图与聚合氮的合成条件（相图的部分数据来自文献 [13–14, 16–17, 34, 37–39]），(b)～(c) 双面 LHDAC 实验示意图，(d)～(e) 激光加热过程中的光学照片，(f) 黑体辐射法测定温度的拟合曲线

Fig. 1　(a) *p-T* phase diagram of nitrogen and the synthesis conditions of polymeric nitrogen (Part of the phase diagram is obtained from Refs. [13–14, 16–17, 34, 37–39].); (b)–(c) schematic diagram of double-sided LHDAC experiments; (d)–(e) optical photos during laser heating; (f) fitting curve of temperature determined by black body radiation method

如图 2(a) 所示，激光加热前，DAC 样品腔均匀透明，固态分子氮 λ-N_2 的晶格模与振子模的拉曼信号非常明显，与前人的研究结果[10] 一致。随着压力的升高，样品腔从中心开始变暗，λ-N_2 的拉曼光谱信号逐渐减弱，如图 2(a) 所示，峰位和峰强的变化趋势与 Liu 等[11] 的报道一致。激光加热后，腔体的透光度有所增加，如图 2(b) 所示，在 2 300～2 500 cm^{-1} 的高波数区域，N≡N 键的拉伸振动对应的拉曼振子模信号消失，仅有金刚石的二阶拉曼信号。在低波数区域出现 3 个新的拉曼特征峰，其中：860 cm^{-1} 波数附近的拉曼峰来自 cg-N[12]，980 和 1 290 cm^{-1} 波数附近的 2 个拉曼峰与 LP-N[13] 及 BP-N[16–17] 的拉曼主峰峰位一致。

通过拉曼光谱可以获得晶格、分子或者离子基团的振动模信息。基于拉曼振动模的判定和解析，可以对振动的类型（如键的拉伸、剪切、压缩等）、幅度乃至特征基团做出判断。键合形式相同的基团

可能具有类似的拉曼特征峰，如不同形态的碳纳米管、纳米晶、非晶碳等。所有碳的可见光拉曼光谱在 1 350～1 600 cm^{-1} 区间都表现出 sp^2 键合特征的强拉曼峰，也就是所谓的 G 峰（E_{2g} 模式）和 D 峰（A_{1g} 模式）。即使在没有规模化的石墨结构碳中也呈现类似的拉曼峰特征。其中，G 模与无序诱导的 D 模具有不同的激发原理：前者源于布里渊区中心 $k\rightarrow0$ 的标准拉曼选择定则，后者则是光子在带隙等于光子能量处产生的共振激发态（遵循 $k\approx q$ 的准选择定则，其中 k 为倒易空间波矢，q 为波数）[40]。鉴于 π 态的长程极化率，D 模具有与无序程度成正比的高峰强。根据点群对称性分析，LP-N 的 *Pba*2 结构所属的 C_{2v} 对称群具有 45 个拉曼激活模，即 $\Gamma_{LP}=11A_1+12A_2+11B_1+11B_2$。BP-N 的 *Cmca* 结构所属的 D_{2h} 对称群只有 6 个拉曼激活模，即 $\Gamma_{BP}=2A_g+B_{1g}+B_{2g}+2B_{3g}$。然而，实验合成的 LP-N 和 BP-N 却呈现相同的拉曼特征峰，其随压力的变化趋势也非常一致。显然，如果两者的拉曼特征峰均由标准的拉曼选择定则决定，那么很难解释实验测量数据的高度相似性。值得注意的是，实验中 BP-N 的 A_g 模具有可与金刚石 D 模相比拟的高强度，意味着拉曼光谱中的 2 个主峰 $A_g^{(1)}$ 和 $A_g^{(2)}$ 具有很大的散射截面。因此，一个可能的解释是，由于具有类似的层状结构，BP-N 和 LP-N 具有源于某一特定位点的相同的键合方式和振动特性，并且在 LP-N 中以较大的拉曼散射截面被共振激发，最终在拉曼光谱中呈现出与 BP-N 相同的峰特征及变化趋势。当光子能量超过带隙时，所有波矢量的电子都能被激发。在 150 GPa 压力下，BP-N 的带隙为 1.75～2.20 eV[16–17]，而 LP-N 的带隙约为 4 eV[30]，意味着在可见光范围内（约 2.3 eV），LP-N 在布里渊中心区域的拉曼激活模式难以在光谱中显现。另一个可能的解释是，LP-N 与 BP-N 在合成条件下具有相近的形成焓，使得 LP-N 在形成过程中易生成副产物 BP-N，并且在拉曼光谱中只呈现出 BP-N 的特征峰。

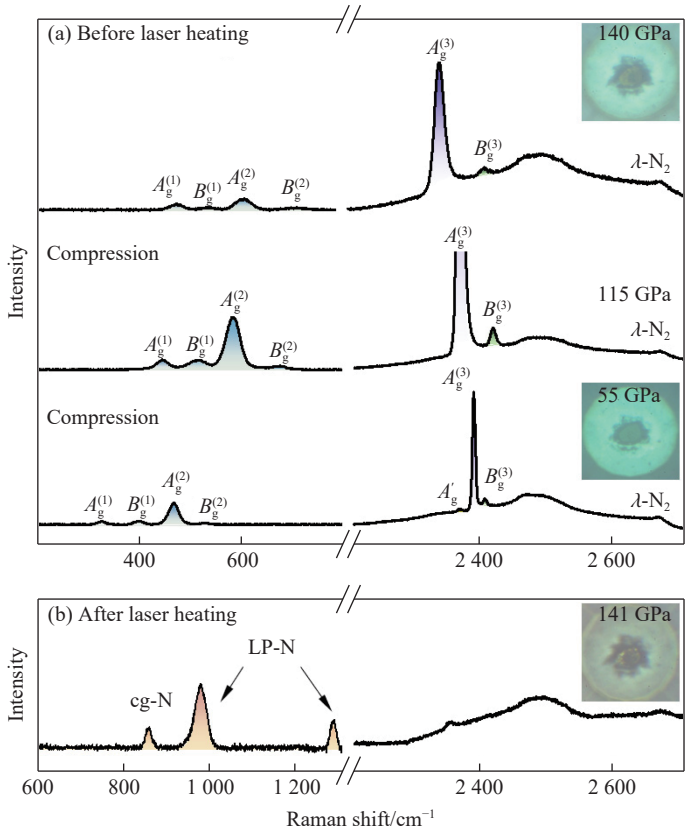


图 2　(a) 激光加热前样品在 55、115 和 140 GPa 压力下的拉曼光谱，(b) 激光加热后样品在 141 GPa 压力下的拉曼光谱（插图为对应压力下样品腔的光学图像）

Fig. 2　(a) Raman spectra of sample at 55, 115 and 140 GPa before laser heating, (b) Raman spectra of sample at 141 GPa after laser heating (Inset: optical images of sample chamber at corresponding pressure respectively.)

为了进一步获得 LHDAC 加热实验后样品的晶体结构信息，在上海光源的硬 X 射线站采集了 DAC 卸压过程中（从 132 GPa 到 31.3 GPa）样品的高压原位 XRD 谱，如图 3(a) 所示。对 XRD 谱进行了初步的峰位标识，可以看出，样品中仅含有 2 种聚合氮：LP-N（*Pba*2）和 cg-N（$I2_13$），与本研究得到的高压拉曼光谱结果一致。事实上，由于 cg-N 的形成焓和合成条件（110 GPa、2 000 K）低于其他报道的聚合氮相，合成产物中出现 cg-N 并不罕见[13, 17, 38]。此外，Tomasino 等[13] 测得的 XRD 谱中 3 个主峰对应 (111)、(200) 和 (210) 晶向，而本实验获得的 LP-N 的主晶向为 (001)，表明 LP-N 在合成过程中出现了显著的晶粒择优取向。多晶体的择优取向一般与晶体的动力学过程密切相关。晶体成核和生长过程中某些阶段的速率过快、复杂应力条件下的晶体受限生长等都可能导致高温高压下反应产物出现择优取向。在高温高压下，LP-N 在短时间内形核并快速生长，造成了一定程度的择优取向性，其结果为 (001) 的相对峰强增加，(110) 峰表现明显，(111) 峰消失。这种显著的择优取向现象也出现在 HLP-N 的实验报道[16] 中。然而，可以确定的是，LP-N 的主衍射峰在本实验中均有所体现。卸压过程中，随着加载压力逐渐降低，原子间距的压缩作用逐渐减弱，原子间距（d）和晶胞体积逐渐增大。根据布拉格衍射定律，随着压力的升高，衍射峰将整体蓝移。可以注意到，cg-N 和 LP-N 在 132～31.3 GPa 的压力区间都具有较好的结构稳定性。当压力减小到 31.3 GPa 时，cg-N 的信号仍然清晰可辨。此时，LP-N 的谱线信号显著减弱。当压力进一步降低时，样品的衍射信号消失。

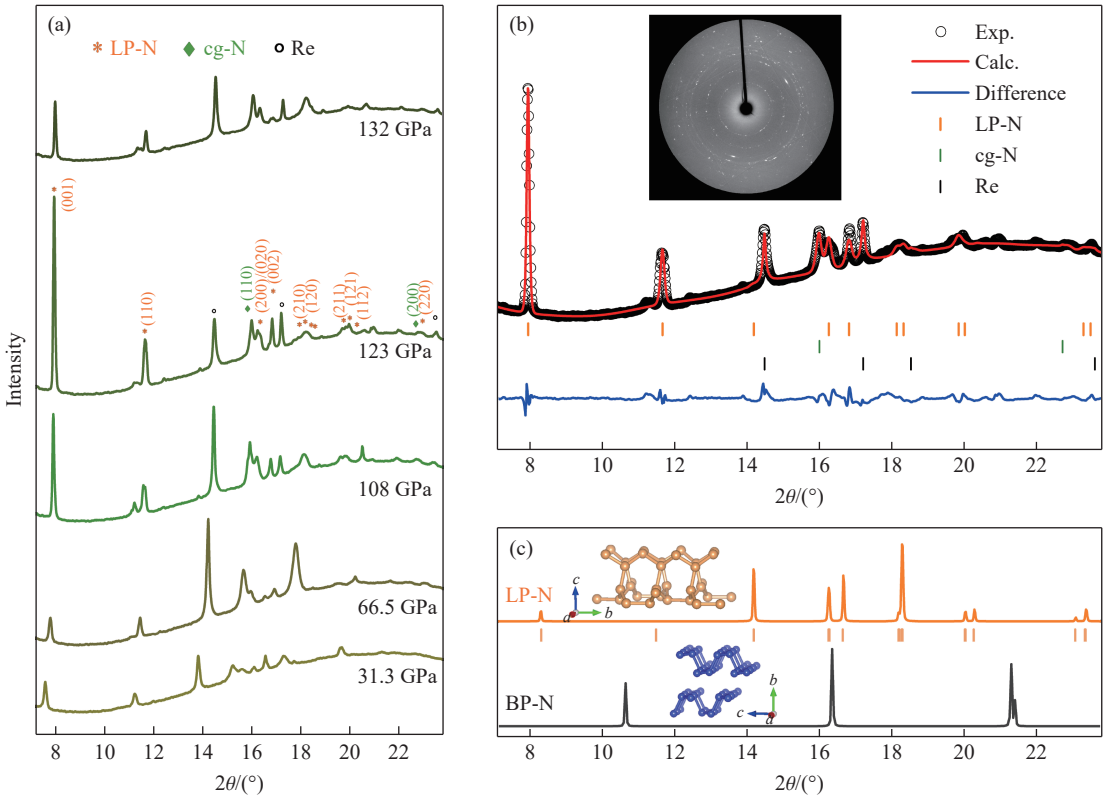


图 3　(a) 激光加热后样品在卸压过程中的高压 XRD 谱，(b) 样品卸压至 123 GPa 时的 XRD 精修谱，(c) BP-N 和 LP-N 在 123 GPa 压力下的计算 XRD 谱与对应的晶体结构（插图为二维 XRD 图）

Fig. 3　(a) High-pressure XRD spectra of the sample after laser heating on decompression, (b) XRD refined spectrum of the sample decompressed to 123 GPa, (c) calculated XRD spectra of BP-N and LP-N at 123 GPa and the corresponding crystal structure (Inset: two dimension XRD diagram)

图 3(b) 展示了样品卸压至 123 GPa 时的 XRD 精修图谱，其中，插图为原始 XRD 衍射图，连续点线分布的衍射环表明样品为多晶形态。使用 LP-N、cg-N 和 Re 的晶体结构可对 123 GPa 时的 XRD 谱进行精修（加权图形剩余方差因子 R_{wp}=0.80%，图形剩余方差因子 R_p=0.52%）。精修后，LP-N 的晶格常数 a=4.240 3(2)Å，b=4.384 0(7) Å，c=4.460 0(7) Å；cg-N 的晶格常数 a=b=c=3.150 1(3) Å（详见表 1，其中：α、β、

表 1　由 XRD 谱精修得到的晶格参数

Table 1　Lattice parameters obtained from Rietveld refinement

Material	Space group	a/Å	b/Å	c/Å	α/(°)	β/(°)	γ/(°)	V/Å^3
LP-N	*Pba*2	4.240 3(2)	4.384 0(7)	4.460 0(7)	90	90	90	82.93(5)
cg-N	$I2_13$	3.150 1(3)	3.150 1(3)	3.150 1(3)	90	90	90	31.25(9)
Re	$P6_3/mmc$	2.839 1(3)	2.839 1(3)	3.852 0(4)	90	90	120	26.89(2)

γ 为晶胞参数，V 为晶胞体积）。作为对比，绘制了 LP-N 和 BP-N 在 123 GPa 压力下的计算 XRD 谱，如图 3(c) 所示。在该压力下 BP-N 的 XRD 谱与实验图谱存在显著差异，所有峰线均与实验结果不吻合，由此排除了激光加热后样品腔中存在 BP-N 的可能性。以上结果表明，本实验通过激光加热固态分子氮 λ-N_2，在 140 GPa、2 600 K 的温度压力条件下合成了具有与 Tomasino 等[13] 结果相似的 *Pba*2 结构聚合氮。

图 4 为聚合氮 cg-N、LP-N、HLP-N 和 BP-N 的原子体积随压力变化曲线。除了 Tomasino 等[13] 报道的 LP-N 实验数据较计算曲线有较大的偏离外，cg-N、BP-N 和 HLP-N 的 p-V 曲线[15–17, 41] 均呈现较好的函数关系，其实验数据与 DFPT 计算结果基本一致。其中，cg-N→BP-N 和 BP-N→HLP-N 相变的体积坍塌分别约为 1% 和 2%，而 Tomasino 等[13] 报道的 LP-N 体积相对于 cg-N 的体积塌缩达到约 7%[16]。本工作获得的 LP-N 的 p-V 数据与计算结果符合得更好，也更接近其他类似 p-T 条件下的聚合氮（如 cg-N 和 BP-N）实验值。本实验确定的 cg-N 的晶胞体积也与前期报道的实验值一致。一直以来，由于具有较低的形成焓，*Pba*2 结构被视为 cg-N 后最有可能合成的聚合氮相[30]。图 4 中的插图为 cg-N 和 BP-N 在不同压力下相对于 LP-N 的焓能差值[30]，表明 cg-N 在该压力区间具有最高的热力学稳定性；当压力增加至 196～400 GPa 时，cg-N 不再具有稳定的热力学结构。需要注意的是，LP-N 和 BP-N 的焓值在 100～400 GPa 的压力区间极为接近，因此，LP-N 与 BP-N 在实际合成中可能存在竞争关系，高压合成时受加热效率及动力学因素影响。

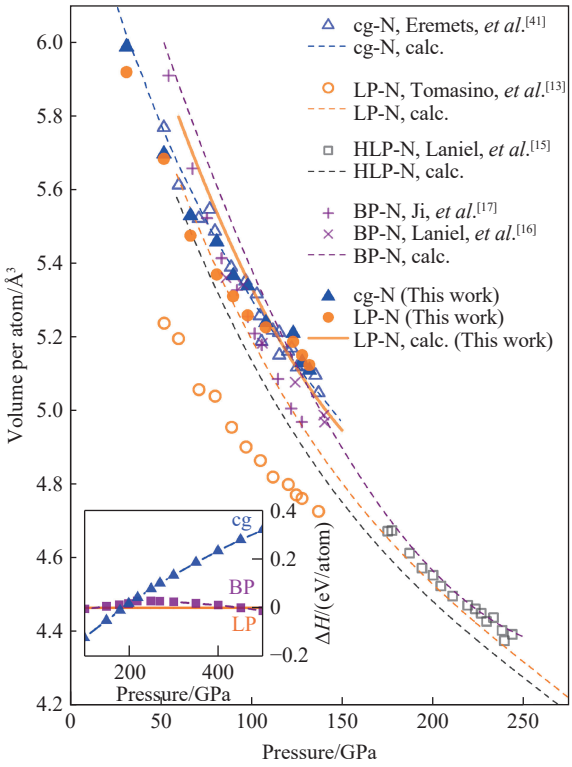


图 4　聚合氮 cg-N、LP-N、HLP-N 和 BP-N 的原子体积随压力的变化关系（插图为聚合氮 cg-N、BP-N 和 LP-N 的相对计算焓值（ΔH），以 LP-N（H_{Pba2}）的焓值[30] 为基准）

Fig. 4　(a) Volume per atom dependence of pressure on polymeric nitrogen cg-N, LP-N, HLP-N and BP-N (Inset: the relative calculated enthalpy value (ΔH) of polymeric nitrogen cg-N, BP-N and LP-N based on LP-N (H_{Pba2}) [30])

在之前的 LP-N 实验报道中，实验获得的高压 XRD 谱、p-V 关系和高压拉曼光谱与理论计算结果存在较大的偏差，导致人们对该相的存在性提出质疑。实验中，聚合氮相 LP-N 难以通过单一的高压原位光学测试方法进行认定与解析。单晶 XRD 可以解析出原子在晶体中的排列规律，却对实验技术和晶体质量提出较高的要求，在一定程度上限制了人们对聚合氮的深入研究。基于以上研究背景，本工作选择了不同的温度压力合成路径，首次采用不同的低温分子氮相作为前驱体相，使得体系转变的起始焓发生变化，可能会改变分子氮向聚合态转变的相变动力学路径，引导聚合氮合成过程中的路径依赖。本工作所合成的聚合氮相具有与 BP-N 及 LP-N 一致的拉曼光谱特征，可能是由于两相拉曼激活的主要振动模式具有相似的原子或电子结构，而 LP-N 的拉曼激活模式较 BP-N 更难以在拉曼光谱中显

现。同步辐射 XRD 谱精修结果证实了具有 *Pba*2 结构的 LP-N 的存在性，实验结果显示出更符合聚合氮变化规律的 *p-V* 关系。本研究让我们更全面地认识了 LP-N，进一步揭示了聚合氮的高压路径依赖特性，为聚合氮的高压合成提供了研究思路。

3 结　论

利用四川大学 ESL 平台的双面 LHDAC 系统，在 141 GPa、2 600 K 的条件下观察到固态分子氮（λ-N_2）向聚合氮（cg-N、LP-N）的转变。同步辐射 XRD 和拉曼光谱实验证明合成的聚合氮相中含有 LP-N 的 *Pba*2 层状结构，与 Tomasino 等[13] 的实验结果基本一致。研究结果表明，LP-N 与 BP-N 的合成受相变动力学因素影响，可能具有更复杂的合成机制。本工作证明了 LP-N 存在的合理性，为基于路径依赖的聚合氮合成提供了新的思路。

感谢上海光源 BL15U1 线站提供的机时（2022-SSRF-PT-500914，2020-SSRF-PT-012109，2019-SSRF-PT-009588），感谢上海光源辅助实验室拉曼光谱平台在同步辐射实验中提供的帮助！

参考文献：

[1] JORDAN T H, SMITH H W, STREIB W E, et al. Single-crystal X-ray diffraction studies of α-N_2 and β-N_2 [J]. The Journal of Chemical Physics, 1964, 41(3): 756–759.

[2] STREIB W E, JORDAN T H, LIPSCOMB W N. Single-crystal X-ray diffraction study of β nitrogen [J]. The Journal of Chemical Physics, 1962, 37(12): 2962–2965.

[3] SCHUCH A F, MILLS R L. Crystal structures of the three modifications of nitrogen 14 and nitrogen 15 at high pressure [J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, 52(12): 6000–6008.

[4] CROMER D T, MILLS R L, SCHIFERI D, et al. The structure of N_2 at 49 kbar and 299 K [J]. Acta Crystallographica Section B, 1981, 37(1): 8–11.

[5] OLIJNYK H. High pressure X-ray diffraction studies on solid N_2 up to 43.9 GPa [J]. The Journal of Chemical Physics, 1990, 93(12): 8968–8972.

[6] LANIEL D, TRYBEL F, ASLANDUKOV A, et al. Structure determination of ζ-N_2 from single-crystal X-ray diffraction and theoretical suggestion for the formation of amorphous nitrogen [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 6207.

[7] 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.

[8] 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.

[9] GREGORYANZ E, GONCHAROV A F, HEMLEY R J, et al. High-pressure amorphous nitrogen [J]. Physical Review B, 2001, 64(5): 052103.

[10] FROST M, HOWIE R T, DALLADAY-SIMPSON P, et al. Novel high-pressure nitrogen phase formed by compression at low temperature [J]. Physical Review B, 2016, 93(2): 024113.

[11] LIU S, PU M F, TANG Q Q, et al. Raman spectroscopy and phase stability of λ-N_2 [J]. Solid State Communications, 2020, 310: 113843.

[12] EREMETS M I, GAVRILIUK A G, TROJAN I A, et al. Single-bonded cubic form of nitrogen [J]. Nature Materials, 2004, 3(8): 558–563.

[13] 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.

[14] LEI L, TANG Q Q, ZHANG F, et al. Evidence for a new extended solid of nitrogen [J]. Chinese Physics Letters, 2020, 37(6): 068101.

[15] LANIEL D, GENESTE G, WECK G, et al. Hexagonal layered polymeric nitrogen phase synthesized near 250 GPa [J]. Physical Review Letters, 2019, 122(6): 066001.

[16] LANIEL D, WINKLER B, FEDOTENKO T, et al. High-pressure polymeric nitrogen allotrope with the black phosphorus structure [J]. Physical Review Letters, 2020, 124(21): 216001.

[17] JI C, ADELEKE A A, YANG L X, et al. Nitrogen in black phosphorus structure [J]. Science Advances, 2020, 6(23): eaba9206.

[18] IOTA V, YOO C S, CYNN H. Quartzlike carbon dioxide: an optically nonlinear extended solid at high pressures and temperatures [J]. Science, 1999, 283(5407): 1510–1513.

[19] YAN J W, TÓTH O, XU W, et al. High-pressure structural evolution of disordered polymeric CS_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(30): 7229–7235.

[20] BERNARD S, CHIAROTTI G L, SCANDOLO S, et al. Decomposition and polymerization of solid carbon monoxide under pressure [J]. Physical Review Letters, 1998, 81(10): 2092–2095.

[21] ZHANG H C, TÓTH O, LIU X D, et al. Pressure-induced amorphization and existence of molecular and polymeric amorphous forms in dense SO_2 [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, 117(16): 8736–8742.

[22] CHRISTE K O. Recent advances in the chemistry of N_5^+, N_5^- and high-oxygen compounds [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, 32(3): 194–204.

[23] NELLIS W J, HOLMES N C, MITCHELL A C, et al. Phase transition in fluid nitrogen at high densities and temperatures [J]. Physical Review Letters, 1984, 53(17): 1661–1664.

[24] MCMAHAN A K, LESAR R. Pressure dissociation of solid nitrogen under 1 Mbar [J]. Physical Review Letters, 1985, 54(17): 1929–1932.

[25] MARTIN R M, NEEDS R J. Theoretical study of the molecular-to-nonmolecular transformation of nitrogen at high pressures [J]. Physical Review B, 1986, 34(8): 5082–5092.

[26] REICHLIN R, SCHIFERL D, MARTIN S, et al. Optical studies of nitrogen to 130 GPa [J]. Physical Review Letters, 1985, 55(14): 1464–1467.

[27] MAILHIOT C, YANG L H, MCMAHAN A K. Polymeric nitrogen [J]. Physical Review B, 1992, 46(22): 14419–14435.

[28] 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.

[29] 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.

[30] WANG X L, WANG Y C, MIAO M S, et al. Cagelike diamondoid nitrogen at high pressures [J]. Physical Review Letters, 2012, 109(17): 175502.

[31] LEI L, LIU J Y, ZHANG H Y. Polymeric nitrogen: a review of experimental synthesis method, structure properties and lattice dynamic characterization from large scientific facilities and extreme spectroscopy perspectives [J]. Energetic Materials Frontiers, 2023, 4(3): 158–168.

[32] MA Y M, OGANOV A R, LI Z W, et al. Novel high pressure structures of polymeric nitrogen [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(6): 065501.

[33] ADELEKE A A, GRESCHNER M J, MAJUMDAR A, et al. Single-bonded allotrope of nitrogen predicted at high pressure [J]. Physical Review B, 2017, 96(22): 224104.

[34] YOO C S, TOMASINO D, SMITH J, et al. High energy density nitrogen-rich extended solids [J]. AIP Conference Proceedings, 2017, 1793(1): 130007.

[35] 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.

[36] ZINN A S, SCHIFERL D, NICOL M F. Raman spectroscopy and melting of nitrogen between 290 and 900 K and 2.3 and 18 GPa [J]. The Journal of Chemical Physics, 1987, 87(2): 1267–1271.

[37] 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.

[38] CHENG P, YANG X, ZHANG X, et al. Polymorphism of polymeric nitrogen at high pressures [J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 152(24): 244502.

[39] LIU Y, SU H P, NIU C P, et al. Synthesis of black phosphorus structured polymeric nitrogen [J]. Chinese Physics B, 2020, 29(10): 106201.

［40］ FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095–14107.

［41］ EREMETS M I, GAVRILIUK A G, TROJAN I A. Single-crystalline polymeric nitrogen [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(17): 171904.

On the Existence of Layered Polymeric Nitrogen

LIU Jingyi[1], WU Binbin[1], TAO Yu[1], PU Meifang[1], ZHOU Chunyin[2], LEI Li[1]

（1. *Institute of Atomic and Molecular Physics*, *Sichuan University*, *Chengdu* 610065, *Sichuan*, *China*;
2. *Shanghai Advanced Research Institute*, *Chinese Academy of Sciences*, *Shanghai* 201204, *China*）

Abstract: Under the extreme conditions of high temperature and high pressure, molecular crystal nitrogen breaks the traditional three-bond mechanism and transforms into a single-bond polymerization state. The unique dissociation mechanism of nitrogen under high pressure makes the research significance of polymeric nitrogen beyond the scope of energetic materials, and also has profound scientific significance in the field of fundamental physics. Following the cubic gauche polymeric nitrogen cg-N (space group $I2_13$), the second experimentally discovered layered structure polymeric nitrogen LP-N (space group *Pba*2) has been controversial. The main problem is that, in addition to not being verified by other high-pressure X-ray diffraction experiments, LP-N structure has the similar synthesis temperature and pressure conditions and synthesis pathways, as well as almost the same Raman spectral characteristics as the subsequently discovered black phosphorus structure polymeric nitrogen BP-N (space group *Cmca*). The high-temperature and high-pressure synthesis of LP-N is likely to have a unique phase transition kinetic barrier. In this work, we started from the low-temperature solid-state molecular nitrogen λ-N_2, used double-sided laser-heated diamond anvil cell (LHDAC) technology, combined with high-pressure X-ray diffraction based on the synchrotron radiation and high-pressure Raman scattering spectroscopy, supplemented by first-principles calculations, and observed the *Pba*2 structure of polymeric nitrogen LP-N at the conditions of about 141 GPa and about 2600 K. Combined with first-principles calculations, we compared and analyzed its pressure-dependent evolution of the volume per atom (*p*-*V* curve) and discussed the kinetic factors of LP-N synthesis at high temperature and high pressure. In addition to a more comprehensive understanding of LP-N, this paper further reveals the high-pressure path-dependent characteristics of polymeric nitrogen.

Keywords: polymeric nitrogen; high temperature and high pressure; path dependence; X-ray diffraction; Raman scattering