低压下一种新的聚合氮结构

梁冬梅¹, 刘海燕¹, 甘云丹², 匡安龙¹, 田春玲^{1*}

1. 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715;

2. 西安近代化学研究所, 西安 710065

* 联系人, E-mail: tiancl@swu.edu.cn

2021-03-25 收稿, 2021-05-28 修回, 2021-06-02 接受, 2021-06-03 网络版发表

西南大学专业课程建设项目(5240101911)资助

摘要 聚合氮作为潜在的清洁高能量密度材料有望取代传统的C、H、O、N含能材料, 但是已发现的聚合氮结构无法保存到常规条件下. 因此, 获得能够存在于近常规条件下的聚合氮结构是人们比较关心的问题. 本文结合第一性原理计算和CALYPSO晶体结构预测方法对低压下氮的结构进行搜索. 在30 GPa下发现了一种由氮链和类连五唑构成的聚合氮结构, 其空间群为Cm. 通过焓差曲线分析发现, Cm聚合氮在10~35 GPa压强范围是目前发现的聚合氮结构中最稳定的相结构, 其焓值较已知的偏转立方氮(cg-N)结构、N₆和N₈结构都低. 声子色散计算和弹性常数计算表明, Cm聚合氮具有晶格动力学稳定性和力学稳定性; 分子动力学模拟表明, Cm聚合氮在常温下卸压到一个大气压仍保持结构稳定. 这预示着高压下合成的Cm聚合氮可能被截获和保留到常温常压条件下.

关键词 CALYPSO, 聚合氮, 低压, 第一性原理计算, 分子动力学模拟

聚合氮是氮原子在高温高压条件下以单键(键能160 kJ/mol)或双键(420 kJ/mol)连接的全氮材料^[1~5]. 双原子分子N₂中的三键(N≡N)键能(954 kJ/mol)远高于单键(N-N)或双键(N=N)^[6]键能. 当聚合氮完全分解成N₂时, 由于键合方式改变而放出的能量高于任何其他已知的非核爆炸反应^[7], 其分解的产物又是对环境友好的氮气, 因此, 聚合氮材料被认为是新一代高能量密度含能材料的候选者之一^[8].

氮分子在常压低温条件下是自然界最稳定的化合物之一, 但在高压下它的原子间电荷重新分布, 稳定性被打破, 会形成新的高压聚合相^[9]. 人们利用第一性原理计算预测方法对双原子分子氮在高压下的相变进行了广泛的研究, 提出了许多高压聚合氮结构, 如立方偏转^[10](cg-N)、层状^[11~13]和链状^[14]等聚合氮结构. 其中, 在约50 GPa下, 双原子分子氮发生解离进而聚合形成cg-N(空间群I2₁3), 并且cg-N在50~188 GPa压强范围是

最稳定的结构^[15]; 超过188 GPa后, cg-N将向层状Pba2聚合氮转变^[13], 直至263 GPa被一种与金刚石结构非常类似的笼型聚合氮N₁₀(空间群为I-43m)替代^[16]. 因此, 理论上各种聚合氮的零温相变顺序为cg-N(188 GPa)→Pba2(263 GPa)→N₁₀. 实验上, 2004年, Eremets等人^[6]首次在110~140 GPa压强范围和2000 K下制备了cg-N, 但是在退火和卸压时cg-N只能保存到42 GPa, 在更低压强下将转变回分子晶体结构. 2014年, Tomasino等人^[17]发现, 在温度大于2000 K以及压强大于126 GPa时, cg-N向另一种形式聚合氮转变, 在130~180 GPa压强区间观测到了层状的Pba2结构(LP-N). 2019年, Laniel等人^[18]在244 GPa、3000 K下发现了另一种六角层状聚合氮(P4₂bc). 最近, Laniel等人^[19]和Ji等人^[20]在超过150万大气压与2200 K温度的极端条件下相继制备出了黑鳞褶皱层聚合氮(BP-N). 不幸的是, 以上这些在上百吉帕高压下合成的聚合氮在压强卸载和退火过程中

引用格式: 梁冬梅, 刘海燕, 甘云丹, 等. 低压下一种新的聚合氮结构. 科学通报, 2021, 66: 2908–2914

Liang D M, Liu H Y, Gan Y D, et al. A novel low-pressure structure of polymeric nitrogen (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2908–2914, doi: [10.1360/TB-2021-0295](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0295)

将又回到双原子分子晶体相, 无法在室温和近常压条件下截获下来. 最新的理论研究发现, N_8 ^[21]和 N_6 ^[22]多原子分子晶体聚合氮在低压区域的焓值比cg-N低, 意味着它们比cg-N更稳定. 这两种结构由于近邻原子的静电相互作用, 具有较大的动力学稳定性, 但是对这两种结构的合成实验仍在进行中^[21,22]. 这促使人们寻找较低压强甚至常压下能够存在的新型聚合氮结构.

本文采用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)总能量计算的晶体结构搜索方法, 在30 GPa下发现了一种稳定的聚合氮结构(空间群为Cm). 该结构是一种由氮链和类连五唑构成的独特结构. 分子动力学模拟表明, 在卸压到近常规压强条件时, 该结构仍保存稳定, 具有被截获保存下来的可能性.

1 计算方法

采用基于粒子群优化算法的CALYPSO软件^[23,24]进行结构预测, 所有的能量计算、结构优化以及分子动力学模拟都采用基于密度泛函理论的VASP软件^[25,26]完成. 计算采用广义梯度近似^[27](generalized gradient approximation, GGA)中的Perde-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函^[28]来处理电子交换-关联相互作用. 为了更精确地计算分子体系相互作用, 引入基于DFT-DF3近似^[29]的范德瓦耳斯长程相互作用. 晶体中电子的波函数由平面波基组展开, 由投影缀加平面波赝势(projector augmented wave, PAW)^[30]实现离子实与价电子之间的相互作用势, N元素外层价电子组态为 $2s^2 2p^3$, 平面波截断能设置为900 eV. 结构优化的能量收敛标准和力收敛标准分别设置为 10^{-8} eV/atom和 10^{-3} eV/Å; 布里渊区K点以Gamma

为中心, 具体数值为 $9 \times 12 \times 9$ 网格. 计算声子色散曲线时, 采用基于微扰密度泛函方法(density function perturbation theory, DFPT)的PHONOPY^[31]软件包.

2 结果与讨论

2.1 结构参数

在0~350 GPa压强范围内对含有多达40个N原子的模拟单元进行全局能量最小结构搜索. 在高压区250和300 GPa下, 分别发现了前人已经报道的层状氮 $Pba2$ 、螺旋型氮 $P2_12_12_1$ 和笼型聚合氮 $I-43m$. 值得注意的是, 在低压区30 GPa下, 发现了一种新的聚合氮结构. 该聚合氮的原胞包含10个原子, 空间群为Cm, 如图1(a)所示. 在30 GPa($3.11 \text{ Å}^3/\text{atom}$)下, 通过结构优化, Cm结构的晶格参数如表1所示, 氮原子占据3个不等价的Wyckoff 4b位置和4个不等价的Wyckoff 2a位置. 如图1(b)所示, Cm聚合氮是一种由氮链和类连五唑构成的独特结构, 其中的氮链包含3种(N1、N2、N3)不等价原子(图1(c)), 这三种不等价氮原子形成了“W”型链. “W”型链中的氮氮键长约为1.28 Å, 大于氮氮双键键长(1.25 Å), 但小于氮氮单键键长(1.45 Å). 这样的键长和电子局域有关, 并且可能导致聚合相为金属相. 类连五唑是一种由两个氮五环(N_5)构成的环形 N_{11} 结构, 包含4种(N4、N5、N6和N7)不等价原子, 其中N5、N6和N7三种不等价原子形成一个氮五环(N_5), 键长范围为1.31~1.33 Å, 其键长大于N=N双键(1.25 Å)和三键(1.10 Å)的键长^[3], 属于N-N单键(>1.3 Å). N4作为中心氮原子与两个 N_5 环通过N-N单键共价键合. 传

图1 (网络版彩色)Cm的原胞结构(a)、拓展结构(b)及氮链和类连五唑(c)

Figure 1 (Color online) Primitive cell (a), extended structure (b), and nitrogen chain and pentazole-like N_{11} (c) of Cm

表1 Cm结构在30 GPa下的晶格参数和原子位置

Table 1 Lattice parameters and atomic positions of the Cm at 30 GPa

晶格参数	原子占位	原子位置
$a=5.8097 \text{ \AA}$ $b=4.2811 \text{ \AA}$ $c=6.0961 \text{ \AA}$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=99.57^\circ$	4b (N1)	(0.814, 0.251, 0.689)
	2a (N2)	(0.197, 0.000, 0.706)
	2a (N3)	(0.197, 0.500, 0.695)
	2a (N4)	(0.945, 0.000, 0.323)
	4b (N5)	(0.976, 0.263, 0.225)
	2a (N6)	(0.407, 0.000, 0.334)
	4b (N7)	(0.067, 0.345, 0.047)

统的连五唑是一种环形的 N_{10} 结构, 其稳定性较差^[32]. 类连五唑(即 N_{11} 结构)由于“W”型链的存在, 结构稳定性提高.

2.2 热力学稳定性

为了确定该结构的稳定区间, 计算了 $T=0 \text{ K}$ 时0~60 GPa压强范围内不同聚合氮结构的焓值与压强的函数关系, 如图2所示. Cm聚合氮在10~35 GPa压强范围焓值最低. 在零压下, N_6 结构的焓比cg-N低0.51 eV/atom, 这与Greschner等人^[22]基于PBE泛函计算的结果一致; 但是 N_6 和 N_8 结构的热力学稳定区间为0~10 GPa, 比文献^[21,22]中的稳定区间小, 因为 $10 \leq p \leq 35 \text{ GPa}$ 时, Cm结构成为能量最低的结构. 在10 GPa处, 该结构与cg-N之间的焓差为0.18 eV/atom, 等效温度为2089 K. 当 $35 < p \leq 60 \text{ GPa}$ 时, Cm结构被cg-N替代. 在更高压强下, BP, $I-43m$, $P4_2bc$, $Pba2$ 和 $P2_12_12_1$ 结构的焓值随着压强的增大而减小, 并较Cm结构具有竞争优势.

2.3 动力学稳定性

动力学稳定是结构稳定性的重要判据. 本文用DFPT方法计算了在 $T=0 \text{ K}$, $p=30 \text{ GPa}$ 压强下Cm结构的声子色散曲线. 如图3所示, 在30 GPa压强下, 整个布里渊区没有发现Cm结构的声子虚频, 表明该结构在30 GPa和零温下是动态稳定的. 每个原胞含有10个原子, 所以声子谱共有30条色散曲线. 群论分析表明, Cm结构在 Γ 中心的30个振动模式具有不可约表示: $\Gamma_{Cm} = 17A_1^{IR} + 13A_2^{IR}$, 上标R表示拉曼活动模式, I表示红外模式. 结构的红外和拉曼频率都可以为未来的实验提供有用的信息, 以识别Cm结构.

为了检验结构在常温和不同压强下的热力学稳定

图2 (网络版彩色)不同聚合氮结构的焓差随压强的变化关系
Figure 2 (Color online) Curves of enthalpy difference with pressure for different structures of polymeric nitrogen

图3 Cm结构在30 GPa下的声子色散曲线
Figure 3 Phonon dispersion curves for Cm structure at 30 GPa

性, 构造了一个 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞(160个原子), 进行基于密度泛函理论的分子动力学模拟. 动力学模拟采用等温等压(NPT)系综, 采用Langevin恒温器控制温度, Parinello-Rahman稳压器控制压强, 原子的时间步长为1.0 fs, 每个压强下的总模拟时长为3 ps. 从30 GPa的Cm结构开始, 温度保持300 K不变, 而压强由30 GPa依次降低10 GPa直到为一个大气压. 每个压强下进行3000步原子弛豫, 压强随时间的演化如图4(a)所示. 图4(b)为卸压过程中, Cm结构的总能量随时间的变化, 其中内嵌图为卸压完成后(即0.0001 GPa)的结构图. 可以看出, 总能量分别在30, 20, 10甚至0 GPa左右波动, 该结构卸压到一个大气压后还保持完整. 这些结果表明, Cm结构在室温和环境压强下是亚稳态, 有望在低压条件被捕获和保留下来.

图4 (网络版彩色)分子动力学模拟Cm结构的压强(a)和总势能(b)随时间的变化

Figure 4 (Color online) Time dependence of pressures (a) and total potential energy (b) of Cm structure in the molecular dynamics simulations

2.4 弹性和力学性能

为了研究结构的机械稳定性和力学性能, 采用应力-应变方法计算了Cm聚合氮的力学常数. Cm聚合氮是一种对称性较低的单斜结构, 具有13个独立的弹性常数(C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{16} , C_{22} , C_{23} , C_{26} , C_{33} , C_{36} , C_{44} , C_{45} , C_{55} , C_{66}), 如表2所示. 计算出的弹性常数符合单斜的机械稳定性标准^[33]:

$$\begin{aligned} &C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\ &[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0, \\ &(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0, \\ &(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, [C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) \\ &+ 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] > 0, \end{aligned}$$

表2 计算的单斜Cm结构的弹性常数 C_{ij} (GPa)、体积模量 B (GPa)、剪切模量 G (GPa)、杨氏模量 E (GPa)、泊松比 ν 和 B/G

Table 2 Calculated elastic constants C_{ij} (GPa), bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa), Poisson's ratio ν and B/G of monoclinic Cm

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{15}	C_{22}	C_{23}	C_{26}	C_{33}	C_{35}	C_{44}	C_{46}	C_{55}	C_{66}	B	G	E	ν	B/G
239	57	130	11	1510	56	-6	230	-34	28	-24	62	22	221	67	183	0.36	3.3

$$\begin{aligned} &\{2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) \\ &+ C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) \\ &+ C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}(C_{11}C_{22}C_{33} \\ &- C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23})\} > 0. \end{aligned} \quad (1)$$

因此, 该结构具有力学稳定性. 利用Voigt-Reuss-Hill近似^[34]进一步估计了结构的体积模量 B 和剪切模量 G . 根据Pugh假定^[35], 剪切模量 G 表示抗塑性变形能力, 而体积模量 B 表示抗断裂能力, B/G 表示对延展性行为的测量. $B/G=1.75$ 是区分韧性材料和脆性材料的临界值, $B/G>1.75$ 时, 材料表现为韧性, 否则, 材料表现为脆性. 由表2可以看出, 单斜Cm结构的 B/G 值为3.3, 表现为韧性行为. 此外, 柯西压力($C_{12}-C_{44}$)^[36]的正负值也可以分别表明材料表现出韧性和脆性. 单斜结构的 $C_{12}-C_{44}$ 为正值, 说明单斜Cm结构表现为韧性行为, 与上述讨论一致.

2.5 电子结构性质

为了研究Cm聚合氮的电子结构和成键特征, 在30 GPa下对Cm结构进行了基于PBE泛函的能带结构(band)、分波电荷密度(partial density of state, PDOS)和电子局域密度函数(electron localization function, ELF)计算, 费米能级已处理为 $E=0.0$ eV. 能带结构(图5)结果表明, 该聚合相具有金属性质. 通过电子态密度可以发现, 费米能带附近的金属电子态主要由氮链(N_{chain})的 p_x 和 p_z 轨道贡献. 两条能带穿过费米面导致多个费米“点”. Mattson等人^[37]研究表明, 氮链有望成为一种有趣的金属, 这与本文结构金属电子态主要由氮链(N_{chain})的 p 轨道贡献的结论一致. 图6为Cm在(111)和(100)平面的ELF图. ELF的取值范围为0.0~1.0, 0.0对应蓝色区域, 表示电子离域分布; 0.5对应青色区域, 表示自由电子气; 1.0对应红色区域, 表示电子完全局域, 具有较强的共价键. 如图6所示, 较大的ELF值通常出现在有高电子配对倾向的区域, 如键和孤对. 2配位氮原子与邻近原子间形成 σ 键, 还可能存在 π 键相互作用; 3配位的氮原子与紧邻氮原子只形成 σ 键.

图5 Cm结构在30 GPa时的电子结构性质. (a) 能带结构; 氮链(b)和类连五唑(c)的分波态密度图

Figure 5 Electronic properties of the Cm structure at 30 GPa. (a) Band structure; partial densities of states (PDOS) of the chain N (b) and the pentazole-like N₁₁ (c), respectively

图6 Cm在(111)和(100)平面的电子局域密度图

Figure 6 ELF map shown on the (111) and (100) cross sections of the Cm structure

3 结论与展望

本文通过基于密度泛函理论的结构搜索方法,

研究了聚合氮的低压晶体结构, 报道了一个新的空间群为Cm的聚合氮结构. 通过焓-压关系将Cm结构与其他已知的聚合氮进行了比较, 发现在10~35 GPa范围Cm结构的焓最低, 是热力学最稳定的结构, 并且在低压区(<10 GPa)与N₈和N₆存在热力学竞争性. 声子色散计算、分子动力学模拟和弹性常数计算表明, Cm结构具有动力学稳定性、热力学稳定性和机械稳定性, 且可以在常温下稳定至一个大气压. 通过电子结构性质计算发现, Cm聚合氮是一种金属, 其金属电子态主要由氮链的p_x和p_z轨道贡献. 通过成键分析发现, 2配位氮原子与近邻原子间形成σ键, 还可能存在π键相互作用; 3配位的氮原子与紧邻氮原子形成σ键. 本文的发现丰富了聚合氮的低压相, 为实验合成该结构提供了理论基础. 但是, 关于电子结构成键性质对结构稳定机制的作用, 还有待进一步研究.

参考文献

- Martin R M, Needs R J. Theoretical study of the molecular-to-nonmolecular transformation of nitrogen at high pressures. *Phys Rev B*, 1986, 34: 5082–5092
- McMahan A K, Lesar R. Pressure dissociation of solid nitrogen under 1 Mbar. *Phys Rev Lett*, 1985, 54: 1929–1932
- Plašienka D, Martoňák R. Transformation pathways in high-pressure solid nitrogen: From molecular N₂ to polymeric cg-N. *J Chem Phys*, 2015, 142: 094505

- 4 Özçelik V O, Aktürk O Ü, Durgun E, et al. Prediction of a two-dimensional crystalline structure of nitrogen atoms. *Phys Rev B*, 2015, 92: 125420
- 5 Erba A, Maschio L, Pisani C, et al. Pressure-induced transitions in solid nitrogen: Role of dispersive interactions. *Phys Rev B*, 2011, 84: 012101
- 6 Eremets M I, Gavriluk A G, Trojan I A, et al. Single-bonded cubic form of nitrogen. *Nat Mater*, 2004, 3: 558–563
- 7 Li Y, Feng X, Liu H, et al. Route to high-energy density polymeric nitrogen t-N via He–N compounds. *Nat Commun*, 2018, 9: 722
- 8 Wang X L, Li J F, Chen L. The design of new high energy density materials based on CALYPSO method (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2608–2615 [王晓丽, 李建福, 陈丽. 基于CALYPSO方法的新型高能量密度材料设计. 科学通报, 2015, 60: 2608–2615]
- 9 Li Q, Ma Y M. Phase transitions in light elements under pressure (in Chinese). *Prog Chem*, 2011, 23: 829–841 [李全, 马琰铭. 高压下轻元素单质的结构相变. 化学进展, 2011, 23: 829–841]
- 10 Mailhot C, Yang L H, McMahan A K. Polymeric nitrogen. *Phys Rev B*, 1993, 46: 14419–14435
- 11 Zahariev F, Hu A, Hooper J, et al. Layered single-bonded nonmolecular phase of nitrogen from first-principles simulation. *Phys Rev B*, 2005, 72: 214108
- 12 Zahariev F, Hooper J, Alavi S, et al. Low-pressure metastable phase of single-bonded polymeric nitrogen from a helical structure motif and first-principles calculations. *Phys Rev B*, 2007, 75: 140101
- 13 Ma Y, Oganov A R, Li Z, et al. Novel high pressure structures of polymeric nitrogen. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 065501
- 14 Bondarchuk S V, Minaev B F. Two-dimensional honeycomb (A7) and zigzag sheet (ZS) type nitrogen monolayers. A first principles study of structural, electronic, spectral, and mechanical properties. *Comput Mater Sci*, 2017, 133: 122–129
- 15 Pickard C J, Needs R J. High-pressure phases of nitrogen. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 125702
- 16 Wang X, Wang Y, Miao M, et al. Cagelike diamondoid nitrogen at high pressures. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 175502
- 17 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. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 205502
- 18 Laniel D, Geneste G, Weck G, et al. Hexagonal layered polymeric nitrogen phase synthesized near 250 GPa. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 066001
- 19 Laniel D, Winkler B, Fedotenko T, et al. High-pressure polymeric nitrogen allotrope with the black phosphorus structure. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 216001
- 20 Ji C, Adeleke A A, Yang L, et al. Nitrogen in black phosphorus structure. *Sci Adv*, 2020, 6: eaba9206
- 21 Hirshberg B, Gerber R B, Krylov A I. Calculations predict a stable molecular crystal of N₈. *Nat Chem*, 2014, 6: 52–56
- 22 Greschner M J, Zhang M, Majumdar A, et al. A new allotrope of nitrogen as high-energy density material. *J Phys Chem A*, 2016, 120: 2920–2925
- 23 Wang Y, Lv J, Zhu L, et al. CALYPSO: A method for crystal structure prediction. *Comput Phys Commun*, 2012, 183: 2063–2070
- 24 Wang Y, Lv J, Zhu L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization. *Phys Rev B*, 2010, 82: 094116
- 25 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 26 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1758–1775
- 27 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 28 Hammer B, Hansen L B, Nørskov J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys Rev B*, 1999, 59: 7413–7421
- 29 Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J Chem Phys*, 2010, 132: 154104
- 30 White J A, Bird D M. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Phys Rev B*, 1994, 50: 4954–4957
- 31 Chaput L, Togo A, Tanaka I, et al. Phonon-phonon interactions in transition metals. *Phys Rev B*, 2011, 84: 3519–3523
- 32 Wang L J, Mezey P G, Zgierski M Z. Stability and the structures of nitrogen clusters N₁₀. *Chem Phys Lett*, 2004, 391: 338–343
- 33 Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles. *Phys Rev B*, 2007, 76: 054115
- 34 Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc Phys Soc A*, 1952, 65: 349–354
- 35 Pugh S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos Mag J Sci*, 1954, 45: 823–843
- 36 Cui S X, Wei D Q, Hu H Q, et al. Mechanical instability and ideal strengths of layered M₂SC (M = Ti, Zr, and Hf) compounds. *J Appl Phys*, 2013, 113: 083516
- 37 Mattson W D, Sanchez-Portal D, Chiesa S, et al. Prediction of new phases of nitrogen at high pressure from first-principles simulations. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 125501

Summary for “低压下一种新的聚合氮结构”

A novel low-pressure structure of polymeric nitrogen

Dongmei Liang¹, Haiyan Liu¹, Yundan Gan², Anlong Kuang¹ & Chunling Tian^{1*}¹ School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;² Xi'an Institute of Modern Chemistry, Xi'an 710065, China* Corresponding author, E-mail: tiancl@swu.edu.cn

Polymeric nitrogen is a material of high energy density with single bond (bond energy 160 kJ/mol) or double bond (420 kJ/mol) of nitrogen atoms under high temperature and high pressure. When polymeric nitrogen is completely decomposed into N₂, the energy released by the change of bonding mode is higher than that of any other known non-nuclear explosion reactions, and the decomposed product is environmentally friendly nitrogen. Therefore, polymeric nitrogen is considered as one of the candidates for the new generation of energetic materials with high energy density.

Many novel forms of polymeric nitrogen are predicted theoretically under high pressure, such as layered structure, chain structure, chair mesh structure, cage structure, and pure nitrogen metal salt *P4/nbm* structure. Experimentally, the polymeric nitrogen synthesized under extreme conditions includes cubic-biased nitrogen (cg-N), layered polymeric nitrogen (LP-N), hexagonal-layered polymeric nitrogen (*P4₂bc*), and black-scale pleated polymeric nitrogen (BP-N), but these polymeric nitrogen structures cannot be preserved in ambient conditions. The latest theoretical calculation shows that the enthalpy of N₈ and N₆ polyatomic molecular crystals is lower than that of cg-N in the low-pressure region, which means that they are more stable than cg-N and can be stable at room temperature and ambient pressure, but they have not been synthesized in the experiment. In view of poor structural stability of polymerized nitrogen under high pressure, people need to obtain a new type of polymeric nitrogen that can be stable under nearly conventional conditions.

Here, we have extensively explored the low-pressure crystal structures of nitrogen by first principles simulation combined with crystal structure prediction method. We found a polymeric nitrogen structure composed of a nitrogen chain and pentazole-like N₁₁. The spatial symmetry group of the polymeric nitrogen is Cm. The structure proposed in this paper is different from traditional pentazole and has thermodynamic stability in a certain range. According to enthalpy difference curve, it is found that Cm polymeric nitrogen is the most steady polymerization phase in the pressure range of 10–35 GPa, and its enthalpy value is lower than that of the known deflection cubic gauche nitrogen (cg-N) structure and layered polymeric nitrogen structure. The phonon dispersion calculation and elastic constant calculation show that Cm polymeric nitrogen has lattice dynamic stability and mechanical stability. The molecular dynamics simulation based on first principles shows that the structure of Cm polymeric nitrogen maintains stability when it is depressurized to one atmosphere at room temperature, indicating that the synthesis of Cm polymeric nitrogen under high pressure may still exist in the form of metastable state at room temperature and atmospheric pressure. The calculation of the electronic structure properties displays that Cm polymeric nitrogen is metallic, and the electronic states of the metal are mainly contributed by the p_x and p_z orbitals of the nitrogen chain. Two energy bands pass through the Fermi surface, resulting in multiple Fermi “points”. The bonding analysis shows that the 2-coordinated nitrogen atoms form σ bonds with its nearest neighbor. There may be π bond interaction; 3-coordinated nitrogen atoms only form σ bonds with the nearest nitrogen atoms. The discovery of this paper enriches the low-pressure phase of polymeric nitrogen and provides theoretical support for experimental research.

CALYPSO, polymeric nitrogen, low pressure, first-principles calculations, molecular dynamics simulationdoi: [10.1360/TB-2021-0295](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0295)