

# ПОИСК ПУТЕЙ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ОБЗОР)

В. Е. Зарко

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, zarko@kinetics.nsc.ru

Полиазотистые соединения (содержащие только атомы азота) выступают в качестве перспективных кандидатов на роль высокоэнергетических материалов, могущих найти применение в ракетной технике. Высокое содержание энергии в них обусловлено значительной разницей энергии связей атомов азота. В частности, молекулярный азот ( $N_2$ ) характеризуется уникально прочной тройной связью — 229 ккал/моль, тогда как энергия одиночной связи составляет лишь 38.4 ккал/моль. По теоретическим оценкам импульс реактивной силы при использовании полиазотистых соединений может достигнуть значения  $350 \div 500$  с, при этом плотность вещества может находиться в пределах  $2.0 \div 3.9$  г/см<sup>3</sup>. Представлен краткий обзор современного состояния экспериментальных и теоретических исследований в области химии полиазотистых соединений.

Ключевые слова: полиазотистые соединения, энергия связей, удельный импульс, полимерный азот.

## ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в развитии ракетной техники в значительной мере зависит от успехов в области создания новых высокоэнергетических материалов, обладающих высокими значениями энтальпии образования и плотности исходного вещества. Выполнение первого требования обеспечивает увеличение скорости и дальности полета ракеты, а выполнение второго — увеличение полезной нагрузки при сохранении общей массы ракеты. Специфика второго требования нашла отражение в современной терминологии: в XXI в. в западной литературе для обозначения нового поколения высокоэнергетических материалов прочно вошел в обиход термин HEDM (high energy density material) [1]. В русской литературе эквивалентный термин отсутствует, можно предложить аббревиатуру ПВЭМ (плотный высокоэнергетический материал или энергетический материал высокой плотности).

Полиазотистые соединения (ПАС), которыми принято называть аллотропные модификации азота, т. е. соединения, состоящие только из атомов азота (вида  $N_2$ ,  $N_3$ ,  $N_4$  и т. п.), выступают в качестве перспективных кандидатов на роль ПВЭМ. Согласно теоретическим и пока еще немногочисленным экспериментальным данным для них характерны

уникально высокие значения энтальпии образования ( $2 \div 5$  ккал/г) и достаточно высокие значения плотности в конденсированной фазе ( $2 \div 4$  г/см<sup>3</sup>) [2]. Считается, что их использование может позволить твердым ракетным топливам соперничать по энергетической эффективности с жидкими топливами. Дополнительным преимуществом при использовании ПАС в качестве ракетных топлив может служить то, что при их распаде образуется чистый (молекулярный) азот, который не наносит вреда окружающей среде.

Отличительная особенность ПАС состоит в том, что их термическое разложение сопровождается выделением большого количества тепла. Это обусловлено тем, что входящие в их состав атомы азота соединены одинарными или двойными связями, значительно более слабыми, чем тройная связь в молекулярном азоте  $N_2$ . Действительно, энергия тройной связи  $N \equiv N$  характеризуется рекордно высоким значением 229 ккал/моль, тогда как для двойной связи  $N = N$  она равна 100 ккал/моль, а у одинарной  $N - N$  всего лишь 38.4 ккал/моль [3]. Соответственно сумма энергий трех одинарных связей или полутора двойных оказывается меньше энергии тройной связи. Отметим, что для атомов углерода наблюдается обратное соотношение между энергиями связей, а именно, энергия тройной связи меньше суммы трех одинарных или полутора двойных связей: 194.9 ккал/моль для  $C \equiv C$ , 143.7 ккал/моль

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00636-а).

для  $C\equiv C$  и 87.6 ккал/моль для  $C-C$ . На практике это означает, что для соединений углерода характерно наличие стабильных полимеров, а для азота, напротив, стабильных мономеров. Природные аллотропные модификации азота до настоящего времени не обнаружены, за исключением молекулярного азота.

ПАС — типичные представители класса эндотермических соединений, характеризующихся положительной энтальпией образования. В связи с ее большим значением ПАС в целом отличаются высокой степенью термодинамической неустойчивости, не позволяющей им существовать в свободном состоянии. Однако при условии успешного решения задачи стабилизации таких соединений их последующее использование, в частности, в ракетных двигателях может принести существенные энергетические выгоды. При этом меняется принцип получения рабочего тела — высокоэнтальпийного газа. Вместо классической схемы окисления углеводородов, традиционно используемой в ракетных двигателях для нагрева продуктов реакции, экзотермическое разложение полиазотов само по себе приводит к образованию горячего молекулярного азота, создающего реактивную силу при истечении из сопла. Пример расчета пустотного удельного импульса реактивной силы  $I_{удп}$  (силы тяги, создаваемой 1 кг топлива) для гипотетических составов, содержащих полиазотистые соединения, показывает перспективы их применения в ракетной технике. В табл. 1 представлены результаты расчета баллистических параметров для модельных составов, включающих ПАС, а также стандартные компоненты — ПХА (перхлорат аммония,  $NH_4ClO_4$ ) и алюминий. В качестве горючего связующего взят «инертный» углеводородный

полимер с условной формулой  $CH_{1.7}$  и энтальпией образования  $-64$  ккал/г [4].

Для проведения расчетных оценок выбрано полиазотистое соединение в форме  $N_4$  (тетраэдрическая структура). По данным квантово-химических расчетов теплота образования его различных изомеров  $\Delta_f H_{gas}^{0 K}$  варьирует в диапазоне  $174 \div 211$  ккал/моль [3]. Для простоты расчеты проведены со средним значением теплоты образования 200 ккал/моль (3570 ккал/г). Как указано выше, экспериментальные данные по характеристикам ПАС крайне скудны, поэтому для оценок приходится использовать результаты квантово-химических расчетов. Отметим, что высокоточные квантово-химические вычисления теплоты образования возможны только для газовой фазы. Соответственно в расчетных работах обычно приводится теплота образования веществ в газообразном состоянии (чаще при температуре 0 К —  $\Delta_f H_{gas}^{0 K}$ ). И поскольку энтальпия образования вещества в конденсированном состоянии отличается от газофазного на неизвестную величину энтальпии сублимации, расчетные данные для таких соединений следует рассматривать как приближенные.

Из таблицы видно, что расчетные характеристики удельного импульса при использовании ПАС сопоставимы и даже превосходят характеристики известных жидких топлив:  $I_{удп} = 300$  с для пары «горючее RP-1 (типа керосина) + жидкий кислород» и  $I_{удп} = 390$  с для пары «жидкий водород + жидкий кислород» [5]. При этом удельная масса композиции на основе ПАС существенно выше, чем в случае жидких топлив. Рекордные значения удельного импульса может дать использование односвязного полимерного азота в уникальной кристаллической форме (так называемая гош-структура, о которой подробнее сказано ниже). Такой твердый азот имеет расчетную плотность  $3.9$  г/см<sup>3</sup> и теплоту образования 290 ккал/моль (4970 ккал/г) [6], что обеспечивает теоретическое значение удельного импульса  $I_{удп} = 510 \div 513$  с при температуре в камере  $\approx 8540$  К.

Оценочные расчеты показывают, что при использовании топлив с высоким содержанием  $N_4$  температура газов в камере сгорания может превысить  $(6 \div 7) \cdot 10^3$  К, и это является существенной проблемой для практического применения топлив, содержащих ПАС. Кроме того, анализ опубликованных данных по

Расчетные значения пустотного удельного импульса ( $I_{удп}$ ) и температуры в камере сгорания ( $T_c$ ) при вариации массового содержания компонентов топлива ( $p = 70$  атм)

$CH_{1.7}$ , %	$N_4$ , %	ПХА, %	Al, %	$I_{удп}$ , с	$T_c$ , К
10	—	70	20	289.8	3667
10	20	56	14	320.4	3934
10	40	42	8	349.1	4136
10	60	30	—	379.9	4680
10	90	—	—	419.3	6338
—	100	—	—	458.6	7793

казывает, что в настоящее время отсутствуют стабильные полиазотистые соединения, доступные для практического использования. Таким образом, перспективы применения ПАС можно рассматривать лишь в отдаленном будущем.

Настоящий обзор построен следующим образом: вначале приведена справка об истории открытий в области полиазотистых соединений, далее изложены результаты теоретических исследований и экспериментальных работ по синтезу новых материалов, в конце обзора дана краткая сводка основных достижений в области исследования ПАС на сегодняшний день.

### ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Молекулярный азот  $N_2$  был впервые выделен из воздуха английскими химиками в 1772 г. [7]. Первооткрыватель азота Д. Разерфорд назвал его «мертвым» газом. Спустя 118 лет, в 1890 г., был открыт анион азиды  $N_3^-$  [8], соли которого метастабильны и разлагаются с большим выделением тепла. Еще через 109 лет, в 1999 г., было впервые синтезировано соединение, содержащее катион  $N_5^+$  [5]. Следует отметить, что на сей раз синтезу предшествовали серьезные теоретические исследования, позволившие предсказать возможность существования множества метастабильных полиазотистых соединений, от  $N_3$  до  $N_{60}$  [3]. Практическая реализация этих предсказаний связана с преодолением громадных технических трудностей — необходимо получать вещества, нестабильные в стандартных условиях. Тем не менее, в последующие годы экспериментально были получены катион  $N_3^+$ , анион  $N_5^-$  и нейтральные молекулы  $N_3$  и  $N_4$  [3]. Кроме того, в 2001–2004 гг. удалось осуществить синтез твердого азота — в аморфной и полимерной кристаллической формах, а в 2007 г. появилось сообщение о создании композитного материала, содержащего небольшое количество соединения  $N_8$  на углеродных нанотрубках (детали изложены в параграфе «Экспериментальные исследования»). Более подробная информация о достижениях в области теории и практики исследований по новым полиазотистым соединениям представлена ниже.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Квантово-химические расчеты характеристик полиазотистых соединений активно проводятся со второй половины прошлого столетия. В 1976 г. была опубликована работа [9], посвященная результатам теоретических и экспериментальных исследований свойств ПАС, в том числе исследований по синтезу твердого азота. В 2006–2007 гг. появились обстоятельные обзоры [3, 6], дающие детальную картину состояния теоретических исследований в данной области. Анализ обзоров и оригинальных работ показывает, что получение объективных и надежных теоретических данных требует применения расчетных методов высокого уровня. Как указано в обзоре [6], теоретические исследования призваны решать следующие задачи: 1) определить минимумы на графике поверхности потенциальной энергии, отвечающие различным конформерам и изомерам соединений с заданной структурной формулой; 2) установить степень устойчивости данной структуры к мономолекулярному распаду; 3) определить свойства структуры, которые стабилизируют данное соединение. На практике с использованием сравнительно простых в вычислительном отношении методов, как правило, теории функционала плотности, проводятся оптимизация геометрии и расчет относительной энтальпии различных изомеров при 0 К. При этом для каждой структурной формулы существуют многочисленные изомеры, которые обладают различной термодинамической стабильностью. Задача теории далее состоит в том, чтобы оценить устойчивость конкретных изомеров и дать рекомендации для их синтеза. Качественная оценка устойчивости соединения выполняется на основе расчетных значений активационных барьеров первичных реакций распада либо (для безбарьерных реакций) энергий диссоциации связей. Барьеры первичных реакций должны быть достаточно велики (порядка 20 ккал/моль), чтобы обеспечить сравнительно продолжительное время жизни соединений, достаточное для их экспериментального обнаружения и последующего практического использования.

Теоретические исследования полиазотистых соединений начинались с изучения аллотропных модификаций триазота  $N_3$ . В первом сообщении об открытии аниона  $N_3^-$  [8] при анализе водных растворов  $HN_3$ , сделанном в далекую эпоху «доквантовой химии», была вы-

сказана гипотеза о циклической структуре  $N_3^-$ . Много позже, в процессе исследования высокоинтенсивного фотолиза азидов водорода, была обнаружена стабильная молекула  $N_3$ , которая оказалась линейным радикалом [10]. В теоретических работах [11, 12] с увеличивающейся точностью были рассчитаны геометрия и частоты нормальных колебаний линейного радикала  $N_3$ . Эту молекулу характеризует достаточно высокое энергосодержание. Так, согласно расчетам [13] теплота образования  $N_3$  равна  $112 \pm 5$  ккал/моль, что близко к значению 109.3 ккал/моль, найденному в [14].

В продолжающихся теоретических работах ряд исследователей вернулись к идее циклической структуры молекулы  $N_3$ . Сравнительно недавно в работе [15] были проведены детальные расчеты энергий основных электронных состояний для соединений  $N_3$ , показавшие, что наряду с устойчивой линейной структурой существует метастабильная циклическая форма изомера  $N_3$  (в виде равнобедренного треугольника с длиной связей по 1.4659 Å и углом между ними 49.8°). Энергетический барьер для перехода от циклического к линейному изомеру равен 32.1 ккал/моль, а для разложения на атомарный и молекулярный азот,  $N(^2D) + N_2$ , равен 33.1 ккал/моль. Это дает перспективу для попыток экспериментального обнаружения данного изомера. В работе же [15] с использованием метода MRCISD(T) получено значение длины связи в линейном изомере, равное 1.1854 Å.

В последние два десятилетия наряду с нейтральным изомером теоретически исследовались также катион  $N_3^+$  [16–18].

Работы по теоретическому изучению структуры тетраазота  $N_4$  ведутся с начала 1990-х годов. Первые теоретические исследования были посвящены свойствам ван-дер-ваальсова комплекса  $(N_2)_2$  [19, 20]. Помимо этого, достаточно активно изучался катион  $N_4^+$  [21, 22], который ранее был экспериментально зарегистрирован в условиях электрического разряда [23]. Предполагается, что  $N_4^+$  может служить прекурсором для получения нейтрального соединения  $N_4$ , представляющего большой практический интерес.

Наиболее подробные расчетные данные получены по тетраэдрической молекуле  $T_dN_4$ : с использованием методов высокого уровня (MP4SDQ/DPZ) была оптимизирована геометрия (длины связей оказались равны

1.419 Å) и рассчитана энтальпия образования —  $\Delta_f H_{gas}^0 = 195$  ккал/моль [24]. Затем эти данные неоднократно уточнялись, и расчеты с использованием современных методов (DFT(B3LYP), CCS D(T) и CASS(12, 12)) показали, что более стабильными являются изомеры  $N_4$  со строением в виде открытой цепи. В частности, в работе [25] установлено, что изомер со структурой  $C_s$  имеет минимум на поверхности потенциальной энергии, который лежит на 13.4 ккал/моль ниже уровня  $T_dN_4$ . С другой стороны, расчеты [26], проведенные для условий высоких давлений, свидетельствуют о наличии относительно устойчивой формы  $T_dN_4$  при больших плотностях вещества.

Теоретическое исследование пентаазота ведет начало с работы [27], опубликованной в 1991 г. Затем наблюдалось некоторое затишье, которое прервалось после опубликования успешной экспериментальной работы [28], в которой сообщалось об открытии катиона  $N_5^+$ . Структура  $N_5^+$  была рассчитана в [29], найдена также теплота образования — 351 ккал/моль. Впоследствии близкое значение (353 ккал/моль) было получено в работе [30]. В ней же приведена расчетная теплота образования аниона  $N_5^-$  при  $T = 0$  К, равная 62.3 ккал/моль. Интересные данные, касающиеся структуры потенциально стабильных форм нейтральной молекулы  $N_5$ , опубликованы в [31]. Теплота образования этой молекулы при  $T = 0$  К оценена в 179 ккал/моль. В названной работе была также детально рассчитана структура аниона  $N_5^-$ , который ранее обсуждался в [32]. Детальный анализ устойчивости соединений с участием катиона  $N_5^+$  показал [30], что комплекс  $N_5^+N_5^-$  характеризуется сильной неустойчивостью. В то же время согласно этому анализу «теплота образования»  $N_5^+N_5^-$  (распад на 5 молекул  $N_2$ ) составляет  $\approx 297$  ккал/моль, а ожидаемая плотность в конденсированной фазе  $\approx 1.5$  г/см<sup>3</sup>. Такие параметры вещества делают его потенциальным кандидатом на роль высокоэнергетического монотоплива в случае, если удастся получить термодинамически устойчивое соединение.

В теоретических исследованиях структуры шестичленного полиазота, нейтральной молекулы  $N_6$ , обнаружено большое число изомеров. Поэтому потребовалось сопоставление результатов расчетов по разным теориям, чтобы

осуществить отбор потенциально устойчивых соединений. В результате получено, что призматическая структура ( $D_{3h}$ -симметрия) обладает достаточно высокой энергией диссоциации, превышающей 34 ккал/моль [33], и может быть рекомендована для экспериментального изучения.

Менее оптимистичные оценки экспериментального обнаружения следуют из результатов расчетов структуры  $N_8$ . Проводимые с 1990 г. теоретические расчеты [34–37] показали, что практически все изученные изомеры  $N_8$  имеют низкие барьеры диссоциации. Это не позволяет надеяться на получение стабильного соединения, но не запрещает попытки его экспериментального обнаружения. Потенциально наибольшей теплотой образования обладает азапентален (225 ккал/моль, планарная форма с двумя циклами,  $D_{2h}$ ), что превосходит теплоту образования октаазакубана ( $O_h$ -симметрия, 198 ккал/моль) [35], широко представленного в популярных статьях по полиазотистым соединениям.

Надежные данные по полиазотистым соединениям, содержащим более восьми атомов азота, трудно получить из-за большого объема и сложности вычислений, однако развитие вычислительной техники вселяет надежду на решение этих проблем в ближайшем будущем. Отметим работы, посвященные исследованию гигантских молекул, содержащих 60 и более атомов азота. Впервые расчеты молекулы  $N_{60}$  были опубликованы в 1997 г. [38] и сделано заключение, что структура  $S_6$ , собранная из блоков по 12 атомов азота, обладает наилучшей устойчивостью. Позже расчеты, выполненные в Ливерморской национальной лаборатории США [39], показали возможность образования молекулы  $N_{60}$  из шести звеньев по 10 атомов азота. Сделано предположение, что молекула «азотного фуллерена» может быть экспериментально получена в условиях экстремально высоких давлений. Затем в работе [40] было проведено детальное исследование структуры и устойчивости молекулы  $N_{60}$  и установлено, что теория более высокого уровня (B3LYP по сравнению HF), учитывающая динамические электронные поправки, дает более низкие значения энтальпии образования  $N_{60}$  (распад  $N_{60}$  на 30  $N_2$ ), а именно 1623 ккал/моль вместо 2430 ккал/моль [39].

В последнее время появились также сообщения о расчетах потенциально устойчивых

соединений вида азотных нанотрубок,  $N_{78}$  [41] и каркасных цилиндрических форм  $N_{84}$  [42].

Существенный раздел теоретических исследований составляют работы по воздействию экстремально высоких давлений на молекулы азота. Общепринято, что в результате такого воздействия должны разрушаться ковалентные связи в молекулах. Ожидается, что азотные молекулы под действием давления вначале будут образовывать цепные структуры, затем слоистые и, наконец, структуры твердого тела. Многочисленные примеры расчета таких структур содержатся в ранних работах [43, 44], но в последующих исследованиях [45, 6] установлена уникальная особенность поведения азотных молекул: переход при высоких давлениях непосредственно в структуру твердого тела высокой плотности ( $3.9 \text{ г/см}^3$ ) — кубическую гош-структуру (Cg-structure). Cg-структура представляет собой полностью координированную трехмерную структуру, аналогичную алмазной для углеродных атомов, но имеющую левостороннюю и правостороннюю формы [6]. Предполагается, что обе формы могут одновременно существовать в образце после сжатия. Наряду с названной Cg-структурой, расчет дает многочисленные цепные структуры, существенно уступающие ей по энергетике. Однако в работе [6] описана сравнимая по энергии структура, названная НРС — гексагонально упакованные цепи (hexagonally packed chains). При давлениях выше 400 ГПа она трансформируется в полностью связанную структуру, в которой каждый атом азота связан с тремя соседями. Интерес к структуре НРС обусловлен также тем, что она может иметь металлическую природу, а это дает перспективу создания сверхпроводящего материала с относительно высокой температурой фазового перехода. Основной проблемой при этом остается структурная неустойчивость соединения.

В детальном обзоре [46], посвященном анализу имеющейся в литературе теоретической информации о структуре полиазотистых соединений при высоких давлениях, подчеркнуто, что в свете результатов выполненных в последние годы расчетов фазовая диаграмма азота представляется значительно более интересной и сложной, чем она выглядела еще несколько лет назад. В частности, в этом обзоре описана перспективная в плане термодинамической устойчивости структура плотного

азота ( $2.76 \text{ г/см}^3$  при  $p = 35 \text{ ГПа}$ ) с Имми-симметрией. Эта структура рассматривается в качестве промежуточной между структурами молекулярного азота при низких давлениях и одноатомного азота при высоких давлениях. Сделано предположение, что такой метастабильный материал может найти практическое применение в условиях атмосферного давления при криогенных температурах.

Систематический подход к поиску новых фаз односвязного полимерного азота при высоком давлении изложен в работе [47]. Сообщается, что в рамках такого подхода наряду с уже известными формами (Cg, BP, A7 и LB — кубическая гош-структура, черный фосфор, мышьяк и лодочная слоевая структуры) полимерного азота удастся рассчитать еще 8 новых метастабильных форм односвязного азота. При этом, согласно данным расчетов, новые формы могут сохранять стабильность при низких давлениях, тогда как широко обсуждаемые в литературе формы BP и A7 при низких давлениях неустойчивы.

В заключение этого параграфа необходимо упомянуть о попытках теоретически рассчитать устойчивые полиазотистые соединения с включением посторонних атомов. Один из вариантов решения задачи предложен в работе [6]. Было показано, что включение атомов водорода ведет к пассивации структуры аморфного односвязного азота. Другой вариант предложен канадскими исследователями, которые рассмотрели возможность допирования или капсуляции углеродных нанотрубок полиазотистыми соединениями вида  $N_4$  и  $N_8$ . Первоначально предполагалось, что соединение  $N_4$  может быть включено в стенку нанотрубки (допирование), а соединение  $N_8$  капсулировано внутри трубки [48]. При этом теоретическое максимально возможное содержание  $N_4$  в нанотрубке может составить 10 %, а максимальное содержание  $N_8$  должно быть в  $1.5 \div 2$  раза меньше. В последующей работе [49] сделан более подробный расчет структурированной системы « $N_8$  — углеродная нанотрубка» и дано физическое обоснование существования и стабильности такой системы. Оно заключается в том, что за счет переноса заряда осуществляется гибридизация состояний проводимости для цепи азотных атомов и углеродной нанотрубки. Молекулярно-динамические расчеты показали, что система сохраняет устойчивость при нормальных условиях ( $p = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ), и

это открывает перспективу для ее практического применения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Синтез $N_3$

Анион азиды  $N_3^-$  был экспериментально обнаружен в конце XIX столетия [8], но его детальное исследование началось полвека спустя. Из теории известно, что наименьшей потенциальной энергией обладает линейная структура, так называемый линейный радикал  $N_3$ . Экспериментальные доказательства его существования были получены в экспериментах по флеш-фотолизу  $NH_3$  [10, 50]. Измеренную в [50] длину связи между соседними атомами азота в  $N_3$ -радикале, равную  $1.1815 \text{ \AA}$ , удалось теоретически рассчитать [15] лишь через 40 лет, в 2005 г. Приблизительно в это же время на основе анализа экспериментов [51, 52] по фотолизу  $ClN_3$  под действием ультрафиолетового излучения ( $\lambda = 235 \text{ нм}$ ) сделано предположение о существовании циклического изомера  $N_3$ . Энергетический спектр продуктов разложения  $ClN_3$  содержит вклад от «медленного  $N_3$ », названного HEF- $N_3$  (высокоэнергетическая форма  $N_3$ ). Впоследствии существование нейтрального HEF- $N_3$  было подтверждено в экспериментах [53] по фотолизу  $HN_3$ , содержащему меченые атомы водорода. Совсем недавно опубликованы экспериментальные данные [54] по обнаружению сравнительно долгоживущих частиц циклического  $N_3$  (микросекундный диапазон времени жизни), образованных при фотохимическом разложении метилазида,  $CH_3N_3$ , под воздействием излучения с длиной волны  $196 \text{ нм}$ .

В дополнение к работам по  $N_3^-$  и нейтральному  $N_3$  известны также работы по экспериментальному исследованию азидного катиона  $N_3^+$ . Так, в 1982 г. была определена энергия ионизации  $N_3^+$ , равная  $11.06 \pm 0.01 \text{ эВ}$  [55], что далее было подтверждено в работах [56, 57].

### Синтез $N_4$

Первые экспериментальные наблюдения тетраазота касались образования радикального катиона  $N_4^+$  при действии электрического разряда в азоте [58, 59]. Гораздо труднее оказалось обнаружить нейтральную молекулу  $N_4$ , предсказанную и описанную в многочисленных теоретических исследованиях (см.

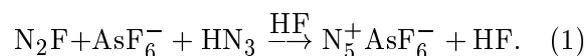
[3]). Попытки обнаружения  $N_4$  при действии электрического разряда в азоте и осаждении получающихся продуктов на охлажденном жидким гелием стекле не дали положительного результата [60]. Первый успех пришел в 2002 г., когда с помощью сложной масс-спектрометрической методики (neutralization-ionization mass spectrometry — NRMS) удалось зарегистрировать сигнал от молекулы  $N_4$  [61, 62]. Это наблюдение было подтверждено тем же методом два года спустя в обстоятельной работе [63], в которой были проделаны детальные квантово-химические расчеты и экспериментально измерены масс-спектры как ионов  $N_3^+$ ,  $N_4^+$ , так и молекулы  $N_4$ . Суть методики состоит в следующем. Вначале в первичную ячейку запускается поток ионов  $N_4^+$ , который подвергается бомбардировке электронами. В результате образуются нейтральная молекула  $N_4$  и заряженные фрагменты. На входе во вторую ячейку устанавливается отклоняющий электрод с напряжением +500 В, который удаляет из газового потока все заряженные частицы. Результирующий газ имеет масс-спектр с нулевой интенсивностью ионов. Затем проводится дополнительная ионизация газовых частиц и регистрируется масс-спектр, содержащий сигналы с  $m/z = 14, 28$  и  $56$  (соответственно  $N^+$ ,  $N_2^+$  и  $N_4^+$ ). Таким образом, технология эксперимента включает получение интенсивного потока начальных ионов  $N_4^+$ , накопление сигнала от вторично ионизированных нейтральных молекул  $N_4$ , а также вариацию величин энергии ионизации и нейтрализации. Было установлено, что энергия нейтрализации молекулы димера  $N_2 \cdot N_2$   $14.5 \div 14.7$  эВ, соответствующей ван-дер-ваальсову кластеру. Согласно результатам работ [61–63] методика NRMS дает возможность регистрировать сигналы от нейтральных молекул  $N_4$  с временем жизни  $\approx 1$  мкс. Следует, однако, отметить, что полного соответствия экспериментальных и теоретических результатов по молекуле  $N_4$  до настоящего времени добиться не удалось.

### Синтез $N_5^+$ и $N_5^-$

Сообщение американских исследователей о синтезе катиона  $N_5^+$  в начале 1999 г. было охарактеризовано как крупное достижение в химии полиазотов [64]. Катион  $N_5^+$  оказался тре-

тым аллотропным соединением азота после  $N_2$  и  $N_3^-$ , ставшим доступным человеческой практике. С его открытием приобрели реальные черты наши ожидания в области создания высокоплотных энергетических материалов. Расчетное значение энтальпии образования  $N_5^+$  составляет 350 ккал/моль (или 5 000 кал/г).

Первый синтез катиона  $N_5^+$  был осуществлен при температуре  $-78$  °С по реакции



Полученная соль была детально охарактеризована с помощью рамановской и ядерно-магнитной спектроскопии. При этом обнаружено, что данное соединение может храниться при комнатной температуре, но взрывным образом способно реагировать с водой и органическими веществами. В результате интенсивных исследований через короткое время была синтезирована соль  $N_5^+ SbF_6^-$ , устойчивая до температуры 60 °С и малочувствительная к удару [65]. Затем последовал синтез других солей, термостабильных при температурах до  $50 \div 60$  °С:  $N_5^+ SnF_5^-$  и  $N_5^+ B(CF_3)_4^-$ . Краткое описание этих исследований дано в работе [66]. Сделан вывод, что сравнительно низкая термостабильность солей, содержащих катион  $N_5^+$ , обусловлена его собственной неустойчивостью.

К сожалению, перечисленные выше соли обладают низким энергетическим потенциалом, что побудило к поиску подходящего высокоэнергетического аниона. После многочисленных попыток были синтезированы [66] соли с рекордным содержанием азота:  $N_5^+ [P(N_3)_6]^-$  и  $N_5^+ [P(N_3)_4]^-$ . Недостатком этих соединений является высокая чувствительность к механическим и тепловым воздействиям, и это заставляет продолжить поиски путей реализации высокого энергетического потенциала катиона  $N_5^+$ .

Один из возможных вариантов решения поставленной задачи состоял в синтезе соединения  $N_5^+ N_5^-$ , что потребовало разработки метода получения  $N_5^-$ . Теоретически предсказанный циклический анион  $N_5^-$  был впервые [67] экспериментально получен и охарактеризован всё той же группой американских исследователей в 2002 г. Наилучшие результаты достигнуты при работе с солью парапентазолилфенолят пиридиния в растворе ацетонитрила при использовании исходного реагента с меченым атомом  $^{15}N$ . Попытки других

исследователей получить  $N_5^-$  в реакциях с разрывом связи C—N или путем окисления параметоксифениловых групп не увенчались успехом. Не дали результатов и попытки экспериментаторов синтезировать устойчивое соединение  $N_5^+N_5^-$  с использованием солей, содержащих катион и анион  $N_5$ , а также синтезировать соединение  $N_5^+N_3^-$ . Как было показано впоследствии в теоретических расчетах и экспериментально [30], соединения катиона  $N_5^+$  с анионами  $N_5^-$  и  $N_3^-$  термодинамически неустойчивы и их разложение происходит с низкой энергией активации.

### Полимерный азот

В соответствии с общими физическими представлениями в условиях сверхвысоких давлений молекулярное движение азота становится затрудненным, двухатомный газ диссоциирует и переходит в твердую фазу (аналогично получению металлического водорода). Предсказанный теоретически в 1980-е годы твердый «аморфный азот» был впервые получен в 2001 г. [68] методом сжатия азота в алмазной наковальне. Твердое вещество черного цвета оказалось стабильным при давлениях 100 ÷ 240 ГПа и температурах 100 ÷ 300 К. При снижении температуры ниже 100 К и постепенном уменьшении давления «аморфный азот» мог быть сохранен при атмосферном давлении. Это вещество обладает свойствами полупроводника с узкой зоной проводимости и не обнаруживает признаков кристаллической структуры при исследовании методами рентгеновской дифракции (аморфное тело). Согласно теории полученное вещество состоит из кластеров немалекулярного азота. Другая предсказанная форма существования твердого азота была экспериментально получена в 2004 г. [69] путем сжатия молекулярного азота в алмазной наковальне до давления 140 ГПа при температуре в ячейке (лазерный нагрев) более 2000 К. Эта форма представляет собой кубическую гош-структуру, Cg-N, и существует в виде полимерного кристаллического азота с одиночными ковалентными связями, соединяющими 3 соседних атома. За сходство со строением алмаза (в котором, однако, связаны 4 атома углерода в ячейке) структура Cg-N может быть названа «азотным алмазом». Интерес к этой кристаллической структуре обусловлен ее уникальными энергетическими характери-

стиками: теоретически рассчитанная теплота образования составляет 290 ккал/моль [66]. Полученное при сверхсжатии вещество прозрачно в видимом свете. Оно характеризуется высоким значением модуля объемного сжатия  $B_0 \approx 300 \div 340$  ГПа и величиной атомного объема  $V_0 = 6.6 \text{ \AA}^3$ , близкой к рассчитанной по теории. Измеренные спектры рентгеновской дифракции и рамановского рассеяния оказались в хорошем согласии с теоретически предсказанными.

Следует отметить, что результаты работы [69] по получению кристаллического соединения Cg-N подверглись критике в работе [70]. В соответствии со сделанными в ней замечаниями необходимо было исследовать продукты возможного взаимодействия материала нагревателя (пластинки бора) с азотом при температурах выше 1800 К и давлении свыше 10 ГПа. Последующие публикации авторов [69] дали убедительные доказательства справедливости пионерских результатов 2004 г.

Детальное изучение рентгенофазовых диаграмм показало [71], что осуществляемое при комнатной температуре повышение давления до 50 ÷ 60 ГПа ведет к переходу от твердого молекулярного азота в форме  $\epsilon\text{-N}_2$  (ромбоэдрическая структура, R $\bar{3}c$ ) к молекулярному азоту в форме  $\xi\text{-N}_2$  (прямоугольная структура с винтовой осью). Дальнейшее повышение давления до 150 ÷ 180 ГПа вызывает разрушение молекулярного состояния азота. Для образования кристаллической гош-структуры Cg-N, характеризующейся одинаковыми расстояниями между атомами азота в трехзвенной структуре, необходимо повысить температуру в ячейке до уровня  $\approx 2000$  К. При давлении 110 ГПа требуемый для синтеза уровень температуры равен 1900 К, но при более низких давлениях синтез не происходит даже при 3000 К. Однако при повышении давления до 140 ГПа температура в ячейке может быть снижена до 1400 К. Высокая температура была реализована [71] за счет лазерного нагрева (излучение на длине волны 1.064 мкм) пластинки из прессованного бора толщиной 1 мкм. При этом в центре пластины зарегистрировано прозрачное вещество, рентгеновский спектр которого соответствовал кристаллическому соединению Cg-N. На краях пластины, где температура недостаточно высокая, наблюдался твердый непрозрачный осадок, аморфный азот.

В более поздней работе [72] дан подробный

анализ экспериментальных условий и возможных ошибок при проведении синтеза кристаллического азота в форме Cg-N. Замечено, что время нагрева влияет на размеры кристаллов. При быстром импульсном нагреве (десятки секунд) образуются мелкие кристаллы. Для получения больших кристаллов (размером более 10 мкм) время нагрева должно быть увеличено до нескольких минут. Рентгеновские и рамановские спектры твердого вещества, образовавшегося в зоне действия высокой температуры, показывают отсутствие сигналов, соответствующих молекулярному азоту. Это означает, что в этой области происходит полное превращение азота в кристаллическое состояние Cg-N. Предполагается, что такой процесс протекает в форме самораспространяющейся волны синтеза, затухающей на холодной поверхности алмазной ячейки.

Интересные результаты получены недавно в работе [73], посвященной изучению процесса прямого лазерного нагрева азота при сверхвысоких давлениях. В этих экспериментах излучение лазера с длиной волны 1053 нм поглощалось в алмазной ячейке непосредственно азотом без использования дополнительных поглощающих элементов. Ячейка диаметром 50 мкм и высотой 25 мкм заполнялась жидким азотом и подвергалась воздействию высоких давлений. При давлении 70 ГПа и комнатной температуре молекулярный азот приобретал состояние  $\xi$ -N<sub>2</sub>, которое при 125 ÷ 130 ГПа переходило в состояние  $\eta$ -N<sub>2</sub>, характеризующееся коричневой окраской твердого вещества. Последующий нагрев до 1400 и 2000 К приводил к образованию соответственно аморфного (полимерного) азота и прозрачного кристаллического азота Cg-N. Изменение окраски твердого вещества коррелировало с рамановскими спектрами и рентгеновскими дифрактограммами, полученными на синхротронном источнике. Цель работы, помимо экспериментальной проверки результатов [69], состояла в получении информации о влиянии электронной ионизации за счет температурного воздействия ( $T\Delta S$ ) на кристаллическую структуру и фазовую диаграмму твердого азота. В итоге была построена подробная диаграмма состояния в координатах температура — давление, показывающая образование различных состояний азота за счет действия как давления, так и температуры. Сделано заключение о важной роли кинетических факторов в процессе изме-

нения фазового состояния азота. В частности, это может служить ограничением для образования состояния Cg-N при комнатной температуре. При высокой температуре эти ограничения становятся несущественными, поскольку увеличение энтропии благоприятствует образованию диссоциированных состояний (менее насыщенных валентных связей). Таким образом, образование красноватой аморфной фазы и затем прозрачных кристаллов Cg-N можно связать с переходом от тройных связей в молекулярном состоянии  $\xi$ -N<sub>2</sub> к двойной и затем к одинарной связи N—N в Cg-N. Отсюда вытекает необходимость детального изучения переходных состояний, соответствующих существованию аморфного азота, что может иметь большое научное и прикладное значение.

Важная экспериментальная информация о фазовом состоянии азота при высоких давлениях вблизи температуры плавления получена в работе [74]. Бесконтактное измерение температуры азота в алмазной наковальне осуществлялось спектроскопическими методами: по рамановским спектрам при давлениях до 50 ГПа и по отношению интенсивностей пиков в стоксовском и антистоксовском излучении при давлениях свыше 50 ГПа. Это позволило получить более достоверные данные о температурах плавления твердого азота (по появлению пиков молекулярного азота в жидком состоянии), чем в случае измерения температуры подложки, нагреваемой лазерным излучением. Кроме того, одновременно были получены однозначные сведения о фазовом состоянии полимерного азота, которые удалось сопоставить с ранее зарегистрированными изменениями окраски твердого азота. Найдено, что кривая плавления твердого молекулярного азота ( $\delta$ -N<sub>2</sub>) при давлениях 65 ÷ 75 ГПа имеет относительно широкий максимум с последующим понижением температуры плавления до 1550 К при давлении 87 ГПа. При этих значениях температуры и давления реализуется тройная точка, в которой молекулярный азот одновременно существует в жидкой фазе и в двух твердых фазах,  $\delta$ -N<sub>2</sub> и  $\epsilon$ -N<sub>2</sub>. Наличие максимума на кривой плавления указывает на то, что в диапазоне давлений 70 ÷ 88 ГПа плотность жидкого азота превосходит плотность твердого молекулярного азота  $\delta$ -N<sub>2</sub>. При относительно высоких давлениях (110 ÷ 150 ГПа) азот существует в твердом односвязном состоянии в аморфной фазе,  $\eta$ -N. Это состояние метастабильно при тем-

пературах  $300 \div 500$  К и переходит в термодинамически устойчивое состояние Cg-N при температурах свыше  $1700 \div 2000$  К. Анализ диаграммы состояний азота в координатах  $p$ ,  $T$  показывает, что существуют множественные полиморфные состояния с близкими значениями энтальпии. Поэтому кинетические факторы играют определяющую роль в экспериментально наблюдаемых фазовых переходах.

### Допирование углеродных нанотрубок

Оригинальный способ получения и сохранения полиазотистых соединений разработан канадскими исследователями [48]. Способ основан на использовании метода химического осаждения вещества из пара (chemical vapor deposition — CVD) для получения допированных азотом углеродных нанотрубок. Предполагалось, что при этом удастся осадить на поверхность или внутрь трубки соединения  $N_4$  или  $N_8$ . В лабораторных условиях способ осуществлен следующим образом. Керамическая лодочка с малой навеской порошка меланина (0.20 г) в качестве нижнего слоя и микронавеской (0.01 г) порошка ферроцена в качестве верхнего слоя была установлена на входе трубчатой печи и нагрета до  $850$  °С. Внутри печи находилась керамическая лодочка с подложками из кремния. Пары ферроцена ( $(C_2H_5)_2Fe$  — дициклопентадиенилжелезо) и меланина ( $C_3H_6N_6$ -1,3,5-триазино-2,4,6-триамин) поступали в печь с потоком аргона, содержащего 1%-ю добавку (по объему) этилена, чтобы увеличить количество углерода, доступного для синтеза нанотрубок. Температура печи в течение первых 5 мин поддерживалась на уровне  $850$  °С, в последующие 5 мин она была повышена до  $950$  °С, после чего нагрев был отключен и происходило остывание до комнатной температуры при постоянном потоке аргона. Ферроцен испарялся на начальной стадии прогрева (его температура испарения  $\approx 200$  °С, что ниже температуры испарения меланина,  $\approx 300$  °С). Образовавшиеся нанотрубки углерода диаметром 50 нм имели длину около 25 мкм.

Электронно-микроскопические просветные снимки допированных азотом углеродных нанотрубок обнаружили «бамбуковидную» структуру, характеризующуюся наличием структурных дефектов на внутренних графитированных слоях. При этом внешняя поверхность трубок практически не содержала

примеси частиц катализатора, в отличие от обычных углеродных нанотрубок. Размер продольных сегментов «бамбуковидной» структуры составляет  $20 \div 40$  нм и приблизительно постоянен по длине трубки. Энергетическая дисперсионная рентгеновская спектроскопия подтвердила наличие в полученных нанотрубках атомов азота, равномерно распределенных среди атомов углерода. Атомы железа не обнаружены на внешней поверхности нанотрубок. Определенное методом фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии содержание атомов азота внутри допированных нанотрубок составило 2 % по массе.

Механизм роста допированных углеродных нанотрубок в настоящее время малоизучен. Можно лишь предполагать, что атомы азота и углерода осаждаются на поверхности железосодержащих каталитических частиц в условиях пересыщения паров реагентов. Однако структура допированных участков и их расположение пока исследованы недостаточно. Следует отметить, что в теоретической работе [49] обсуждался только вопрос о капсуляции  $N_8$  внутри углеродных нанотрубок и оставлен без внимания вопрос о внедрении  $N_4$  на их поверхность.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В течение последних 10–15 лет резко возросла активность работ в области теоретического и экспериментального исследования полиазотистых соединений. Осуществление синтеза таких соединений сопряжено с преодолением громадных технических трудностей, поскольку этот новый класс химических веществ не имеет аналогов в земных условиях и термодинамическая устойчивость полученных в настоящее время полиазотистых соединений весьма невелика. Несмотря на указанные трудности уже достигнуты реальные успехи в синтезе ряда нейтральных и заряженных соединений:  $N_3$ ,  $N_3^+$ ,  $N_3^-$ ,  $N_4$ ,  $N_5^+$ ,  $N_5^-$ . Имеются также предварительные сведения о синтезе  $N_8$ , капсулированного в углеродных нанотрубках. К сожалению, перечисленные соединения пока не могут найти практического приложения, поскольку они либо имеют очень короткое время жизни ( $\approx 1$  мкс в случае  $N_4$ ), либо обладают невысокой энергией, когда находятся в составе термодинамически устойчивых солей. В

этой связи особое значение приобретают работы по синтезу и определению свойств кристаллического односвязного азота Cg-N. Это твердое вещество, впервые полученное в самом конце прошлого столетия, в настоящее время синтезировано в нескольких лабораториях мира и может быть сохранено при комнатной температуре до давлений  $\approx 40$  ГПа, а при глубоком охлаждении — до атмосферного давления. Теоретические исследования свойств Cg-N продолжаются. В работе [75] показано, что в структуре Cg-N три из пяти валентных электронов образуют одиночные ковалентные связи, связывающие три атома азота, а оставшаяся неподделенная пара электронов образует орбиталь, стабилизирующую структуру. Механическое разрушение структуры Cg-N происходит преимущественно за счет сдвиговых напряжений. При этом орторомбическая структура переходит в моноклинную.

Успехи в проведении синтеза новых полиазотистых соединений в значительной мере зависят от развития теоретических методов исследования их свойств, и в этом направлении интенсивно работают многочисленные группы исследователей во всем мире. Полученные ими результаты создают надежную основу для целенаправленного поиска путей синтеза новых полиазотистых соединений. Побудительным мотивом таких поисков служат перспективы получения новых энергетических материалов с уникально высокими значениями энтальпии образования и плотности вещества.

Автор выражает благодарность В. Г. Киселеву за полезное обсуждение материалов статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **High Energy Density Materials.** — Berlin; Heidelberg: Springer, 2007. — (Structure and Bonding Ser.; V. 125).
2. **Талавар М. Б., Сивабалан Р., Астана С. Н., Сингх Х.** Новые сверхмощные энергетические материалы // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 3. — С. 29–45.
3. **Samartzis P. C., Wodtke A. M.** All-nitrogen chemistry: how far are we from  $N_{60}$ ? // Intern. Rev. in Phys. Chem. — 2006. — V. 25, N 4. — С. 527–552.
4. **Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Согласнова С. И.** Энергетические возможности композиций на базе полиазотистых высокоэнтальпийных веществ // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 2. — С. 58–67.
5. **Discovery of new polynitrogen may open door to a new class of chemical propellants** // Dec 01-AFRL Horizons. — <http://www.hobbyspace.com/Links/LaunchPropulsion.html#Propellnts>.
6. **Rice B. M., Byrd E. F. C., Mattson W. D.** Computational aspects of nitrogen-rich HEDMs // High Energy Density Materials. — Berlin; Heidelberg: Springer, 2007. — P. 153–194. — (Structure and Bonding Ser.; V. 125).
7. **Rutherford D.** De aero fixo ant mephitic (On air said to be fixed or mephitic): MD thesis. — University of Edinburgh, 1772.
8. **Curtius T.** The azide ion // Berichte Dtsch. Chem. Ges. — 1890. — Bd 23. — S. 3023.
9. **Scott T. A.** Solid and liquid nitrogen // Phys. Rep. — 1976. — V. 27, N 3. — P. 89–157.
10. **Thrush B. A.** The detection of free radicals in the high intensity photolysis of hydrogen azide // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A: Math. Phys. Sci. — 1956. — V. 235. — P. 143–147.
11. **Martin J. M. L., Francois J. P., Gijbels R.** Ab initio study of boron, nitrogen, and boron-nitrogen clusters. I. Isomers and thermochemistry of  $B_3$ ,  $B_2N$ ,  $BN_2$ , and  $N_3$  // J. Chem. Phys. — 1989. — V. 90, N 11. — P. 6469–6485.
12. **Wasilevski J.** Stationary points on the lowest doublet and quartet hypersurfaces of the  $N_3$  radical: A comparison of molecular orbital and density functional approaches // J. Chem. Phys. — 1996. — V. 105, N 24. — P. 10969–10982.
13. **Pellerite M. J., Jackson R. L., Brauman J. I.** Proton affinity of the gaseous azide ion. The N-H bond dissociation energy in  $HN_3$  // J. Phys. Chem. — 1981. — V. 85. — P. 1624–1626.
14. **Martin J. M. L., Francois J. P., Gijbels R.** The dissociation energy of  $N_3$  // J. Chem. Phys. — 1990. — V. 93, N 6. — P. 4485–4486.
15. **Zhang P., Morokuma K., Wodtke A. M.** High-level ab initio studies of unimolecular dissociation of the ground-state  $N_3$  radical // J. Chem. Phys. — 2005. — V. 122. — P. 014106.
16. **Byun Y. G., Saebo S., Pittman C. U., Amer J.** An ab initio study of potentially aromatic and antiaromatic three-membered rings // Chem. Soc. — 1991. — V. 113. — P. 3689–3696.
17. **Tarroni R., Tosi P.** Cyclic and bent electronic states of the  $N_3^+$  ion // Chem. Phys. Lett. — 2004. — V. 389. — P. 274–278.
18. **Cai Z. L., Wang Y. F., Xiao H. M.** Ab initio study of low-lying electronic states of the  $N_3^+$  ion // Chem. Phys. — 1992. — V. 164. — P. 377–381.
19. **Carnovale F., Peel J. B., Rothwell R. G.** Photoelectron spectroscopy of the nitrogen dimer  $(N_2)_2$  and clusters  $(N_2)_n$ :  $N_2$  dimer revealed as the chromophore in photoionization of condensed nitrogen // J. Chem. Phys. — 1988. — V. 88, N 2. — P. 642–650.
20. **Aquilanti V., Bartolomei M., Cappelletti D., Carmona-Novillo E., Pirani F.** Dimers

- of the major components of the atmosphere: Realistic potential energy surfaces and quantum mechanical prediction of spectral features // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2001. — V. 3. — P. 3891–3894.
21. **Bickelhaupt F. M., Hoffmann R., Levine R.** «Forbidden» four-center reactions: Molecular orbital considerations for  $N_2+N_2$  and  $N_2+N_2^+$  // *J. Phys. Chem. A.* — 1997. — V. 101. — P. 8255–8263.
  22. **Leonard C., Rosmus P., Carter S., Handy N. C.** Potential energy function and vibrational states of the electronic ground state of  $N_4^+$  // *J. Phys. Chem. A.* — 1999. — V. 103. — P. 1846–1852.
  23. **McKnight L. G., McAfee K. B., Sipler D. P.** Low-field drift velocities and reactions of nitrogen ions in nitrogen // *Phys. Rev.* — 1967. — V. 164. — P. 62–70.
  24. **Franci M. M., Chesick J. P.** The  $N_4$  molecule and its metastability // *J. Phys. Chem.* — 1990. — V. 94. — P. 526–528.
  25. **Bittererova M., Brinck T., Ostmark H.** Theoretical study of the triplet  $N_4$  potential energy surface // *J. Phys. Chem. A.* — 2000. — V. 104, N 51. — P. 11999–12005.
  26. **Evangelisti S.** Properties, dynamics, and electronic structure of atoms and molecules // *Intern. J. Quantum Chem.* — 2004. — V. 96, N 6. — P. 598–606.
  27. **Pyykko P., Runeberg N.** Ab initio studies of bonding trends: Part 9. The dicyanamide-carbon suboxide-dicyanoetherycyanogen azide isoelectronic series  $A=B=C=D=E^1$  // *J. Mol. Struct. Theochem.* — 1991. — V. 234. — P. 279–290.
  28. **Christe K. O., Wilson W. W., Sheehy J. A., Boatz J. A.**  $N_5^+$ : a novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material // *Angew. Chemie, Intern. Ed.* — 1999. — Bd 38, N 13/14. — S. 2004–2009.
  29. **Nguyen M. T., Ha T. K.** Theoretical study of the pentanitrogen ( $N_5^+$ ) // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — V. 317. — P. 135–141.
  30. **Dixon D. A., Feller D., Christe K. O., et al.** Enthalpies of formation of gas-phase  $N_3$ ,  $N_3^-$ ,  $N_5^+$ , and  $N_5^-$  from ab initio molecular orbital theory, stability predictions for  $N_5^+N_3^-$  and  $N_5^+N_5^-$ , and experimental evidence for the instability of  $N_5^+N_3^-$  // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2004. — V. 126, N 3. — P. 834–843.
  31. **Wang X., Hu H. R., Tian A. M., Wong N. B., Chien S. H., Li W. K.** An isometric study of  $N_5^+$ ,  $N_5$ , and  $N_5^-$ : a Gaussian-3 investigation // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — V. 329. — P. 483–489.
  32. **Nguyen M. T., McGinn M. A., Hegarty A. F., Elguero J.** Can the pentazole anion ( $N_5^-$ ) be isolated and/or trapped in metal complexes? // *Polyhedron.* — 1985. — V. 4, N 10. — P. 1721–1726.
  33. **Li Q. S., Liu Y. D.** Theoretical studies of the  $N_6$  potential energy surface // *J. Phys. Chem. A.* — 2002. — V. 106. — P. 9538–9542.
  34. **Engelke R., Stine J. R.** Is  $N_8$  cubane stable? // *J. Phys. Chem.* — 1990. — V. 94. — P. 5689–5694.
  35. **Leininger M. L., Sherrill C. D., Schaefer H. F.**  $N_8$ : Structure analogous to pentalene, and other high energy density minima // *J. Phys. Chem.* — 1995. — V. 99. — P. 2324–2328.
  36. **Gagliardi L., Evangelisti S., Bernhardsson A., Lindh R., Roos B. O.** Dissociation reaction of  $N_8$  azapentalene to  $4N_2$ : A theoretical study // *Intern. J. Quantum Chem.* — 2000. — V. 77. — P. 311–315.
  37. **Glukhovtsev M. N., Jiao H. J., Schleyer P. V.** Besides  $N_2$ , what is the most stable molecule composed only of nitrogen atoms? // *Inorg. Chem.* — 1996. — V. 35, N 24. — P. 7124–7133.
  38. **Li S., Qu H., Li Q. S.** Quantum chemical study on  $N_{60}$  // *Chem. J. Chinese Universities.* — 1997. — V. 18. — P. 297.
  39. **Manaa M. R.** Toward new energy-rich molecular systems: from  $N_{10}$  to  $N_{60}$  // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — V. 331, N 2–4. — P. 262–268.
  40. **Wang L. J., Zgierski Z. M.** Super-high energy-rich nitrogen cluster  $N_{60}$  // *Chem. Phys. Lett.* — 2003. — V. 376, N 5–6. — DOI 698703.
  41. **Zhoua H., Wongb N.-B., Tiana A.** Theoretical study on the cylinder-shaped  $N_{78}$  cage // *J. Molecular Graphics and Modelling.* — 2006. — V. 25, N 4. — P. 578–583.
  42. **Zhoua H., Wongb N.-B.** Theoretical investigation on the cylinder-shaped  $N_{84}$  cage // *Chem. Phys. Lett.* — 2007. — V. 449, N 4–6. — P. 272–275.
  43. **Lewis S. P., Cohen M. L.** High-pressure atomic phases of solid nitrogen // *Phys. Rev. B.* — 1992. — V. 46. — P. 11117–11120.
  44. **Mailhot C., Yang L. H., McMahan A. K.** Polymeric nitrogen // *Phys. Rev. B.* — 1992. — V. 46, N 22. — P. 14419–14435.
  45. **Mattson W. D., Sanchez-Portal D., Chiesa S., Martin R. M.** Prediction of new phases of nitrogen at high pressure from first-principles simulations // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — V. 93. — 125501–125505.
  46. **Caracas R., Hemley R. J.** New structures of dense nitrogen: pathways to the polymeric phase // *Chem. Phys. Lett.* — 2007. — V. 442, N 1–3. — P. 65–70.
  47. **Zahariev F., Dudi S. V., Hooper J., Zhang F., Woo T. K.** Systematic method to new phases of polymeric nitrogen under high-pressure // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — V. 97. — 155503.
  48. **Abou-Rachid H., Hu A., Arato D., et al.** Novel nanoscale high energetic materials: nanostructure polymeric nitrogen and polynitrogen // 7th Intern. Symp. on Special Topics in Chem.

- Prop., Kyoto, Japan: Book of Abstr. — 2007. — P. 163; See also in: *Advancements in Energetic Materials and Chemical Propulsion* / K. K. Kuo, K. Hori (Eds). — New York: Begell House, 2008. — P. 364–376.
49. **Abou-Rachid H., Hu A., Timoshevskii V., et al.** Nanoscale high energetic materials: A polymeric nitrogen chain  $N_8$  confined inside a carbon nanotube // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — V. 100, N 1–4. — P. 196401.
  50. **Douglas A. E., Jones W. J.** The 2 700 Å bands of the  $N_3$  molecule // *Can. J. Phys.* — 1965. — V. 43. — P. 2216.
  51. **Hansen N., Wodtke A. M.** Velocity map ion imaging of chlorine azide photolysis: Evidence for photolytic production of cyclic- $N_3$  // *J. Phys. Chem. A.* — 2003. — V. 107. — P. 10608.
  52. **Hansen N., Wodtke A. M., Goncher S. J., Robinson J. C., Sveum N. E., Neumark D. M.** Photofragment translation spectroscopy of  $ClN_3$  at 248 nm: Determination of the primary and secondary dissociation pathways // *J. Chem. Phys.* — 2005. — V. 123. — P. 104305.
  53. **Zhang J., Chen Y., Yuan K., Harich S. A., Wang X., Yang X., Zhang P., Wang Z., Morokuma K., Wodtke A. M.** An experimental and theoretical study of ring closing dynamics in  $HN_3$  // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2006. — V. 8. — P. 1690–1696.
  54. **Larson C., Ji Yu., Samartzis P. C., et al.** Observation of photochemical C—N bond cleavage in  $CH_3N_3$ : A new photochemical route to cyclic  $N_3$  // *J. Phys. Chem.* — 2008. — V. 112, N 6. — P. 1105–1111.
  55. **Dyke J. M., Jonathan H. N. B., Lewis A. E., Morris A.** Vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy of transient species. Pt 15. The  $N_3(X^2II)$  radical // *Mol. Phys.* — 1982. — V. 47. — P. 1231–1240.
  56. **Haynes C. L., Freysinger W., Armentrout P. B.** Collision-induced dissociation of  $N_3^+$  ( $X^3\sigma^-$ ) with NE, AR, KR, and XE // *Intern. J. Mass Spectrom.* — 1995. — V. 150. — P. 267–278.
  57. **Samartzis P. C., Lin J. J. M., Ching T. T., et al.** Two photoionization thresholds of  $N_3$  produced by  $ClN_3$  photodissociation at 248 nm: further evidence for cyclic  $N_3$  // *J. Chem. Phys.* — 2005. — V. 123, N 5. — P. 051101.
  58. **Whitaker M., Biondi M. A., Johnsen R.** Electron-temperature dependence of dissociative recombination of electrons with  $N_2^+$  ·  $N_2$  dimer ions // *Phys. Rev. A.* — 1981. — V. 24. — P. 743–745.
  59. **Knight L. B., Johannessen K. D., Cobranchi D. C., Earl E. A., Feller D., Davidson E. R.** ESR and ab initio theoretical studies of the cation radicals  $^{14}N_4^+$  and  $^{15}N_4^+$ . The trapping of ion-net at 4 K // *J. Chem. Phys.* — 1987. — V. 87. — P. 885–897.
  60. **Zheng J. P., Waluk J., Spanget-Larsen J., Blake D. M., Radziszewski J. G.** Tetrazete ( $N_4$ ). Can it be prepared and observed? // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — V. 328. — P. 227–233.
  61. **Cacase F., de Petris G., Troiani A.** Experimental detection of tetranitrogen // *Science.* — 2002. — V. 295. — P. 480–481.
  62. **Cacase F.** From  $N_2$  and  $O_2$  to  $N_4$  and  $O_4$ : Pneumatic chemistry in the 21st century // *Chem. Europ. J.* — 2002. — V. 8. — P. 3839–3847.
  63. **Renie E. E., Mayer P. M.** Confirmation of the «long-lived» tetra-nitrogen ( $N_4$ ) molecule using neutralization-reionization mass spectrometry and ab initio calculations // *J. Chem. Phys.* — 2004. — V. 120, N 22. — P. 10561–10578.
  64. **Zurer P.** Chemistry's top five achievements in 1999 // *Chem. Eng. News.* — 1999. — V. 77, N 4. — P. 7.
  65. **Vij A., Wilson W. W., Vij V., Tham F. S., Sheehy J. A., Christe K. O.** Polynitrogen chemistry. Synthesis, characterization, and crystal structure of surprisingly stable fluoroantimonate salts of  $N_5^+$  // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2001. — V. 123. — P. 6308.
  66. **Christe K. O.** Recent advances in the chemistry of N, N and high-oxygen compounds // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007. — V. 32, N 3. — P. 194–204.
  67. **Vij A., Pavlovich J. G., Wilson W. W., Vij V., Christe K. O.** Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide (pentazolite) anion,  $cyclo-N_5^-$  // *Angew. Chemie, Intern. Ed.* — 2002. — Bd 41. — S. 3051.
  68. **Eremets M. I., Hemley R. J., Mao H.-k.** Semiconducting non-molecular nitrogen up to 240 GPa and its low-pressure stability // *Nature.* — 2001. — V. 411. — P. 170–174.
  69. **Eremets M. I., Gavriluk A. G., Trojan I. A., Dzivenko D. A., Boehler R.** Single-bonded cubic form of nitrogen // *Nature materials.* — 2004. — V. 3. — P. 558–563.
  70. **Popov M.** Raman and IR study of high-pressure atomic phase of nitrogen // *Phys. Lett. A.* — 2005. — V. 334. — P. 317–325.
  71. **Eremets M. I., Gavriluk A. G., Serebryanaya N. R., Trojan I. A., Dzivenko D. A., Boehler R., Mao H.-k., Hemley R. J.** Structural transformation of molecular nitrogen to a single-bonded atomic state at high pressures // *J. Chem. Phys.* — 2004. — V. 121, N 22. — P. 11296–11300.
  72. **Eremets M. I., Gavriluk A. G., Trojan I. A.** Single-crystalline polymeric nitrogen // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — V. 90, N 1–3. — P. 171904.
  73. **Lipp M. J., Klepeis J. P., Baer B. J., et al.** Transformation of molecular nitrogen to non-molecular phases at megabar pressures by direct laser heating // *Phys. Rev. B.* — 2007. — V. 76. — P. 014113 (1–5).

74. **Goncharov A. F., Crowhurst J. C., Struzhkin V. V., Hemley R. J.** Tripple point on the melting curve and polymorphism of nitrogen at high pressure // Phys. Rev. Lett. — 2008. — V. 101. — 095502 (1–4).
75. **Chen X-Q., Fu C. L., Podlucky R.** Bonding and strength of solid nitrogen in the cubic gauche (Cg-N) structure // Phys Rev. B. — 2008. — V. 77. — 064103 (1–6).

*Поступила в редакцию 12/VIII 2009 г.*

---