

文章编号:1006-9941(2020)07-0597-06

高氮含量金属掺杂氮原子簇的液氮冷却-激光溅射生成研究

丁可伟^{1,2},李陶琦¹,许洪光³,卜建华¹,杨斌¹,郑卫军³,葛忠学^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065; 3. 北京分子科学国家研究中心, 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要: 为了研究激光溅射-超声分子束冷却离子源结构对金属掺杂氮原子簇形成的影响,通过增加液氮冷却、缩小脉冲阀喷气孔与激光轰击靶点的距离,对常规离子源进行了改进,并研究了碱金属和第一过渡系金属掺杂的氮原子簇的生成。通过飞行时间质谱发现了锂氮簇 LiN_n^+ ($n=6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$) 和 Li_2N_n^+ ($n=8, 10, 12$)、钠氮簇 NaN_n^+ ($n=2\sim 27$)、钒氮簇 VN_n^+ ($n=6, 8, 9, 10, 11, 13, 15$) 和 V_2N_n^+ ($n=17, 19, 21$)、铬氮簇 CrN_n^+ ($n=2, 4, 6, 8, 9, 11$) 和 Cr_2N_n^+ ($n=9, 10, 11$)。实验结果表明,改进后的离子源能显著增加生成的金属掺杂氮原子簇的数量,并明显提高产物的含氮质量分数;掺杂金属的种类对所形成原子簇的组成有很大的影响,各类金属掺杂氮原子簇中丰度最高的分别为 LiN_8^+ 、 NaN_{12}^+ 、 VN_{11}^+ 和 CrN_8^+ 。

关键词: 激光溅射-超声分子束冷却;掺杂氮原子簇; LiN_8^+ ; NaN_{12}^+ ; VN_{11}^+ ; CrN_8^+

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019295

1 引言

原子簇是几个乃至上千个原子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观和亚微观集体,是介于原子、分子与固体粒子之间的团簇分子,被称为物质的第五态^[1]。原子簇可分为两大类,一类是主族原子簇,核心原子为主族元素如碳、硼;另一类是金属原子簇。1985年, Kroto等^[2]通过激光溅射石墨表面,在气相中形成了 C_{60} , 获得了质谱信号,开启了这一全新的研究领域。之后,各种不同的原子簇以及它们奇异的光、电、磁及化学反应特性相继被发现,引起了材料科学、化学、凝聚态物理、原子分子物理学界的共同关注^[3]。但目前发现的原子簇以稳态原子簇为主,对于亚稳态原子簇的实验研究进展甚微。

亚稳态原子簇处于势能面上的局域最小状态,势

阱暂时将其稳定,一旦这种暂时的稳定状态被打破,其便分解为稳定的小分子,并释放出大量内能^[4]。氮原子簇就是亚稳态原子簇,它主要由氮原子构成,氮原子间一般用弱的 $\text{N}-\text{N}$ ($159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 或 $\text{N}=\text{N}$ ($419 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 连接,其稳定性较差,在一定条件下极易分解为具有极高键能的氮气 ($946 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 分子,从而释放出大量键能差^[5-6],是新一代含能材料的典型代表^[7]。近年的一些理论研究表明,氮骨架通过和金属成键,能够提高其稳定性^[8]。通过掺杂合适的金属原子,包括环状 N_3 ^[9]、 N_4 ^[10-12]、 N_5 ^[8-9, 13-14]、 N_6 ^[15] 和 N_7 ^[16] 在内的一些新的全氮结构单元都有可能被构建出来。Jin等^[9]预测了含有 N_3 和 N_5 环的三明治结构团簇 $[\text{N}_3\text{MN}_5]^q$ [$(M, q) = (\text{Ni}, 0), (\text{Co}, -1), (\text{Fe}, -2)$]; Li等预测碱金属离子和 N_4^{2-} 环能形成双金字塔结构的 M_2N_4 ^[10], 还预测碱土金属也能和 N_4^{2-} 环形成 MN_4 ^[11]; Mercero等^[12]预测了含有 N_4^{2-} 环的三明治结构团簇 $[\text{N}_4\text{MN}_4]^q$ [$(M, q) = (\text{Cr}, \text{Ni}, 0), (\text{V}, \text{Co}, -1), (\text{Ti}, \text{Fe}, -2)$]; Lein等^[13]预测铁离子能和 N_5^- 环形成三明治结构的 $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$, 并预测其为高能化合物; Choi等^[14]预言 $\text{Ti}(\text{N}_5)_4$ 是潜在的富氮高能密度材料; Duan等^[15]研究了含有 N_6 环的 MN_6 ($M=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}, \text{Sc}, \text{V}$); Gagliardi等^[16]发现含有 N_7 环的 ScN_7 及三明治结构的 N_5MN_7 ($M=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$,

收稿日期: 2019-11-25; 修回日期: 2019-12-24

网络出版日期: 2020-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助(21502148)

作者简介: 丁可伟(1984-), 男, 副研究员, 主要从事多氮含能材料研究。e-mail: dkw204@163.com

通信联系人: 葛忠学(1966-), 男, 研究员, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: gzx204@sina.com

引用本文: 丁可伟, 李陶琦, 许洪光, 等. 高氮含量金属掺杂氮原子簇的液氮冷却-激光溅射生成研究[J]. 含能材料, 2020, 28(7):597-602.

DING Ke-wei, LI Tao-qi, XU Hong-guang, et al. Generation of Metal-doped Nitrogen Clusters with High Nitrogen Content by Liquid Nitrogen Cooling-laser Ablation[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(7):597-602.

Th)。这些金属掺杂氮原子簇本身可以作为高能材料,或者作为前体材料进一步转化为高能氮簇材料。因此,发现新的金属掺杂氮原子簇,逐步提高氮原子数或氮含量,研究其结构特点和变化规律,对氮簇材料的构建具有重要的意义。

目前对氮原子簇的实验研究较少。2002年,意大利科学家Cacace等^[17]利用中和-再电离质谱检测到了具有开链结构的 N_4 ;Ding等^[18-21]通过激光轰击氮化硼(BN)与金属的混合样品与氮气反应,生成了 N_4^+ 、 TiN_{12}^+ 、 VN_8^+ 、 LiN_8^+ 等团簇;Duncan等^[22-24]用红外激光光解结合理论计算研究了 $Nb^+(N_2)_n$ 、 $V^+(N_2)_n$ 和 $Rh(N_2)_4^+$ 簇合物;Zhou等^[25]研究了 $[Gd_2N_2]$ 团簇,发现Gd二聚体对 N_2 具有超强的活化能力,氮氮三键被打开。通过传统原子簇生成方法获得的上述产物,与高能材料仍有不小的差距。

因此,常规原子簇的制备方法并不能完全适用于亚稳态原子簇的研究,要解决亚稳态原子簇生成活化能高、分解能垒低的矛盾,还需要从原子簇结构设计、实验手段改进等多个方面入手,逐步迭代,发展出新的方法。激光溅射-超声分子束冷却是产生原子簇的常用方法,本研究在此基础上,首先设计新型液氮冷却离子源,对固相底物及激光溅射后生成的等离子体进行冷却,以期抑制某些分解历程,促进具有更高氮含量的掺杂氮原子簇的生成;进而分别研究了离子源改进前后锂和钠等碱金属掺杂、以及钒和铬等过渡金属掺杂的氮原子簇的生成,比较了离子源对产物的影响,为亚稳态原子簇的研究探索新的方法。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氯化锂、氟化锂、氮化锂、氮化锆、氮化铝、氮化硼、氟化钠、钒、铬,分析纯,美国百灵威科技有限公司。

自制的激光溅射-飞行时间质谱仪,主要由Nd:YAG激光器(Continuum Surelite II-10)、激光溅射离子源、飞行时间质谱仪以及真空系统、载气系统和时序系统等构成。通过激光溅射-脉冲分子束冷却产生原子簇,一束脉冲激光经聚焦后投射到样品表面上,样品由马达带动旋转,保证激光持续溅射样品的不同区域。固体样品经激光溅射后气化,产生等离子体,然后载气通过脉冲阀喷出,形成超声分子束,与产生的等离子体碰撞、反应,带走大量能量,使体系快速冷却形成团簇。对常规激光溅射离子源(Ion Source I)进行了改进,

首先向离子源加载密封盘管(Ion Source II),并向密封盘管中通入液氮,以持续深度冷却样品;进一步缩小脉冲阀喷气孔与激光轰击靶点的距离(Ion Source III),离子源的反应室空间也大幅缩小。离子源中形成的团簇通过Skimmer喷口射出,经过偏转/加速电场后进入反射式飞行时间质谱。反射式飞行时间质谱仪由加速极板、偏转极板、聚焦筒、微通道板探测器,以及相应的真空系统、电子电源组成。团簇加速之后再经适当的偏转、聚焦到达反射区,经反射最终到达反射式飞行时间质谱的微通道板(MCP)探测器。来自探测器的信号经过前置放大器之后,由数据采集卡转换成数字信号,再通过自行编制的软件采集到计算机。

2.2 锂氮簇的生成

分别将LiF、LiF/ZrN $[n(\text{LiF}):n(\text{ZrN})=4:1]$ 、LiF/BN $[n(\text{LiF}):n(\text{BN})=2:1]$ 、LiF/AlN $[n(\text{LiF}):n(\text{AlN})=4:1]$ 、NaF、V/BN $[n(\text{V}):n(\text{BN})=2:1]$ 、Cr/BN $[n(\text{Cr}):n(\text{BN})=2:1]$ 粉未经压片制成直径为13 mm,厚度为2~5 mm的固体样品,然后固定在激光溅射离子源中。将激光溅射-飞行时间质谱仪抽真空至 10^{-5} Pa,然后用脉冲激光溅射样品表面。激光波长为532 nm,激光能量约为10 mJ/pulse,重复频率为10 Hz。高纯氮气为载气和反应气,通过脉冲的形式通入离子源,以辅助掺杂氮原子簇的生成,并冷却激光溅射所产生的团簇。产生的掺杂氮原子簇通过Skimmer进入加速区加速之后再经适当的偏转、聚焦到达飞行时间质谱,获得其质谱信号。

3 结果与讨论

3.1 高氮含量锂氮簇的生成

利用常规激光溅射离子源,以高纯氮气作为反应气和冷却气,通过纳秒激光轰击含锂和氮元素的无机固体样品(如LiCl、LiF、 Li_3N 、ZrN、AlN、BN等的混合物),发现了锂氮簇 LiN_n^+ ($n=2,4,6,8,10$),典型质谱如图1a所示。说明氮气能参与反应,并使反应体系冷却,形成锂掺杂的氮原子簇。

采用液氮冷却离子源,开展激光溅射实验,同样使用高纯氮气为反应气和载气,通过质谱发现了一系列 LiN_n^+ ,如图1b所示。在生成 LiN_n^+ ($n=6,8,10$)的基础上,新发现了含氮百分比更高的 LiN_{12}^+ 离子,以及含两个锂原子的 $Li_2N_8^+$ 和 $Li_2N_{10}^+$ 离子。进一步缩小液氮冷却离子源中脉冲阀喷气孔与激光轰击靶点的距离,所得的质谱图如图1c所示。产生的离子种类明显增多,

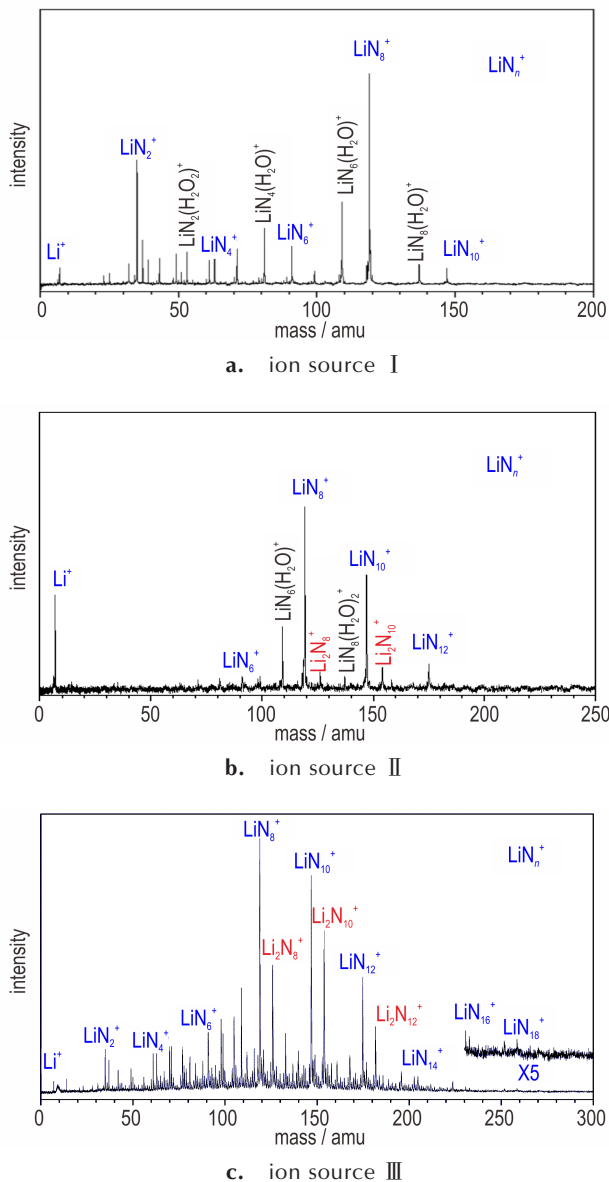


图1 不同激光溅射离子源产生的锂氮簇质谱图

Fig.1 Typical mass spectra of Li-N clusters generated by different laser ablation ion source

之前实验发现的 LiN_n^+ ($n=2, 4, 6, 8, 10, 12$)以及 Li_2N_n^+ ($n=8, 10$)仍具有较高的相对丰度,另外,发现了 $\text{Li}_2\text{N}_{12}^+$ 、 LiN_{14}^+ 、 LiN_{16}^+ 、 LiN_{18}^+ 等新的团簇离子。本实验发现的 LiN_{12}^+ 、 LiN_{18}^+ 的含氮质量百分比分别高达96%和97.3%,超过了目前已知的大多数富氮材料。

上述实验说明,离子源的结构、形状以及不同的冷却方法对锂氮簇的形成有很大的影响,能促进等离子体反应及产物快速冷却的实验条件,有助于生成高氮含量的掺杂氮原子簇。这些组成各异的锂氮簇的结构及形成机理需要结合量化计算进行深入研究,但不同

的实验也表现出共性的规律,如在所有生成的锂氮簇中, LiN_8^+ 的相对丰度最高,说明其可能具有较好的稳定性。

3.2 高氮含量钠氮簇的生成

采用常规激光溅射离子源,以高纯氮气作为反应气和冷却气,通过纳秒激光轰击NaF样品,在质谱上发现了丰度较高的 NaN_2^+ 、 NaN_3^+ ,还有丰度较小的 NaN_n^+ ($n=4, 5, 6, 9, 12$),质谱如图2a所示。采用液氮冷却离子源,并缩小液氮冷却离子源中脉冲阀喷气孔与激光轰击靶点的距离,得到了更多的分子离子峰,如图2b所示,产物主要包括 NaN_n^+ ($n=3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27$),其中 NaN_{12}^+ 的丰度最大。与锂氮簇不同的是,钠氮簇中含不同氮原子数的离子连续出现,而且氮原子数量可以更高,最大到 NaN_{27}^+ 。

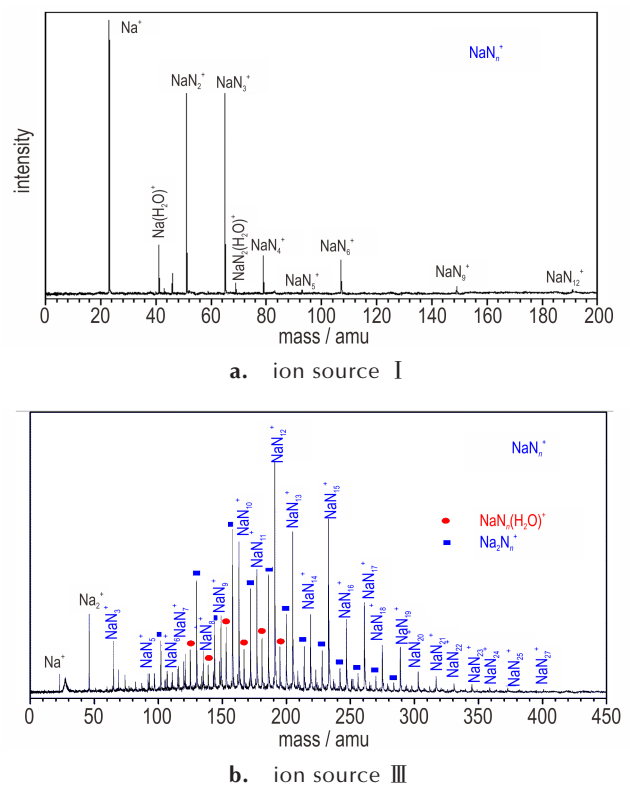


图2 不同激光溅射离子源产生的钠氮簇质谱图

Fig.2 Typical mass spectra of Na-N clusters generated by different laser ablation ion source

虽然同为碱金属,但锂($1s^2 2s^1$)和钠($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$)不同的电子组态对其掺杂的氮原子簇组成影响很大。这些富氮离子很可能存在多种异构体,而且富氮离子可能是从含氮少的离子逐步生长而成的,对不同含氮比例的离子的结构和性质进行研究,有助于我们认识

富氮离子的生长规律,对含氮材料的制备具有重要意义。

3.3 高氮含量钒氮簇的生成

采用常规激光溅射离子源,利用532 nm的纳秒激光轰击V:BN样品,使用高纯氮气为反应气体和载气,得到 VN_n^+ 的质谱图如图3a所示。所产生的含氮原子簇主要有 VN_8^+ 、 VN_9^+ 和 VN_{10}^+ ,质谱峰的强度从 VN_8^+ 到 VN_{10}^+ 逐渐下降。采用液氮冷却离子源,并缩小液氮冷却离子源中脉冲阀喷气孔与激光轰击靶点的距离,所得的质谱图如图3b所示。在该质谱图中,发现了 VN_n^+ ($n=6, 8, 9, 10, 11, 13, 15$)离子,其中质谱丰度最大的离子是 VN_{11}^+ ,含氮百分比最大的离子是 VN_{15}^+ 。还发现了 $V_2N_n^+$ ($n=17, 19, 21$)原子簇。这说明改进后的离子源同样有利于提高钒氮簇的氮百分比和产生更多的钒氮簇离子。值得指出的是,更多的钒氮簇离子主要含有奇数个氮原子。

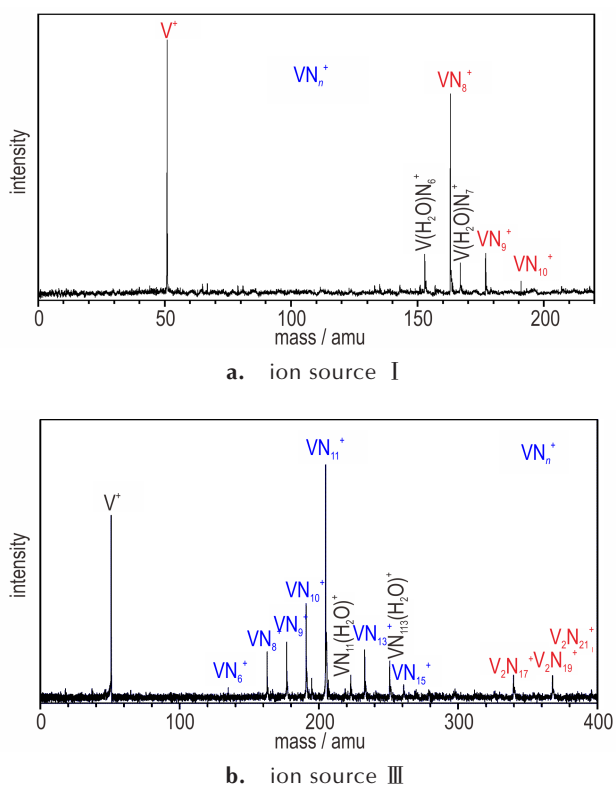


图3 不同激光溅射离子源产生的钒氮簇质谱图

Fig.3 Typical mass spectra of V-N clusters generated by different laser ablation ion source

3.4 高氮含量铬氮簇的生成

采用常规激光溅射离子源,利用532 nm的纳秒激光轰击Cr:BN样品,使用高纯氮气为反应气和载气,得到 CrN_n^+ 的质谱图如图4a所示,产生的含氮团簇

主要有 CrN_2^+ 、 CrN_4^+ 、 CrN_6^+ 和 CrN_8^+ 等偶数多氮化物,质谱峰的强度从 CrN_2^+ 到 CrN_8^+ 逐渐上升。采用改进后的离子源所得到的质谱图如图4b所示,得到了奇偶数都有的掺杂氮原子簇 CrN_n^+ ($n=2, 4, 6, 8, 9, 11$)和 $Cr_2N_n^+$ ($n=9, 10, 11$),其中含氮百分比最大的离子为 CrN_{11}^+ 。但 CrN_8^+ 的丰度仍然最大,说明其稳定性在 CrN_n^+ 中可能最好。

钒($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$)铬($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$)同为第一过渡系金属,形成的掺杂氮原子簇区别很大。这说明它们与氮的结合方式可能有所不同。进一步研究这些金属掺杂氮原子簇的结构和性质,认识过渡金属与氮的成键方式,有助于为全氮材料稳定剂和催化剂的设计提供帮助。

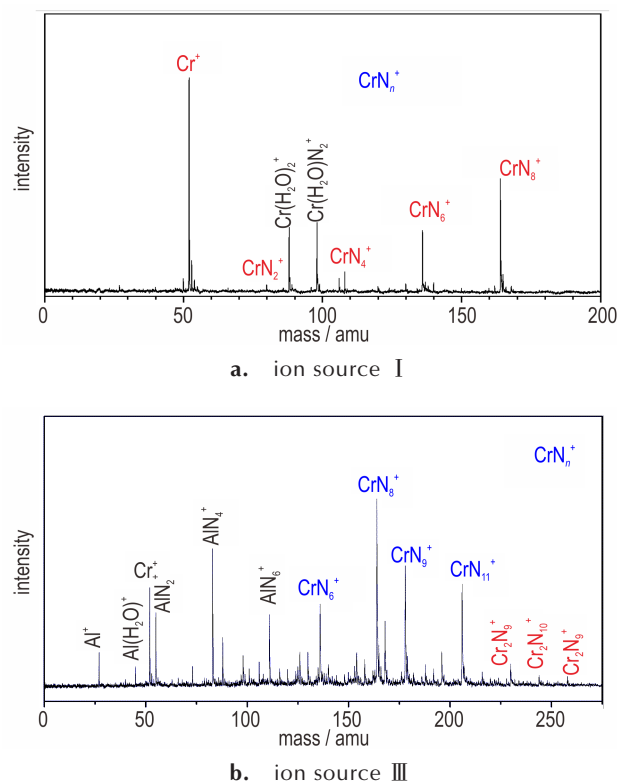


图4 不同激光溅射离子源产生的铬氮簇质谱图

Fig.4 Typical mass spectra of Cr-N clusters generated by different laser ablation ion source

4 结论

(1) 激光溅射-超声分子束冷却是产生金属掺杂氮原子簇的有效方法。离子源(反应器)的结构和形状、液氮及冷却气等降温条件对金属掺杂氮原子簇的生成具有很大的影响。通过液氮冷却、缩小脉冲阀喷

气孔与激光轰击靶点的距离等方法对传统离子源进行改进,强化对等离子体反应的快速冷却,能显著增加生成的金属掺杂氮原子簇的数量,并明显提高产物的含氮质量分数。

(2) 采用改进后的离子源,并以氮气为反应气和冷却气,通过激光溅射含氮和金属元素的无机混合物,发现了锂氮簇 LiN_n^+ ($n=6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$) 和 Li_2N_n^+ ($n=8, 10, 12$)、钠氮簇 NaN_n^+ ($n=2\sim 27$)、钒氮簇 VN_n^+ ($n=6, 8, 9, 10, 11, 13, 15$) 和 V_2N_n^+ ($n=17, 19, 21$)、铬氮簇 CrN_n^+ ($n=2, 4, 6, 8, 9, 11$) 和 Cr_2N_n^+ ($n=9, 10, 11$)。其中很多金属掺杂氮原子簇的氮原子数和含氮量已超过了目前已知的富氮材料,有望从其中筛选出超高能材料或其前体材料。

(3) 掺杂金属的种类(电子组态)对氮原子簇的组成有很大的影响。本实验发现的锂氮簇主要含有偶数个氮原子, LiN_8^+ 丰度最高; 钠氮簇中含不同氮原子数的离子连续出现,最大到 NaN_{27}^+ , NaN_{12}^+ 丰度较高; 过渡金属掺杂的钒氮簇和铬氮簇中,氮原子个数奇偶并存, VN_{11}^+ 和 CrN_8^+ 的丰度相对较高。

综上,进一步探索新的离子源和等离子体反应条件,有望获得兼具高丰度、高含氮量的掺杂氮原子簇,结合理论计算,认识其结构特性、成键规律和生长机理,有望为超高能材料的发现和制备提供借鉴。

参考文献:

- [1] 王广厚. 团簇物理学[M]. 上海:上海科学技术出版社, 2003: 1-3.
WANG Guang-hou. Cluster Physics[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2003: 1-3.
- [2] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C₆₀: Buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318(6042): 162-163.
- [3] Heer D. The physics of simple metal clusters: Experimental aspects and simple models [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1993, 65(3): 611-676.
- [4] Lauderdale W J, Stanton J F, Bartlett R J. Stability and energetics of metastable molecules: Tetraazatetrahydrene (N₄), hexaazabenzene (N₆), and octaazacubane (N₈) [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(3): 1173-1178.
- [5] Zarko V E. Searching for ways to create energetic materials based on polynitrogen compounds[J]. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2010, 46(2): 121-131.
- [6] Samartzis P C, Wodtke A M. All-nitrogen chemistry: How far are we from N₆₀[J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2006, 25(4): 527-552.
- [7] Östmark H. High energy density materials (HEDM): Overview, theory and synthetic efforts at FOI[C]//New Trends in Research of Energetic Materials Czech Republic, 2006: 231-250.
- [8] Straka M, Pyykko P. One metal and forty nitrogens. Ab initio predictions for possible new high-energy pentazolides[J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(25): 8241-8249.
- [9] Jin L, Ding Y H. [N₃MN₂]^q: A type of low-lying sandwich-like isomer on [N₈M]^q hypersurface with (M, q) (Ni, 0), (Co, -1), and (Fe, -2) [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(49): 13645-13650.
- [10] Li Q S, Cheng L P. Aromaticity of square planar N₄²⁻ in the M₂N₄ (M = Li, Na, K, Rb, or Cs) species [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(16): 2882-2889.
- [11] Cheng L P, Li Q S. N₄ ring as a square planar ligand in novel MN₄ species [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(14): 3182-3186.
- [12] Mercero J M, Matxain J M, Ugalde J M. Mono- and multidecker sandwich-like complexes of the tetraazacyclobutadiene aromatic ring [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(41): 5485-5488.
- [13] Lein M, Frunzke J, Timoshkin A, et al. Iron bispentazole Fe(η⁵-N₅)₂, a theoretically predicted high-energy compound: Structure, bonding analysis, metal-ligand bond strength and a comparison with the isoelectronic ferrocene [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2001, 7(19): 4155-4163.
- [14] Choi C, Yoo H W, Goh E M, et al. Ti(N₂)₄ as a Potential Nitrogen-Rich Stable High-Energy Density Material [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(24): 4249-4255.
- [15] Duan H X, Li Q S. A series of novel aromatic compounds with a planar N₆ ring [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 432(1-3): 331-335.
- [16] Gagliardi L, Pyykko P. Scandium cycloheptanitride, ScN₇: A predicted high-energy molecule containing an [η⁷-N₇]³⁻ ligand [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(39): 9700-9701.
- [17] Cacace F, de Petris G, Troiani A. Experimental detection of tetranitrogen [J]. *Science*, 2002, 295: 480-481.
- [18] 李陶琦, 许洪光, 郝晓春, 等. N₄⁺的生成 [J]. *化学通报*, 2012, 75(3): 276-278.
Li Tao-qi, XU Hong-guang, HAO Xiao-chun, et al. Formation and detection of N₄⁺ [J]. *Chemistry*, 2012, 75(3): 276-278.
- [19] Ding K W, Li X W, Xu H G, et al. Experimental observation of TiN₁₂⁺ cluster and theoretical investigation of its stable and metastable isomers [J]. *Chemical Science*, 2015, 6(8): 4723-4729.
- [20] Ge Z X, Ding K W, Yang Y, et al. Structural evolution of LiN_n⁺ ($n=2, 4, 6, 8, \text{ and } 10$) clusters: Mass spectrometry and theoretical calculations [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(12): 6762-6769.
- [21] Ding K W, Xu H G, Yang Y, et al. Mass spectrometry and theoretical investigation of VN_n⁺ ($n=8, 9, \text{ and } 10$) clusters [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(20): 4687-4695.
- [22] Pillai E D, Jaeger T D, Duncan M A. IR spectroscopy of Nb⁺(N₂)_n complexes: Coordination, structures, and spin states [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(8): 2297-2307.
- [23] Pillai E D, Jaeger T D, Duncan M A. IR spectroscopy and density functional theory of small V⁺(N₂)_n complexes [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(16): 3521-3526.
- [24] Brathwaite A D, Abbott-Lyon H L, Duncan M A. Distinctive Coordination of CO vs N₂ to Rhodium Cations: An Infrared and Computational Study [J]. *The Journal of Physical Chemis-*

try A, 2016, 120(39): 7659–7670.

[25] Zhou M, Jin X, Gong Y, et al. Remarkable dinitrogen activation and cleavage by the Gd dimer: From dinitrogen complex-

es to ring and cage nitrides [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(16): 2911–2914.

Generation of Metal-doped Nitrogen Clusters with High Nitrogen Content by Liquid Nitrogen Cooling-laser Ablation

DING Ke-wei^{1,2}, LI Tao-qi¹, XU Hong-guang³, BU Jian-hua¹, YANG bin¹, ZHENG Wei-jun³, GE Zhong-xue^{1,2}

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China; 3. Beijing National Laboratory for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190)

Abstract: To investigate the effect of the ion source structure on the formation of doped nitrogen clusters with high nitrogen content, the conventional laser ablation ion source was improved by adding liquid nitrogen cooling and reducing the distance between nozzle of pulse valve and laser ablation spot, and nitrogen clusters doped by alkali metals and first transition metals were studied. LiN_n^+ ($n=6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$), Li_2N_n^+ ($n=8, 10, 12$), NaN_n^+ ($n=2\sim 27$), VN_n^+ ($n=6, 8, 9, 10, 11, 13, 15$), V_2N_n^+ ($n=17, 19, 21$), CrN_n^+ ($n=2, 4, 6, 8, 9, 11$) and Cr_2N_n^+ ($n=9, 10, 11$) were observed by time of flight mass spectrometer (TOF-MS). Results indicate that the improved ion source can significantly increase the number of generated doped nitrogen clusters and their nitrogen content. In addition, the type of doped metals has a great influence on the composition of generated clusters. In each type of metal-doped nitrogen clusters, the most abundant clusters are LiN_8^+ , NaN_{12}^+ , VN_{11}^+ and CrN_8^+ , respectively.

Key words: laser ablation-ultrasonic molecular beam cooling; doped nitrogen cluster; LiN_8^+ ; NaN_{12}^+ ; VN_{11}^+ ; CrN_8^+

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019295

(责编: 王艳秀)