

激光与光电子学进展

温度作用下 ANPZ 太赫兹光谱非谐性机理

谢钊¹, 段勇威¹, 刘泉澄^{1*}, 邓琥^{1,2}, 张祺³, 武志翔¹, 魏文卿^{1,2}, 尚丽平^{1,2**}¹西南科技大学信息工程学院, 四川 绵阳 621010;²西南科大四川天府新区创新研究院, 四川 成都 610299;³中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900

摘要 太赫兹光谱可表征晶体分子间弱相互作用, 太赫兹光谱的非谐性机理为晶体宏观性质认知提供了微观基础。以 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ)为对象, 研究了温度作用下太赫兹光谱非谐性机理。通过光谱测量, 获得 ANPZ 不同吸收峰的温度诱导非谐特性。通过密度泛函理论, 对吸收的振动特性进行指认。对振动特性的分解结果表明: 特定分子间氢键的软化是太赫兹光谱强非谐性的原因。进一步, 基于声子和准简谐近似计算了 ANPZ 原子随温度的位移特性, 并对上述分析结论进行了验证。研究表明: 太赫兹光谱技术结合相关方法, 可以深入分析温度作用下晶体内分子间氢键的响应规律, 可为晶体宏观性质的认识提供科学分析手段。

关键词 光谱学; 非谐性; 模态分解; 分子间氢键; 温度

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230848

Terahertz Spectral Anharmonicity of ANPZ Under Heating

Xie Chai¹, Duan Yongwei¹, Liu Quancheng^{1*}, Deng Hu^{1,2}, Zhang Qi³, Wu Zhixiang¹,
Wei Wenqing^{1,2}, Shang Liping^{1,2**}¹School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010,
Sichuan, China;²Tianfu Institute of Research and Innovation, Southwest University of Science and Technology,
Chengdu 610299, Sichuan, China;³Institute of Chemical Materials, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China

Abstract One of the benefits of using terahertz (THz) spectra in characterizing weak interactions is that their anharmonicity can help us to understand the macroscopic properties of crystals. In this study, 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine (ANPZ) was adopted to analyze the anharmonic mechanism of terahertz spectra. First, the temperature-induced anharmonicity was obtained from the THz spectral measurement under heating. Next, density functional theory was used to identify the vibration properties of each absorption. Vibration mode decomposition was then employed to deeply analyze the origins of these anharmonic differences. The results show that the softening of the special intermolecular hydrogen bonding is responsible for the strong anharmonicity. Furthermore, the displacement properties of the atomic temperature factor calculated based on phonon and quasi-simple harmonic approximations also verify the above conclusion. The present study demonstrates that THz spectroscopy can provide insight into the response of hydrogen bonding under heating and can be used as a scientific analysis method for understanding the macroscopic properties of crystals.

Key words spectroscopy; anharmonicity; mode decomposition; intermolecular hydrogen bonding; temperature

1 引言

太赫兹 (THz) 泛指频率在 0.1~10 THz (波长 30 μm ~3 mm) 范围的电磁波^[1-2]。太赫兹光子能量和

晶体内分子间作用力位于同一尺度(毫电子伏特量级), 晶体太赫兹光谱中包含由分子间弱相互作用(氢键、范德瓦耳斯力)所主导的分子集体振动, 这使得太赫兹光谱技术成为一种理想的分子间作用力探测技

收稿日期: 2023-03-13; 修回日期: 2023-04-03; 录用日期: 2023-04-07; 网络首发日期: 2023-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(62105271, 62241304)、西南科技大学博士基金(21zx7127)

通信作者: *liuquancheng@swust.edu.cn; **shangliping@swust.edu.cn

术。目前,太赫兹技术在同分异构体^[3]和多晶型晶体识别^[4]及其他大分子的研究^[5]中已有较多的应用报道。

光谱的非谐性表现为在温度或者其他外界条件下,吸收峰位置的红移或蓝移(向低频或者高频移动)现象。光谱非谐性的意义在于可揭示外界刺激下晶体微观结构的响应,例如,Yin 等^[6]监测了温度作用下 CL-20/BTF 共晶红外光谱响应过程,1610 cm⁻¹和 1564 cm⁻¹处吸收的强非谐性表明,升温过程中 CL-20 的 -NO₂ 基团和 BTF 中 =N→O 基团化学稳定性显著降低。

相比于红外和拉曼光谱技术,非谐性太赫兹光谱的优势在于可描述晶体内非共价键的响应,这对深入认识晶体宏观性质具有重要意义^[7]。相比于上述两种光谱技术,太赫兹技术发展较晚,关于其非谐性现象的报道还相对于较少^[8-10],对非谐性机理的研究尚浅。原因主要包括:1)太赫兹光谱对应分子内原子的集体振动,需要借助第一性原理的方法分析太赫兹吸收起源^[11];2)第一性原理的方法基于简谐近似,计算的是 0 K 温度下的振动特性,不能考虑温度的影响,无法与实验测量进行比对分析。

本文以一种新颖富氮杂环军用炸药 2,6-二氨基 3,5-二硝基吡嗪 (ANPZ) 为对象,测量温度作用下太赫兹光谱响应过程,在密度泛函理论计算的基础上,重点研究了其太赫兹光谱非谐性机理。结果表明:ANPZ 强非谐性太赫兹光谱与较弱的分子间氢键软化和扭曲相关。该结论可为深入认知 ANPZ 热稳定机理提供科学依据。

2 实验与计算方法

2.1 样品制备

ANPZ 晶体粉末由中国工程物理研究院化工材料研究所制备。采用 200 目细胞筛过滤 ANPZ 粉末,得到尺寸小于等于 74 μm 的颗粒。采用粉末压片法进行试样预处理,流程如下:采用天平称取 60 mg ANPZ 粉末和 500 mg 聚四氟乙烯 (PTFE);将两种粉末放入自动粉末混合仪中均匀混合;最后,将混合样本放入自动压片机制片,压力设置为 2 T,时间设置为 2 min,从而制得厚度为 1.91 mm、直径为 13 mm 的固态原片用于升温实验。其中,PTFE 用作释缓剂以减少 ANPZ 过量吸收导致的太赫兹带宽骤降。同时,PTFE 在太赫兹频段近似透明,熔点大于 300 °C,不会对 ANPZ 太赫兹光谱产生干扰。

2.2 测量装置

采用光纤式太赫兹时域光谱仪 (TeraSmart, Menlo System) 进行太赫兹光谱测量,两个光纤式光导天线分别作为太赫兹辐射源 (TERA 15-TX-FC) 和探测器 (TERA 15-RX-FC)。通过中心波长为 1550 nm、重复频率为 100 MHz 光纤飞秒激光器提供飞秒激光,泵浦光和探测光能量分别为 30 mW 和 40 mW。为了降低空气中水分对太赫兹波的干扰,所有的测量均在

干燥空气环境下(湿度小于 3% 相对湿度)进行。太赫兹时域测量长度设置为 150 ps,频域分辨率为 6.7 GHz,同时,时域测量采用 1000 次平均,以降低随机信号的干扰。系统的有效带宽为 0.3~3.5 THz(动态范围大于 20 dB 光谱范围)。

采用热电偶加热装置 (PIKE TECHNOLOGIES) 对 ANPZ 样品进行加热。测试过程中,将加热配件放置于太赫兹波焦点处,确保与太赫兹波传输共线且无遮挡。在升温测试过程中,首先将加热装置设置为设定温度,等待 10 min 待 ANPZ 样品被均匀加热后进行太赫兹时域信号测量。

在太赫兹时域测量中,通过延迟装置改变泵浦光和探测光的延迟时间,采用离散采集的方式记录时域信号 $E(t)$ 。对时域信号 $E(t)$ 进行快速傅里叶变换得到对应的频域光谱 $E(\omega)$,则样本的太赫兹吸收系数 $\alpha(\omega)$ 的计算公式如下:

$$T(\omega) = \frac{E_{\text{sam}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = \rho(\omega) \exp[-i\varphi(\omega)], \quad (1)$$

$$n(\omega) = \frac{\phi(\omega)c}{\omega d} + 1, \quad (2)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left\{ \frac{4n(\omega)}{\rho(\omega)[n(\omega)+1]^2} \right\}, \quad (3)$$

式中:下标 sam 和 ref 分别表示 ANPZ 和干燥空气的信号; ω 表示角频率; $T(\omega)$ 表示传输函数; $\rho(\omega)$ 表示幅值比; $\varphi(\omega)$ 表示相位差; d 表示样品厚度; $n(\omega)$ 表示折射率。同时,为了消除反射峰引起的谐波振荡,计算的吸收系数采用 Savitsky-Golay 平滑滤波(2 阶多项式、窗口点数为 34)。

2.3 理论计算方法

DFT 计算采用 Materials Studio 软件的 CASTEP 模块^[12]。采用广义梯度近似 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函计算,该方法已经被证明在太赫兹振动计算中具有较好准确性^[13-14]。Ruggiero^[11]指出太赫兹频段振动计算的基础是准确描述非共价键作用。因此,采用周期性晶胞结构体系作为结构模型,如图 1 所示,ANPZ 分子在 AB 平面排列,沿 C 轴层状堆积。同时,引入 Grimme 色散校正,以弥补 DFT 无法描述非共价键的不足。其他的相关参数设置如下:截止能量为 830 eV、自洽场(SCF)精度为 5×10^{-7} eV/atom,赝势为 norm conserving。执行步骤如下:首先,对 ANPZ 晶胞进行几何结构优化,将系统能量降为最低;其次,执行单点能量计算;最后,基于 Berry 相位法计算振动频率和强度。

晶体的太赫兹频振动具有分子间和分子内振动的耦合特征^[15]。振动模态分解目的是将太赫兹频段集体振动特性分解为分子间和分子内振动^[3],其原理是晶胞中每个分子质心的运动属于分子间运动,其位移大小记为 Δ_{CM} ,分子中每个原子相对于每个分子质心的

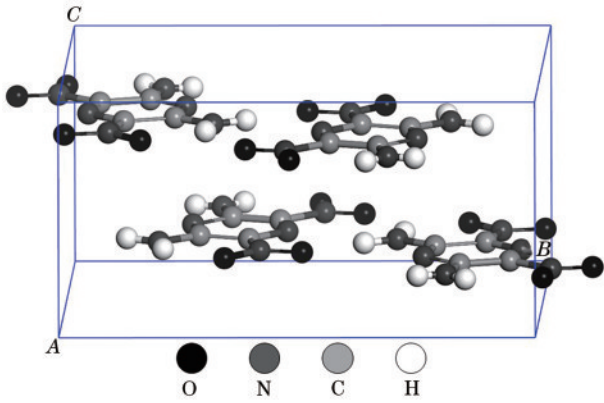


图1 ANPZ晶胞结构

Fig. 1 The unit cell of ANPZ

运动属于分子内运动,其位移大小记为 Δ_{RM} :

$$\Delta_{CM} = \frac{1}{M} \left| \sum m_i \delta_i \right|, \quad (4)$$

$$\Delta_{RM} = \frac{1}{N} \sum |\delta_i - \Delta_{CM}|, \quad (5)$$

式中: M 为分子的质量; N 是分子中原子的个数; m_i 是第 i 个原子的质量; δ_i 是第 i 个原子的位移大小。

为了弥补振动频率计算不考虑温度因素的不足,在晶体优化结构的基础上开展声子频率计算,然后基于准简谐近似方法计算不同温度下原子的各向异性变化。声子频率计算参数设置与振动频率相同,以确保计算结果一致性。

3 结果与分析

3.1 温度作用下ANPZ太赫兹光谱

温度区间设置为室温至 $260\text{ }^\circ\text{C}$,其中, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 之前的温度梯度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 之后的温度梯度为 $10\text{ }^\circ\text{C}$,然后开展ANPZ升温实验。为了较清晰地显示光谱,只选取了几个温度点的值进行展示,通过Savitzky-Golay方法进行平滑滤波处理,去除反射峰的振荡,处理后的升温光谱如图2所示。可以看出,在 $0.3\sim 3.5\text{ THz}$ 范围内,常温下ANPZ在 1.16 THz 和

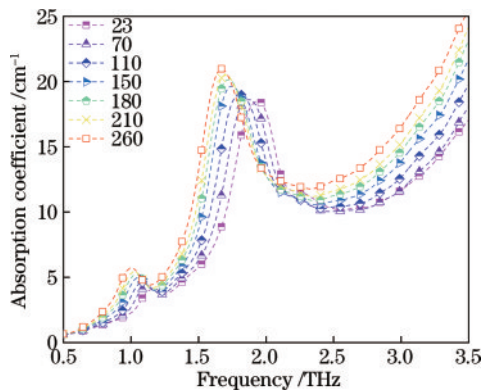


图2 ANPZ升温过程太赫兹吸收光谱

Fig. 2 Terahertz absorption spectra of ANPZ under heating

1.91 THz 存在两处明显吸收峰。随着温度的升高,两处的吸收峰均出现红移,即往低频方向移动。这说明,随着温度的升高,ANPZ晶体发生热膨胀,分子间作用力逐渐减弱。同时,从室温至 $260\text{ }^\circ\text{C}$, 1.16 THz 处吸收峰位移量为 -0.154 THz , 1.91 THz 处吸收峰位移量为 -0.234 THz 。可以看出, 1.91 THz 处的吸收峰表现出更强的温度诱导非谐性特性。

3.2 DFT计算与振动模式分配

进一步,采用DFT方法进行振动频率计算。在 $0.3\sim 3.5\text{ THz}$ 范围内,通过DFT计算得到 1.39 THz 和 1.99 THz 处吸收峰。基于洛伦兹曲线(半宽设定为 0.2 THz)拟合绘制模拟光谱,并与实验光谱进行对比,具体如图3所示。常温下, 1.16 THz 和 1.91 THz 这两处吸收分别归属于 1.39 THz 和 1.99 THz 两处计算结果。

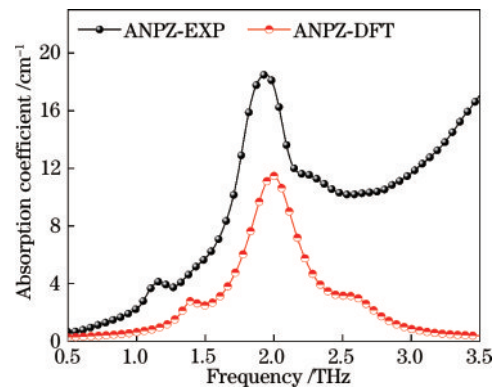


图3 ANPZ实验光谱与理论计算光谱对比

Fig. 3 Comparison of experimental and theoretical calculated spectra of ANPZ

CASTEP可提供可视化3D原子位移矢量描述振动模式,如图4所示。可以看出,两种振动均类似于天平振动,且振动方向一致,沿晶体 C 轴方向。而 1.91 THz 处具有更强的非谐性,这说明温度作用下此振动模式中所涉及分子间作用力软化更显著。

3.3 非谐性机理分析

为了深入分析非谐性的原因,采用振动模式分解方法对上述振动模式进行计算,具体如图5所示。在太赫兹频段,振动模式由分子间主导,且具有分子间与分子内振动的耦合特性,于是计算出了 1.16 THz 和 1.91 THz 处的分子间与分子内振动贡献率。可以看出,两种模式分子间与分子内振动贡献占比几乎相同,且均由分子间作用力主导,分别为 67.4% 和 66.5% 。其中, 1.16 THz 和 1.91 THz 的振动贡献较为接近,这种现象仅是一种巧合。进一步,计算每个原子的分子间振动贡献,具体如图6所示。可以看出, 1.91 THz 处振动模式中, $O5B$ 、 $N1$ 、 $N2$ 、 $N5$ 、 $N6$ 等原子的振动贡献明显增大。

Cavaignac等^[16]指出分子间的氢键作用与晶体的

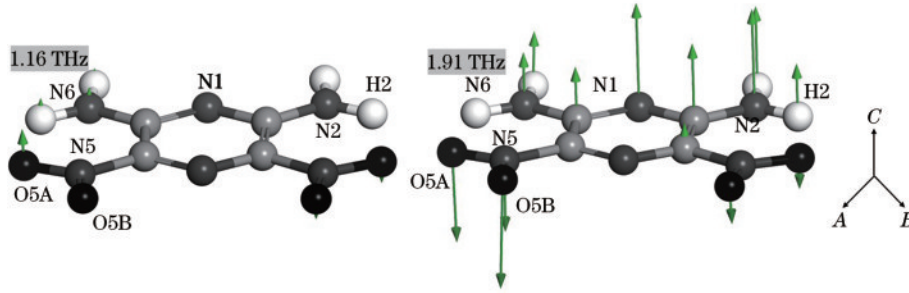


图 4 1.16 THz 和 1.91 THz 处的振动位移矢量(箭头代表矢量)

Fig. 4 Vibration displacement vectors at 1.16 THz and 1.91 THz (arrow represents vector)

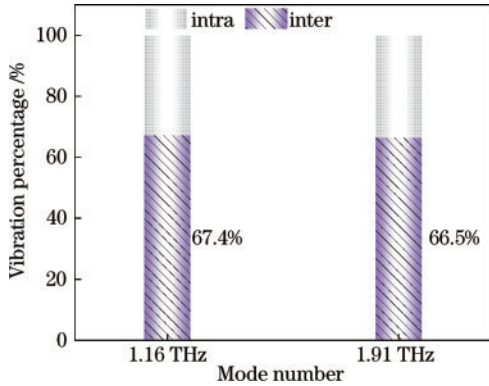


图 5 两处振动模式中分子内与分子间振动分解结果

Fig. 5 Decomposition of intramolecular and intermolecular vibration of two modes

非谐效应有关。根据原子间范德瓦耳斯距离计算 ANPZ 氢键,如图 6 所示。ANPZ 分子中存在 4 个分子间氢键,O3A 与 O3B 氧原子分别与周围氢原子形成 2 个分子间氢键,O5B 氧原子与周围的 H2 和 H4 氢原子

形成 2 个分子间氢键,由氢键长度可知 O5B 处分子间氢键较弱,如图 7 所示。同时,O5B 氧原子通过分子间氢键与相邻的 N1、N2、N6 相连。结合振动模式可知,1.91 THz 处振动主要源于 O5B 氧原子的氢键网络。1.91 THz 处的强非谐性现象表明:温度作用下 O5B 的 2 个分子间氢键软化显著,对其热稳定性具有更显著的削弱作用。

为了对上述分析结果进行验证,采用准简谐近似方法计算了 ANPZ 分子中每个原子的位移,如图 8 所示。其中,椭球表示温度为 260 °C 时,每个原子的运动强度和方向。可以看出,O5A 和 O5B 两处原子随温度的位移显著强于 O3A 和 O3B 两处原子,与 1.91 THz 处振动分解结果一致。同时,由于 ANPZ 为层状堆积结构,分子间氢键位于 AB 平面内,温度作用下 O5 氧原子沿晶体 C 轴的位移更显著,使得层内分子间氢键沿 C 轴产生了扭曲,与 1.91 THz 处振动模式对应。总之,温度作用下 O5B 分子间弱氢键的软化和扭曲是导致 1.91 THz 处太赫兹强非谐性的原因。

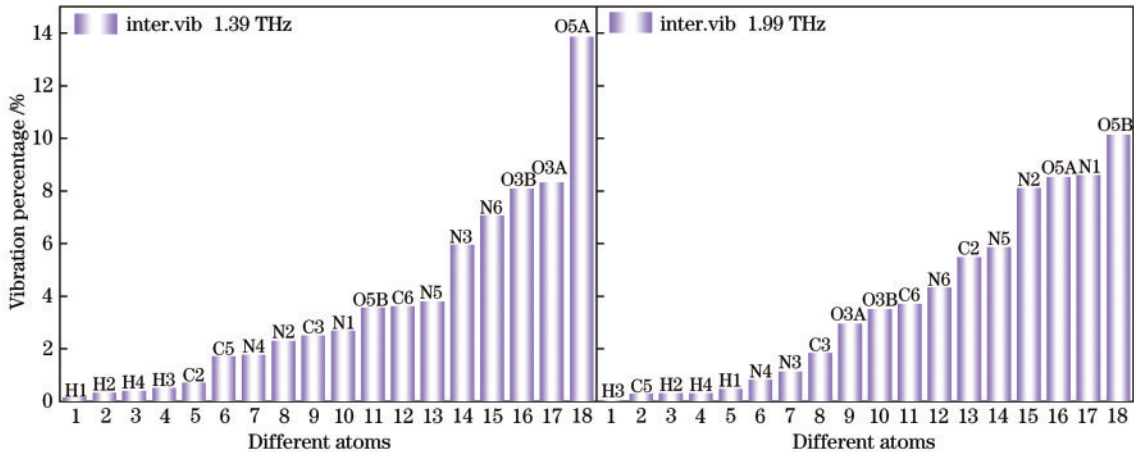


图 6 两处模式中原子在分子内振动贡献计算

Fig. 6 Calculation of the intramolecular vibrational contribution of each atom of two modes

分子间氢键对晶体热稳定作用机制一直是相关领域的讨论焦点,Bu 等^[7]认为弱分子间氢键对晶体热稳定性存负面作用,程彦飞等^[17]认为分子间氢键对热稳定具有积极的作用。本研究结果表明:太赫兹光谱技

术结合振动模态分解方法可以深入分析温度作用下晶体分子间氢键的响应规律,可为晶体宏观性质的认识提供科学分析手段。

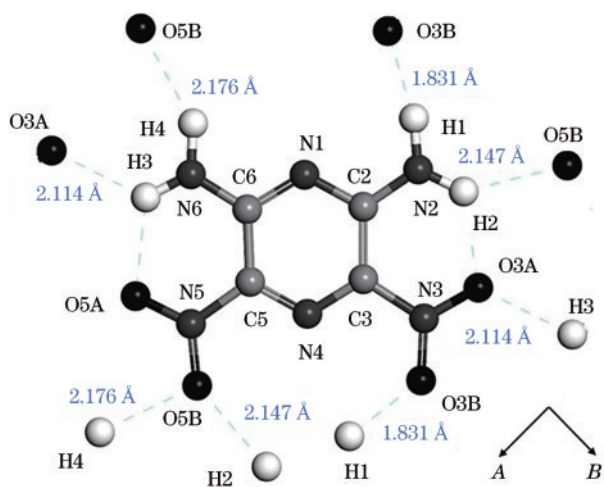


图7 ANPZ分子的氢键网络(虚线表示氢键)

Fig. 7 Hydrogen bond network of ANPZ (dotted line indicates hydrogen bond)

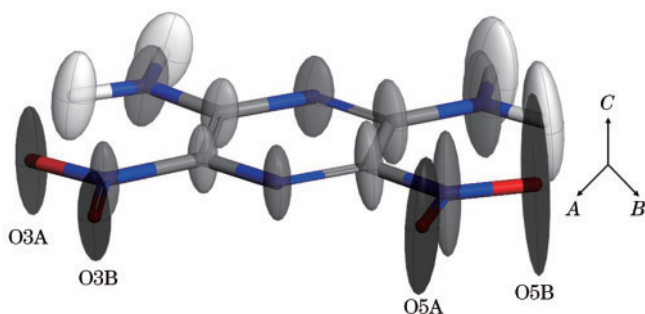


图8 23~260 °C温度范围内原子各向异性位移

Fig. 8 Anisotropic displacements of atoms over a temperature range of 23–260 °C

4 结 论

以2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ)为研究对象,测量其在温度作用下太赫兹光谱演化过程,结果显示,不同吸收峰具有不同的温度诱导非谐性。通过密度泛函理论,对ANPZ的吸收特性进行振动模式指认。在此基础上,基于振动模态分解和准简谐近似计算,深入分析了太赫兹光谱非谐性差异的起源。结果表明:温度作用下,ANPZ中O5B原子2个分子间氢键的软化和沿晶体C轴的扭曲,是1.91 THz处吸收强非谐性的原因。太赫兹光谱非谐性机理可为深入分析分子间作用力对晶体宏观性质作用机制提供科学手段。

参 考 文 献

[1] 刘晓松, 赵国忠, 屈媛. 利用太赫兹光谱对四种肠胃药品的实验分析[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(23): 2330001.
Liu X S, Zhao G Z, Qu Y. Terahertz spectroscopy analysis of four gastrointestinal drugs and failed drugs[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(23): 2330001.

[2] 马卿效, 李春, 李天莹, 等. 基于太赫兹光谱和机器学习

习算法的二元及三元混合物定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(19): 1930003.

Ma Q X, Li C, Li T Y, et al. Quantitative analysis of binary and ternary mixtures based on terahertz spectroscopy and machine learning algorithm[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(19): 1930003.

- [3] Liu Q C, Deng H, Li H Z, et al. Terahertz spectral identification and low-frequency vibrational analysis of dinitrotoluene isomers[J]. Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 283: 121722.
- [4] Liu Q C, Zhang Q, Li G L, et al. Terahertz spectral investigation of temperature induced polymorphic transformation of 2, 2-dinitroethylene-1, 1-diamine[J]. RSC Advances, 2021, 11(11): 6247-6253.
- [5] Liu Y P, Shi J C, Chen C Y. Temperature-dependent far-infrared absorption in cyclotrimethylene trinitramine single crystals using broadband time-domain terahertz spectroscopy[J]. Chinese Physics Letters, 2022, 39(1): 018701.
- [6] Yin Y, Wang J K, Chen J, et al. Thermal kinetics of energetic CL-20/BTF cocrystal induced by strong intermolecular coupling[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(19): 8199-8207.
- [7] Bu R P, Xiong Y, Wei X F, et al. Hydrogen bonding in CHON-containing energetic crystals: a review[J]. Crystal Growth & Design, 2019, 19(10): 5981-5997.
- [8] Allen J L, Sanders T J, Horvat J, et al. Anharmonicity-driven redshift and broadening of sharp terahertz features of α -glycine single crystal from 20 K to 300 K: theory and experiment[J]. Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 244: 118635.
- [9] Sanders T J, Allen J L, Horvat J, et al. Terahertz response of DL-alanine: experiment and theory[J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2021, 23(1): 657-665.
- [10] Sanders T J, Allen J L, Plathe R, et al. The 3, 5, 6, and 7 THz resonances of α -glycine[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 253: 119544.
- [11] Ruggiero M T. Invited review: modern methods for accurately simulating the terahertz spectra of solids[J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2020, 41(5): 491-528.
- [12] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, et al. First principles methods using CASTEP[J]. Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005, 220(5/6): 567-570.
- [13] Hou S L, Liu Q C, Deng H, et al. Identification and low-frequency vibrational analysis of three free anthraquinones via terahertz spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2023, 293: 122439.
- [14] Banks P A, Burgess L, Ruggiero M T. The necessity of periodic boundary conditions for the accurate calculation of crystalline terahertz spectra[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23(36): 20038-20051.

- [15] Jepsen P U, Clark S J. Precise *ab-initio* prediction of terahertz vibrational modes in crystalline systems[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 442(4/5/6): 275-280.
- [16] Cavaignac A L O, Lima R J C, Façanha Filho P F, et al. High-temperature Raman study of L-alanine, L-threonine and taurine crystals related to thermal decomposition[J]. Physica B: Condensed Matter, 2016, 484: 22-26.
- [17] 程彦飞, 耶金, 杨娜, 等. 含能共晶的分子间作用力、性质规律及设计方法[J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(5): 7-13.
- Cheng Y F, Ye J, Yang N, et al. Intermolecular forces, properties and design methods of energetic eutectic[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2021, 42(5): 7-13.