

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪的太赫兹光谱特性

刘泉澄¹, 张祺², 李桂林¹, 何向阳¹, 邓琥¹, 尚丽平^{1*}¹西南科技大学信息工程学院, 四川 绵阳 621010;²中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900

摘要 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ)是一种重要的吡嗪类高能钝感炸药。为了深入理解 ANPZ 的晶体结构特性,本文采用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)研究了 ANPZ 在 24~150 °C 温度范围内的太赫兹光谱随温度的演变特性,并结合固态密度泛函理论(DFT)对 ANPZ 在太赫兹频段的振动特性进行了计算和解析。结果表明: ANPZ 在 0.3~2.1 THz 范围内具有明显的吸收,其振动模式起源于硝基与相邻原子的分子间作用力,这对于 ANPZ 的结构理解及新型衍生物的设计具有积极意义;在 1.14 THz 和 1.92 THz 两处的吸收随着温度升高表现出不同程度的演化特征,这说明 ANPZ 的两个硝基与周围原子存在的分子间作用力对热刺激具有不同的响应特性,这有助于理解 ANPZ 高温加载乃至最终燃烧/爆炸的物理机制。

关键词 光谱学; 太赫兹时域光谱技术; 固态密度泛函理论; 吸收光谱; 高温特性

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1430002

Terahertz Spectral Investigation into 2,6-Diamino-3,5-Dinitropyrazine

Liu Quancheng¹, Zhang Qi², Li Guilin¹, He Xiangyang¹, Deng Hu¹, Shang Liping^{1*}¹School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology,

Mianyang, Sichuan 621010, China;

²Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China

Abstract 2,6-Diamino-3,5-dinitropyrazine (ANPZ) is an important insensitive high explosive of pyrazine type. To further understand the crystal structural characteristics of ANPZ, we employed terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) to study the spectral evolution of ANPZ from 24 °C to 150 °C. The solid-state density functional theory (DFT) was adopted to calculate and analyze the THz vibration characteristics of ANPZ. The results show that ANPZ has obvious absorption from 0.3 THz to 2.1 THz and its vibration mode originates from the interaction between the nitro groups and adjacent atoms, which is helpful for the understanding of ANPZ structures and the design of new derivatives. Moreover, the absorption at 1.14 THz and 1.92 THz shows different evolution characteristics as the temperature rises, which suggests that the interaction between the two nitro groups of ANPZ and surrounding atoms responds differently to thermal stimuli. Our results can guide the comprehension of the physical mechanism for ANPZ under high-temperature loading and even final combustion or explosion.

Key words spectroscopy; terahertz time-domain spectroscopy; solid-state density functional theory; absorption spectra; high-temperature characteristics

OCIS codes 300.6495; 300.6390

收稿日期: 2021-01-12; 修回日期: 2021-02-04; 录用日期: 2021-02-22

基金项目: 国家自然科学基金(11872058)、中国国家国防技术基础项目(JCKY2018404C007, JSZL2017404A001, JSZL2018204C002)

通信作者: shangliping@swust.edu.cn

1 引言

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(ANPZ)是一种吡嗪类高能钝感炸药,其能量与环四亚甲基四硝胺(HMX)接近,但在感度上具有明显优势,在侵彻型航弹、舰船弹药领域具有广泛应用^[1]。基于 ANPZ 设计新型衍生物炸药是目前炸药领域的研究热点^[2-3],衍生物中取代基对分子结构的修饰,改变了化学键、氢键结构以及晶体的堆积方式,使得新型衍生炸药的宏观性能(感度、爆速等)发生了明显变化。为了深入了解 ANPZ 的分子特性,部分学者采用红外(IR)、质谱(MS)、核磁共振(NMR)等技术对 ANPZ 结构进行了表征^[1]。近年来,炸药晶体结构中分子间的弱作用(氢键、范德瓦尔斯力)日益受到人们的关注^[4]。这些分子间弱作用力控制着分子的堆积系数和堆积模式,对炸药的能量和安全性具有直接影响;因而,对 ANPZ 分子间弱作用力进行表征是研究其分子-晶体结构关系和晶体结构-性能关系的重要手段。

针对炸药的实际应用,一个重要的策略是保证其能量的可靠性和使用的安全性。在热/压力等外界条件刺激下的物理和化学演化过程,是了解炸药燃烧/爆炸物理机制的重要环节^[5-6]。相比传统的差示热量扫描(DSC)、热重分析(TGA)等热作用分析方法,光谱技术可以提供炸药在微观尺度上的动态演化过程,因而具有独特的优势。红外光谱及拉曼光谱(Raman)技术^[7-9]已被报道可用于监测热加载下 1,1-二氨基-2,2-二亚硝基乙烯(FOX-7)与黑索金(RDX)等炸药的演化过程。然而,导致炸药燃烧/爆炸的关键机制之一是从晶格振动到内部分子振动的能量转移^[10],因此,开展热作用下炸药分子间作用力的演化特性研究是全面了解上述机制的重要环节。

太赫兹(THz)^[11]泛指频率在 0.1~10 THz 范围内的电磁波,在电磁波谱中介于微波与红外辐射之间。炸药分子内丰富的氢键和范德瓦耳斯力使得其在太赫兹频段具有显著的吸收特性,从而使得太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)成为描述炸药分子间弱作用力的高效技术手段。太赫兹频段的分子振动模式较为复杂,包含整个/部分分子的平移、旋转振动等,仅通过测量光谱很难识别其对应的振动模式。密度泛函理论(DFT)是一种研究多电子体系结构的方法,在太赫兹光谱模拟领域具有广泛应用^[12-14]。太赫兹频段的振动模式起源于分子间作用

力,因而基于周期性晶胞结构的计算模型是准确复现实验测量光谱的必要条件^[15-16]。近年来的研究表明,在 DFT 计算中引入伦敦色散力校正是充分描述分子间弱作用力以及更好匹配实验测量光谱的重要条件。

针对 ANPZ 分子间弱作用力及高温演化特性表征不足的现状,本文采用 THz-TDS 结合固态 DFT 方法获得了 ANPZ 的低频振动特性,并在此基础上分析了 ANPZ 在高温作用下的光谱演化规律。

2 基本原理

2.1 样品制备

ANPZ 晶体由中国工程物理研究院化工材料研究所提供,其制备方法如文献^[1]所述。用于太赫兹光谱检测的 ANPZ 样品采用压片方法进行预处理,其主要流程如下:采用玛瑙研钵将 ANPZ 晶体轻轻研磨至粉碎,然后用 200 目细胞筛过滤得到直径小于 74 μm 的粉末颗粒(减小颗粒尺寸的目的是减小颗粒散射引起的基线升高对吸收特性的干扰);称取 30 mg ANPZ 粉末与 500 mg 聚四氟乙烯(PTFE,颗粒直径约为 5 μm)均匀混合,用压片机将混合粉末压制直径为 13 mm 的压片。PTFE 在太赫兹频段的吸收较弱,同时具有良好的耐热性能(熔点大于 260 $^{\circ}\text{C}$)。样品制备过程中加入一定量的 PTFE 有利于形成稳定的压片,同时可以避免 ANPZ 饱和和吸收导致的太赫兹有效带宽急剧降低。

2.2 实验装置

本研究采用的太赫兹时域光谱系统由 Spectra-Physics 飞秒激光器与 Zomega 太赫兹时域光谱仪组成,如图 1 所示。飞秒激光器产生飞秒(fs)脉冲激光,激光的中心波长为 800 nm,脉冲宽度为 80 fs,重复频率为 80 MHz。泵浦光(pump)和探测光(probe)的激光功率分别为 100 mW 和 20 mW。泵浦光由凸透镜聚焦在偶极子型太赫兹光电导天线上(间隙 200 μm),产生光生载流子。根据麦克斯韦方程^[17],光生载流子在外加电场作用下辐射出太赫兹脉冲。探测光通过时间延迟装置(delay line)与太赫兹脉冲共线聚焦入射至 ZnTe(110)晶体(厚度 2 mm)。经太赫兹电场调制后的探测光,由光电探测器进行探测。光电探测器记录的电压与太赫兹脉冲场强成正比。在实验过程中,通过向太赫兹光路中持续输入干燥空气来削弱空气中的水分对太赫兹光谱的干扰。测试实验环境为室温 24 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $\leq 2\%$ 。

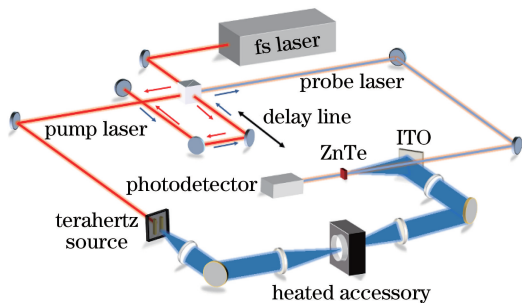


图 1 太赫兹时域光谱系统简图

Fig. 1 Schematic of terahertz time-domain spectroscopy system

升温装置采用热电偶式加热装置。将 ANPZ 样品插入加热装置中并放在焦点位置,以确保太赫兹波没有被遮挡。在实验过程中,将温度设置为设定温度后,等待 15 min 再进行光谱采集,以保证 ANPZ 样品被均匀加热。

2.3 实验方法

采用时间延迟装置改变泵浦光和探测光的光程差,采用离散扫描的方式记录时域信号 $E(t)$ 。对时域信号进行快速傅里叶变换(Origin 2018, Origin Lab),得到对应的频域信号 $E(\omega)$ 。 $T(\omega)$ 、折射率 $n(\omega)$ 与吸收系数 $\alpha(\omega)$ 的计算公式分别为

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

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

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

式中:下标 ref 和 sam 分别代表参考信号和样品信号,本实验中的 ref 为干燥空气的太赫兹信号; d 为样品厚度; c 为空气中的光速; ω 为角频率; $\varphi(\omega)$ 为样品信号和参考信号的延迟时间; $\rho(\omega)$ 为样品信号和参考信号的振幅强度比。采用 Savitsky-Golay 对计算得到的吸收光谱信号进行平滑处理(Origin 2018, Origin Lab),多项式阶数为 3,窗口设置为 49。

针对基于 DFT 的振动模式,采用 Material Studio 2017(Accelrys)软件中的 CASTEP 模块进行计算。DFT 计算采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函,同时引入了半经验 Grimme 色散校正,以更好地描述分子间的弱作用力。ANPZ 的晶胞结构来源于剑桥晶体数据库(Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC)。在 DFT 计算中,首先对 ANPZ 晶胞进行几何结构优化,然后基于 Berry 相位法进行振动频率和强度的计算。根

据定义,几何优化是在 0 K 下进行的。因此,在这种情况下,结构中的所有声子都处于基态,DFT 计算无法提供室温下实验光谱中观测到的吸收宽度。因此,基于 DFT 计算结果,选用半经验的洛伦兹曲线绘制模拟吸收光谱。

3 分析与讨论

在室温下采用 THz-TDS 测量 ANPZ 在 0.3~2.1 THz 范围的吸收光谱,测量结果如图 2 所示。室温下,ANPZ 在 1.92 THz 处存在一处明显的吸收,在 1.14 THz 处存在较弱的宽带吸收。上述吸收特性可以为 ANPZ 的识别提供有效支撑。

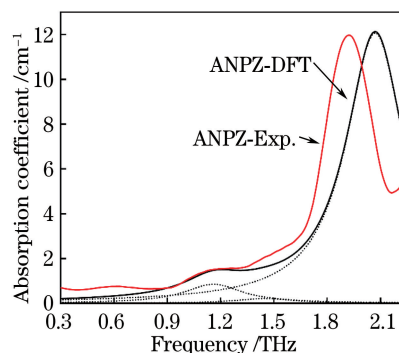
图 2 ANPZ 太赫兹实验光谱和模拟光谱
(虚线表示单个振动模式的拟合结果)

Fig. 2 Experimental and simulated absorption spectra of ANPZ (the dash lines represent each single simulated absorption)

ANPZ 的晶胞和氢键结构如图 3、4 所示。ANPZ 的单元晶胞结构中包含 4 个分子,通过分子内和分子间氢键的作用在 ab 平面形成平面结构,同时分子沿 c 轴形成层状堆积结构。氢键的判定依据为 $A-H \cdots O$ 中 H 原子和 O 原子的距离小于两者的范德瓦耳斯半径之和(0.26 nm)。从图 4 可以看出,ANPZ 存在 4 个分子间受体氢键以及 2 个分子内受体氢键。最强的氢键作用由 O3B 原子与相邻氢原子形成,氢键距离为 0.1831 nm。

为了确保 DFT 计算的正确性,对优化前后晶胞内所有原子的键长、键角的均方根误差(RMSE)进行计算,计算结果分别为 0.00835 nm 和 1.0739°。可以看出,优化前后分子结构的变化足够小,可以满足 DFT 计算的精度需求。根据 DFT 计算结果,ANPZ 在 0.3~2.1 THz 频率范围内存在三处振动,分别位于 1.16, 1.41, 2.07 THz 处。基于洛伦兹拟合的模拟光谱较好地复现了实验光谱,如图 2 所示。由以上分析可知,实验光谱中观察到的 1.14 THz 处的吸收峰归结于 1.16 THz 处的振动

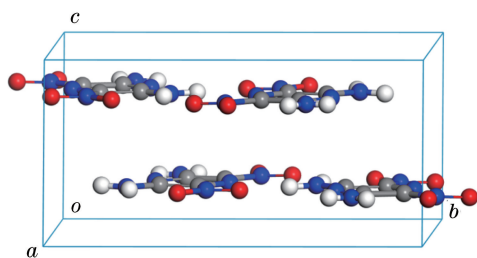


图 3 ANPZ 的晶胞结构图(红、蓝、灰、白小球分别代表氧、氮、碳和氢原子)

Fig. 3 Crystal cell of ANPZ (the red, blue, grey and white balls represent the O, N, C and H atoms, respectively)

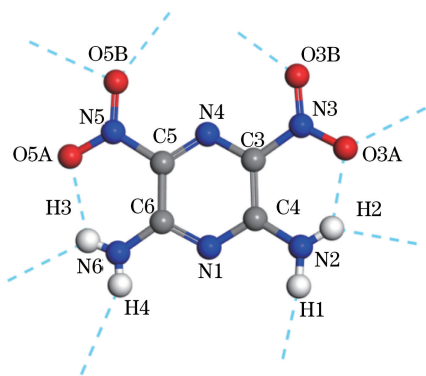


图 4 ANPZ 分子的氢键结构(虚线代表氢键)
Fig. 4 Hydrogen bonding networks of ANPZ (the dash lines represent the hydrogen bonds)

模式, 1.92 THz 处的吸收峰归结于计算得到的 2.07 THz 处的振动模式。1.41 THz 处振动模式的强度较低, 未能在实验光谱中观测到。

Material studio 可视化模块通过原子的位移矢量对振动模式进行描述。由图 5 可以看出, ANPZ 的两种模式均为原子沿晶格 c 轴的振动(为了清晰地显示, 每个振动模式只展示了 2 个分子)。在 1.14 THz 处的振动模式中, O5A 原子表现出了最显著的振动位移, 而其他原子的振动幅度较小; 在 1.92 THz 处的振动模式中, O3B 原子表现出了最显著的位移, 同时 2 个氨基基团也存在明显的振动, 且振动方向与 O3B 原子相反。由于分子中更多的原子参与了振动, 1.92 THz 处的振动模式具有更高的能量势垒, 因而产生了更高的吸收强度, 与实验测量结果吻合。

本文进一步开展了高温作用下 ANPZ 的太赫兹光谱研究, 结果如图 6 所示。随着温度升高, 1.14 THz 和 1.92 THz 两处的吸收峰逐渐向更低的频率方向移动。通常, 随着温度升高, 晶格内原子的动能增加, 更大的振动幅度使得原子的平均间距增大, 表现为热膨胀现象。由于声子的非简谐效应,

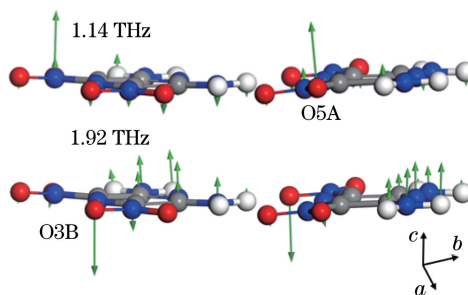


图 5 1.14 THz 和 1.92 THz 处的振动模式 (绿色箭头代表位移矢量)

Fig. 5 Vibrational modes at 1.14 THz and 1.92 THz (the green arrows describe the displacement vectors of each atom)

吸收峰会随着温度变化出现向低频或高频移动的现象, 即红移和蓝移。由于太赫兹频段的振动模式来源于分子间作用力, 通常以旋转和平移振动为主, 因而 ANPZ 在 1.14 THz 和 1.92 THz 处的吸收峰均随温度的升高出现红移。在 25~150 °C 范围内, 1.92 THz 处的吸收峰红移至 1.78 THz, 而 1.14 THz 处的吸收峰红移至 1.04 THz, 两者的位移差 Δf 分别为 0.14 THz 和 0.1 THz。结果表明, 声子的非简谐性质不同^[18-20], 导致太赫兹频段不同振动基团的热膨胀系数不同。

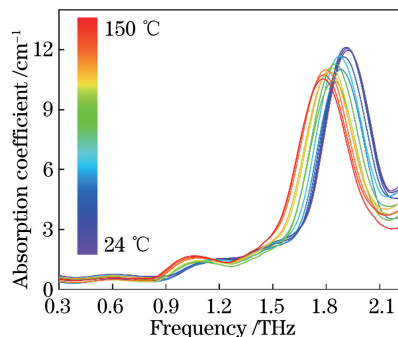


图 6 ANPZ 在 24~150 °C 范围内的太赫兹光谱
Fig. 6 THz spectra of ANPZ from 24 °C to 150 °C

此外, 从图 6 中可以观察到 1.14 THz 和 1.92 THz 这两处吸收峰的峰值强度随温度分别呈现增强和衰减的趋势。太赫兹频段的振动特性通常来源于分子间作用力, 随着温度升高, 晶体的热膨胀往往引起吸收强度的衰减。而 1.14 THz 处的振动能量增强, 说明在热作用下 O5A 原子与周围原子发生了分子间电荷转移, 增大了振动强度。当一种模式主导的振动强度增强时, 克服其能量势垒发生化学反应就更困难。因而, 在温度的作用下, ANPZ 不同吸收模式的变化不仅反映了晶格膨胀过程中的物理偶联作用, 更重要地是反映了硝基在化学功能上

的影响。通常,硝基的变化是炸药分子化学分解乃至最终燃烧/爆炸的启动环节。高温作用下太赫兹光谱的变化表明 ANPZ 分子中的两个硝基对热刺激的响应方式并不相同。上述结果有助于理解 ANPZ 在外界条件刺激下的变化乃至最终燃烧/爆炸的物理机制。

4 结 论

本文采用 THz-TDS 技术,对吡嗪类高能钝感炸药 ANPZ 开展了研究。结果显示,ANPZ 在 1.14 THz 和 1.92 THz 两处存在明显吸收,太赫兹吸收光谱为 ANPZ 结构表征提供了重要补充。采用固态 DFT 方法,基于周期性晶胞结构对 ANPZ 在太赫兹频段的振动模式进行了计算。结果表明,实验测量光谱中的两处吸收分别由两对硝基与周围原子相互作用引起,其中,1.92 THz 处由于更多的原子参与而产生了更显著的吸收。此外,在 24~150 °C 范围内,1.14 THz 和 1.92 THz 这两处的吸收峰由于晶体的热膨胀效应均出现了红移现象。然而由于不同的谐振阻尼效应,两者的位移量分别为 0.1 THz 和 0.14 THz。同时,上述两处吸收特性随着温度升高分别呈现增强和降低的趋势,结合振动模式可以看出,ANPZ 分子中的两个硝基在热作用下的响应方式并不相同。

参 考 文 献

- [1] Wang M C, Xu M, Ning Y L, et al. Spectroscopy of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine reference material [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2018, 27 (S1): 50-53.
王民昌, 徐敏, 宁艳利, 等. 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡嗪标准物质的波谱学研究[J]. *化学分析计量*, 2018, 27(S1): 50-53.
- [2] Huang Q, Guo Z C, Liao L Y, et al. Customization of the molecular structure to modulate the crystal packing style of energetic materials [J]. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2019, 4(5): 1032-1038.
- [3] Huang Q, Ma Y, Guo Z C, et al. An unexpected method to synthesize fluorinated derivative of ANPZ [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(12): 1521-1527.
- [4] 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.
- [5] Bu R P, Xie W Y, Zhang C Y. Heat-induced polymorphic transformation facilitating the low impact-sensitivity of 2, 2-dinitroethylene-1, 1-diamine (FOX-7) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(26): 16014-16022.
- [6] Bu R P, Li H Z, Zhang C Y. Polymorphic transition in traditional energetic materials: influencing factors and effects on structure, property, and performance [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(5): 3561-3576.
- [7] Zhang H L, Liu Y, Zhang H B, et al. Investigation of the phase transitions of FOX-7 by temperature-dependent FTIR spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(9): 880-885.
张红梨, 刘渝, 张浩斌, 等. 变温红外光谱法研究 FOX-7 的相变 [J]. *含能材料*, 2016, 24(9): 880-885.
- [8] Fischer N, Klapotke T M, Piercey D, et al. Diaminouronium nitriminotetrazolates: thermally stable explosives [J]. *Ztschrift Fr Anorganische Und Allgemne Chemie*, 2010, 636(13/14): 2357-2363.
- [9] Li G P, Ni Z C, Liu Y Z, et al. Thermal performance and decomposition kinetics of RDX/AP/SiO₂ intermolecular explosive [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 132(3): 1969-1978.
- [10] Ciezak J A, Trevino S F. The molecular structure and inelastic neutron scattering spectra of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine [J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, 723(1/2/3): 241-244.
- [11] Zhong S C. Progress in terahertz nondestructive testing: a review [J]. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 2019, 14(3): 273-281.
- [12] Zhu Z J, Ren G H, Cheng C, et al. Broadband terahertz spectroscopy of levodopa [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(6): 0614017.
朱中杰, 任冠华, 成超, 等. 左旋多巴宽频太赫兹光谱研究 [J]. *中国激光*, 2019, 46(6): 0614017.
- [13] Wang Y Y, Wang L P, Li T, et al. Terahertz characteristic absorption spectrometric analysis of homocysteine [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(10): 1030003.
王莹莹, 汪丽平, 李恬, 等. 同型半胱氨酸的太赫兹特征吸收光谱分析 [J]. *光学学报*, 2019, 39(10): 1030003.
- [14] Li G L, Deng H, Liu Q C, et al. Terahertz characteristic absorption spectral analysis of metronidazole [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(17): 173001.
李桂林, 邓琥, 刘泉澄, 等. 甲硝唑的太赫兹特征吸收光谱分析 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57

- (17): 173001.
- [15] Zhou T, Wu Y D, Cao J C, et al. Research on the terahertz absorption spectra of histidine enantiomer (L) and its racemic compound (DL) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(2): 194-202.
- [16] Liang J, Zhang X X, Wang N, et al. Vibrational spectra of pyrazinamide and isoniazid studied by terahertz spectroscopy and density functional theory [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 228: 117591.
- [17] Deng H, Xiong Z, Qu W, et al. The impact of structural parameters of split-ring resonators on the terahertz radiation characteristics of micro-structured photoconductive antennas: a simulation study [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2020, 12(3): 5900213.
- [18] Zhu Z J, Cheng C, Chang C, et al. Characteristic fingerprint spectrum of neurotransmitter norepinephrine with broadband terahertz time-domain spectroscopy [J]. *Analyst*, 2019, 144(8): 2504-2510.
- [19] Wu Z P, Zhu Z J, Cheng C, et al. Terahertz spectroscopy of enantiomeric and racemic pyroglutamic acid [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 225(15): 117509.
- [20] Neu J, Nikonow H, Schmuttenmaer C A. Terahertz spectroscopy and density functional theory calculations of dl-norleucine and dl-methionine [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(28): 5978-5982.