DOI: 10.11858/gywlxb.20230804

高压下硝酸肼结构演化的中远红外光谱和第一性原理计算研究

曾阳阳[1], 朱刚贝[1], 王文涛[2], 白 莎[3], 郑朝阳[1], 于国洋[1], 杨延强[1]

(1. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999;
2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023;
3. 西北大学化学与材料学院, 陕西 西安 710127)

摘要: 对于含能材料, 6 THz (200 cm^{-1}) 以内的晶格振动模式对外部压力变化引起的结构变化非常敏感, 因此, 中远红外振动光谱可作为研究含能材料高压相变的有力手段。利用基于空气等离子体产生的中远红外超宽带光谱技术, 结合金刚石对顶砧, 获得了含能材料硝酸肼的高压振动光谱。同时, 采用第一性原理方法, 计算了硝酸肼的晶体结构和红外光谱, 在此基础上对分子间的相互作用进行了分析。综合实验和计算结果, 揭示了压力作用下分子间氢键和范德瓦尔斯相互作用对材料中分子结构和堆垛变化的影响, 获得了硝酸肼的相变过程。

关键词: 硝酸肼; 中远红外光谱; 第一性原理计算; 高压; 相变

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

硝酸肼(hydrazinium nitrate, HN, 分子式为 $N_2H_4{\cdot}HNO_3$)是一种典型的含能材料, 不易挥发、无毒、无腐蚀性, 且易于合成, 便于使用, 在军事和工业领域被广泛应用。美国根据 HN 的性质, 将其作为氧化剂, 开发了 Astrolite 系列液体及塑胶炸药[1]。近年来, HN 作为潜在推进剂组元受到了越来越多的关注[2−4]。此外, 在乏燃料后处理的普雷克斯(PUREX)萃取工艺中, 水相 HN 作为稳定剂还可用于催化还原钚和铀, 以达到提纯和浓缩的目的[5]。在上述应用中, HN 通常在高压环境下发生反应, 因此, 其高压稳定性和反应机制是研究人员的关注重点。

HN 作为一种分子晶体, 有 α-HN 和 β-HN2 种晶型[6]。其中, α-HN 为常温常压稳定相[7−9], 为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 每个晶胞中包含 4 个 [$N_2H_5^+$] 阳离子、4 个 [NO_3^-] 阴离子(共 44 个原子), 如图 1 所示(晶胞结构取自文献 [8], 可视化及其中的氢键显示通过 Mercury 软件[10] 实现)。HN 晶体内含有丰富的氢键(为了使图示简洁, 图 1 仅显示部分氢键), 如肼基上的氢原子 H3 与硝基上的氧原子 O1 形成较强的氢键(NH···O), 键长为 1.967 Å, 肼基上的另一个氢原子 H5 与相邻肼基氮原子 N1 形成稍弱的氢键(NH···N), 键长为 2.034 Å[8]。这些氢键与范德瓦尔斯弱相互作用形成复杂的三维网络, 将阴阳离子结合, 形成稳定的分子晶体。与 HN 结构类似的硝酸铵(ammonium nitrate, AN, 分子式为 $NH_4{\cdot}NO_3$)在高温高压下表现出丰富的相结构变化, 不同晶相结构在较宽的温度压力区间具有不同的化学分解反应路径[11−12]; 另外, 阴阳离子基团的非简谐效应会使结构在高压下产生负热膨胀行为。高压下这类材料的结构和性质对于含能材料的稳定性和反应机理研究具有重要意义。然而, HN 作为这类含能材料的典型代表, 缺乏高压下结构变化研究, 使得 HN 在高压下的稳定性及反应机理等后续研究变得十分困难。

* **收稿日期:** 2023-12-06; **修回日期:** 2023-12-22

基金项目: 国家自然科学基金(U2030113); 冲击波物理与爆轰物理全国重点实验室基金(2021JCJQLB05712); 中国科学院重点实验室基金(CXJJ-22S034)

作者简介: 曾阳阳(1983—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事含能材料高温高压理论与实验研究. E-mail: caep2012@163.com

通信作者: 于国洋(1982—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事含能材料超快光谱实验研究. E-mail: yuguoyang@caep.cn

拉曼光谱是研究含能材料高压结构和物性的常规手段，通过探测含能材料的晶格振动与分子振动，可以表征材料在高压下的结构变化[13]。然而，高压下部分含能材料（如 TATB）具有较强的荧光，从而覆盖样品的拉曼信号。与拉曼光谱互补的红外吸收光谱能有效地规避该问题。但是，受光源和探测技术的限制，目前，商用红外吸收光谱仪较少用于高压下含能材料的性质研究。近年来，随着同步辐射光源及相关技术的发展，利用光源线站提供的红外光源开展含能材料研究成为可能。例如，Ciezak[14]、Pravica 等[15] 利用美国布鲁克海文国家实验室同步辐射光源的真空紫外环境下的红外光源，研究了 TATB、DMATNT 等含能材料在高压环境下的中远红外振动光谱。考虑到利用同步辐射红外光源需要专门的线站和申请机时，为了能在常规光学实验室使用涵盖太赫兹波段的宽谱带红外光谱，中国工程物理研究院流体物理研究所的 Zhu 等[16] 利用基于飞秒激光双色场与空气等离子体相互作用产生中远红外超连续机制，搭建了可用于含能材料高压实验、涵盖 30～1 700 cm^{-1} 范围的红外光谱系统。

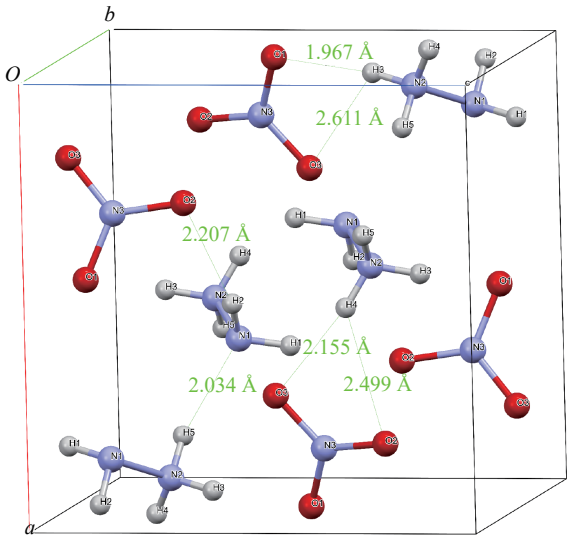


图 1　α 相 HN 晶胞结构[8]（灰色球为氢原子，红色球为氧原子，蓝色球为氮原子，绿色虚线表示分子间氢键）

Fig. 1　Crystal cell structure of α-HN[8] (The gray balls represent H atoms, the red balls represent O atoms, the blue balls represent N atoms, and the green dashed lines represent intermolecular hydrogen bonds.)

鉴于 HN 在军事和工业中的重要作用和应用前景，探讨肼基与硝基堆垛形成的分子间相互作用网络系统具有代表性意义，为此，本研究围绕 HN 的高压结构性质开展实验和理论研究。利用自主搭建的中远红外宽谱带光谱探测系统，测量 HN 的变高压中远红外光谱；同时，基于密度泛函理论的第一性原理方法，计算 HN 晶体的晶格参数和振动性质，采用相互作用区域指示（interaction region indicator, IRI）函数[17] 研究 HN 晶体中的化学键、氢键、范德瓦尔斯作用以及空间位阻效应；最后，结合高压下中远红外振动光谱，分析 HN 晶体结构相变的部分规律。

1　中远红外高压实验

1.1　HN 样品制备

在低温下通过无水肼与硝酸的中和反应制备 HN。具体操作步骤如下：将无水肼（1.0 mol, 32 mL）加入 100 mL 甲醇中，冷却至−20 ℃，缓慢滴加预先冷却至 0 ℃ 的 66 mL 浓硝酸溶液（质量分数 68%）并不断搅拌，控制反应温度不超过 0 ℃；滴加完毕后，继续搅拌 1 h；当温度缓慢回升至室温后，抽滤，滤饼用甲醇重结晶，获得 76 g 无色片状 HN 晶体。熔点仪测试结果显示，样品的熔点为 70 ℃，与文献 [1] 一致。

1.2　高压中远红外光谱系统

采用超连续中远红外光谱技术测量样品的高压中远红外光谱，该技术的细节在文献 [18–19] 中有详细描述。简单地说，将波长为 800 nm、脉宽为 100 fs 的飞秒激光脉冲分成两束：一束经过倍频后与基频光在空气中聚焦形成等离子体，焦点处飞秒激光双色场与空气等离子体相互作用产生中远红外超连续光，中远红外超连续光通过由金刚石对顶砧（diamond anvil cell, DAC）加载的样品后进入光谱探测系统；另一束光先展宽成皮秒脉冲，再与中远红外激光四波混频成可见光，并由可见光光谱仪直接记录，这种方法记录的混频光可以通过频移直接获得中远红外光谱。因为空气为非线性介质，对红外激光没有吸收和色散，所以该方法可以实现红外全谱探测。

高压实验中，选用 100 μm 厚的不锈钢垫片作为密封垫片，将其预压至 50 μm 左右，利用电火花打孔机打孔，样品腔直径为 300 μm，金刚石砧面直径为 600 μm。通过红宝石 R1 荧光峰确定压力[20−21]。首先，将传压介质与粉末样品混合均匀后，与红宝石一起装入不锈钢垫片的样品腔内。对于中红外光谱探测，由于 HN 在中红外区间的吸收很强，为了避免其吸收饱和，需要填充传压介质，考虑到 KBr 在中红外没有吸收，不会干扰 HN 的中红外光谱，因此，选用 KBr 作为传压介质。对于远红外光谱探测，由于 HN 在远红外区的吸收远小于在中红外区的吸收，且样品粉末本身可作为传压介质，因此，无需额外填充其他传压介质。装样前，在研钵中研磨 HN 晶体至粉末状；对于混合装样，压制前，对 KBr 与 HN 的混合粉末研磨 30 min，整个研磨过程在烤灯下完成，以保证 KBr 和 HN 不被潮解。制作混合压片时，KBr 和 HN 的质量比为 10∶1，可以得到较好的中红外吸收谱。

高压下稳态红外光谱实验分成远红外和中红外 2 组实验。每组实验都以 1 GPa 的间隔进行加压，纯 HN 样品组的最高压力约 12 GPa，KBr 和 HN 混合样品组的最高压力约为 15 GPa。每次加压后，弛豫 10 min，然后采集该压力下的红外吸收光谱。

2　第一性原理计算

采用基于密度泛函理论（density of functional theory, DFT）的第一性原理软件 CP2K[22] 完成几何结构优化及振动光谱计算。初始结构采用实验测定值[8]，扩胞为 2×2×2（352 个原子），进行分子结构和晶胞优化。利用高斯缀加平面波方法（Gaussian and augmented plane wave method, GAPW）进行全电子计算[23]：对于高斯基组，采用 pob-TZVP-rev2 基组[24]；对于平面波，截断能取 800 Ry。交换关联能采用 PBE（Perdew-Burke-Ernzerhof）泛函[25] 描述，色散相互作用采用 Grimme 等[26−27] 提出的 DFT-D3 色散校正，采用 Becke-Johnson 阻尼，计算多体相互作用的高阶项。变胞优化收敛标准中，最大位移设置为 1×10^{-4} Bohr，根均方位移设为 1×10^{-4} Bohr，最大受力为 1×10^{-5} Hartree/Bohr，根均方受力设为 1×10^{-4} Hartree/Bohr。在结构优化的基础上，通过有限差分法计算 Hessian 矩阵，得到各振动模式的正则坐标，据此得到常压下的振动模式和振动光谱。结构优化及振动光谱的计算均在国家超级计算天津中心完成。振动模式指认及可视化通过 MFakeG 程序[28] 将 CP2K 产生的 molden 文件转换后由 VMD[29] 实现。分子间相互作用的 IRI 函数分析则采用 Multiwfn[30] 计算，并由 VMD 完成可视化。

3　结果与讨论

3.1　HN 晶体的结构和分子间相互作用性质

优化后的 α-HN 的晶格参数及其与实验数据的相对误差（δ(Expt.[8]) 和 δ(Expt.[9])）见表 1，其中：a、b、c、β 为晶格参数，V 为晶胞体积。整体上看，理论计算结果与实验测量结果[8−9] 吻合，但是与早期 Robinson 等[7] 测得的晶胞参数相差较大，推测与晶体质量（Robinson 等未说明是否使用大尺寸单晶）、仪器性能（X 射线源的稳定性）、X 射线衍射精修（早期未发展出完善的数据精修方法）等因素有关。在结构优化的基础上，通过 IRI 指示函数研究 HN 晶体中基团内的化学键以及基团之间的相互作用，如图 2 所示。将 IRI 函数定义为约化电子密度梯度[16]。在计算 IRI 函数的基础上，将 sign(λ_2)ρ($\boldsymbol{r}$) 函数投影到 IRI 等值面上，通过不同颜色将弱相互作用的位置、强度、类型表示出来，其中：ρ($\boldsymbol{r}$) 代表电子密度，λ_2 代表电子密度 Hessian 矩阵第二大本征值，而 sign(x) 为符号函数。比如，绿色区域表示电子密度趋于零，相互作用强度较弱，为范德瓦尔斯作用区域；蓝色区域表示吸引相互作用，在 HN 体系中体现为氢键和化学键；红色区域表示排斥作用，体现为位阻。可以看到，HN 晶体中肼基团 [$N_2H_5^+$] 和硝酸基团 [NO_3^-] 周围都充满范德瓦尔斯相互作用，维持着晶体的堆垛结构。其中，氢原子与邻近硝酸基团原子之间存在电子密度较大、sign(λ_2)ρ($\boldsymbol{r}$) 函数为负的蓝色区域，表明形成了较强的氢键作用。另外，硝酸基团与氢原子附近还存在一定的位阻作用（偏红色区域）。

表 1　HN 晶格参数的计算结果与实验结果比较

Table 1　Calculated crystal lattice parameters of HN compared with experimental data

Method	a/Å	b/Å	c/Å	β/(°)	V/Å^3
Expt.[7]	11.23	11.73	5.17	90.00	681.03
Expt.[8]	7.964 9	5.656 9	8.122 1	91.34	365.85
Expt.[9]	8.015 0	5.725 0	8.156 0	92.30	374.00
Calc. (this work)	7.904 1	5.727 1	8.144 7	89.17	368.65
δ(Expt.[8])/%	−0.8	1.2	0.3	−2.4	0.8
δ(Expt.[9])/%	−1.4	0.04	−0.1	−3.4	−1.4

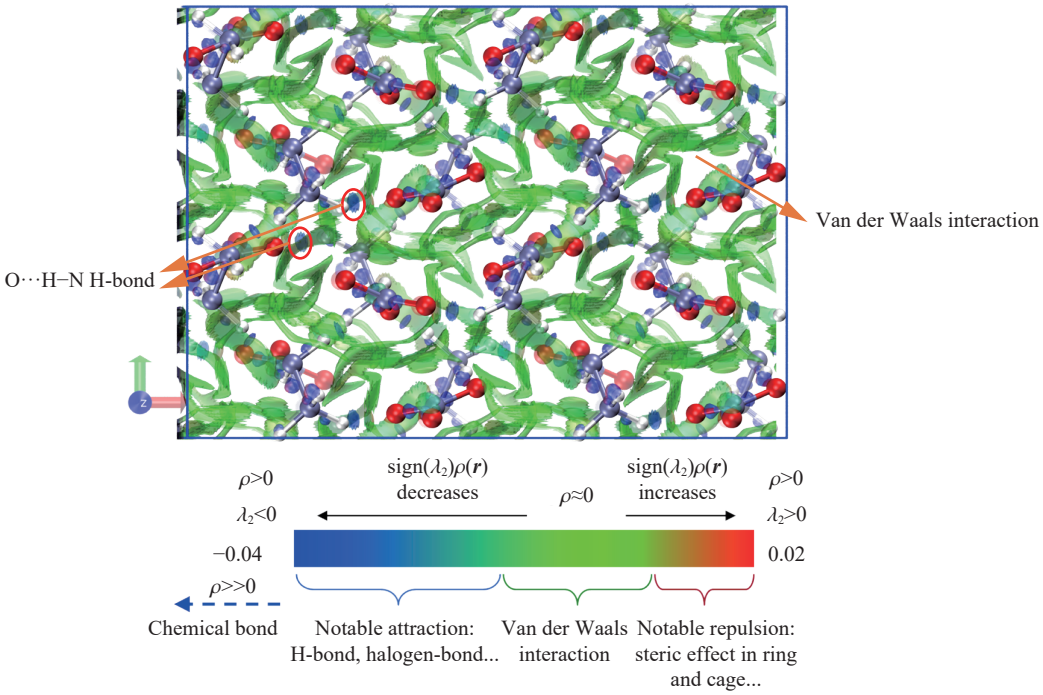


图 2　α-HN 2×2×2 超胞结构中弱相互作用的 IRI 图示(灰色球为氢原子, 红色球为氧原子, 蓝色球为氮原子)

Fig. 2　IRI representation of weak interactions of α-HN 2×2×2 supercell (The gray balls represent H atoms, the red balls represent O atoms, and the blue balls represent N atoms.)

3.2　HN 晶体的高压中远红外振动光谱

图 3 是利用高压超宽谱带中远红外探测系统测量的 HN 的高压红外吸收光谱, 其中: 远红外光谱的探测范围为 30～800 cm^{-1}, 为纯 HN 样品的变压光谱, 如图 3(a) 所示; 中红外光谱的探测范围为 50～1 700 cm^{-1}, 为 HN 和 KBr 混合压片样品的变压光谱, 如图 3(b) 所示。可以发现: 随着压力的升高, 大部分红外吸收峰蓝移, 多个吸收峰有从单峰劈裂为多峰的趋势, 并且非静水压效应增强, 吸收峰展宽, 部分吸收峰强度减弱。对于纯 HN 样品实验, 由于无法完全消除水蒸气的影响, 因此, 在 150～500 cm^{-1} 范围内结合水的红外吸收影响样品信号; 对于混合样品实验, KBr 在 100～300 cm^{-1} 范围内有较强的吸收, 也会影响样品信号, 同时在 1 200～1 500 cm^{-1} 范围内样品信号出现饱和。因此, 对这些区域的信号不做定量分析。在实验所探测的波数范围内, 可以观察到 HN 经历了多个非静水压下的结构变化。

与 AN 的结构类似, HN 由 2 种离子构成, 随着压力升高, 分子间的相互作用和分子内的化学键逐渐增强, 导致红外吸收峰蓝移。对于分子晶体, 压力对分子间相互作用的影响比对分子内化学键的影响更强。因此, 本研究主要考察肼基团 [$N_2H_5^+$] 和硝酸基团 [NO_3^-] 的红外吸收声学模。

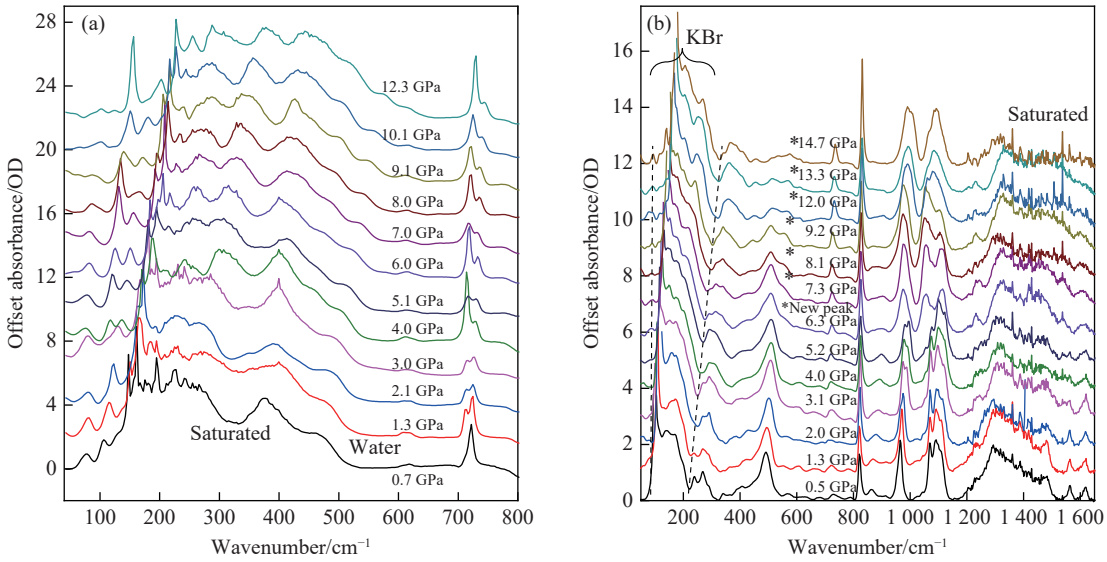


图 3　HN 的高压红外吸收光谱: (a) 纯 HN 的远红外谱, (b) HN 与 KBr 混合的中红外谱

Fig. 3　High pressure infrared absorption spectra of HN: (a) far-infrared spectra of pure HN; (b) mid-infrared spectra of HN mixed with KBr

图 4 显示了硝酸基团平动(libration)$L(NO_3^-)$ 对应的吸收峰随压力升高而蓝移的规律。首先, 在 3 GPa 附近吸收峰从单峰分裂为双峰(图 3), 预示着结构发生变化; 3～9 GPa 压力范围内 $L(NO_3^-)$ 对应的位于 101.1 和 105.0 cm^{-1} 处的吸收峰频率随压力的升高而单调变化; 从 9 GPa 开始, 频移出现突变, 预示着结构出现第 2 次变化。从第一性原理计算指认的模式上看, 这 2 个红外吸收峰主要对应硝酸基团平动, 同时也耦合肼基团平动。低频振动($L(NO_3^-)$/101.1 cm^{-1})中 2 种基团同相位转动, 高频振动($L(NO_3^-)$/105.0 cm^{-1})中两者反相位转动。在 3 GPa 以上, $L(NO_3^-)$/105.0 cm^{-1} 的蓝移随着压力的升高而快速增加, 说明 2 种基团的相向旋转随压力的变化较同相旋转更敏感。结合前述分子间弱相互作用的 IRI 分析, 在此压力范围内, 分子间相互作用留给 2 种基团堆垛的“空间”足够大, 近似“平面”的硝酸基团和近似“哑铃”的肼基团更容易通过相向转动调整位置。

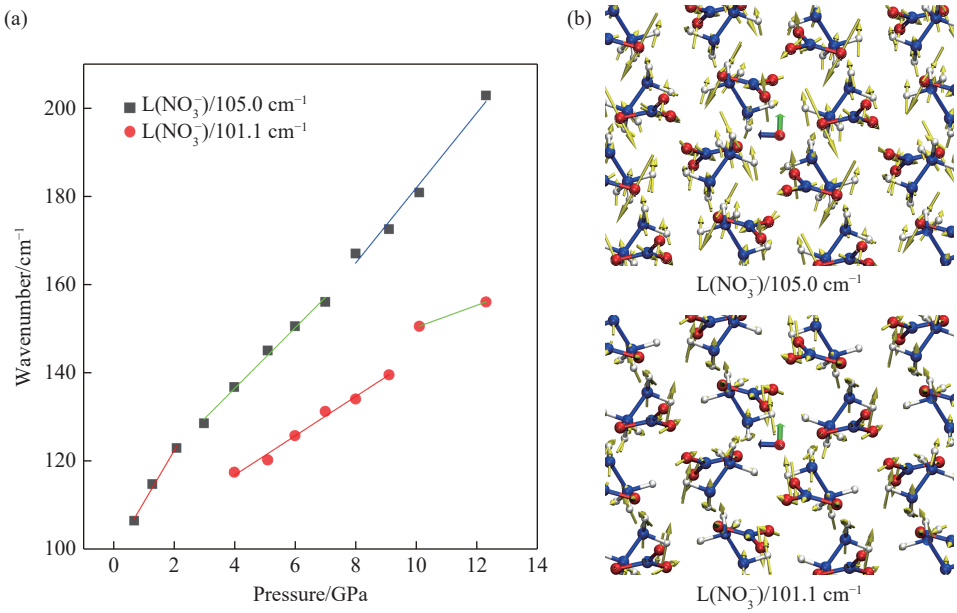


图 4　硝酸基团平动振动模式的吸收峰随压力的变化规律

Fig. 4　Effect of pressure on infrared absorption spectra shifts of nitrate libration modes

图 5 显示了肼基团平动 $L(N_2H_5^+)$ 对应的吸收峰频率随压力的变化规律。肼基团平动与硝酸基团平动(耦合肼基团)有显著区别：随着压力升高，其振动模式的变化更加复杂，并且在某些压力下部分振动模式有软化现象。根据第一性原理计算的指认结果，$L(N_2H_5^+)$/499.8 cm^{-1} 和 $L(N_2H_5^+)$/545.0 cm^{-1} 均为纯粹的肼基团平动，没有耦合其他振动模式，因此，指认伴随 $L(N_2H_5^+)$ 平动而产生的新峰 $L'(N_2H_5^+)$ 也是肼基的平动振动，如图 3(b) 和图 5 所示。在约 3 GPa 时，2 种振动模式所对应的频率随压力的升高出现突变，预示着结构变化。在 6 GPa 附近，产生新峰，见图 3(b) 中“New peak”。其中，$L(N_2H_5^+)$/545.0 cm^{-1} 模式出现软化现象。$L(N_2H_5^+)$/545.0 cm^{-1} 模式中 NH_2 基团的转动方向偏向 *a* 轴和 *c* 轴，说明在当前实验条件的非静水压环境下，随着压力升高，*a* 轴和 *c* 轴方向的分子间相互作用减弱，振动模式更倾向于向这 2 个方向调整。这种振动模式随压力升高而软化的现象也在 AN 的压致相变中出现[11]。随着压力继续升高，在 12 GPa 附近出现第 3 次频移突变，预示着 HN 又发生了一次结构变化。

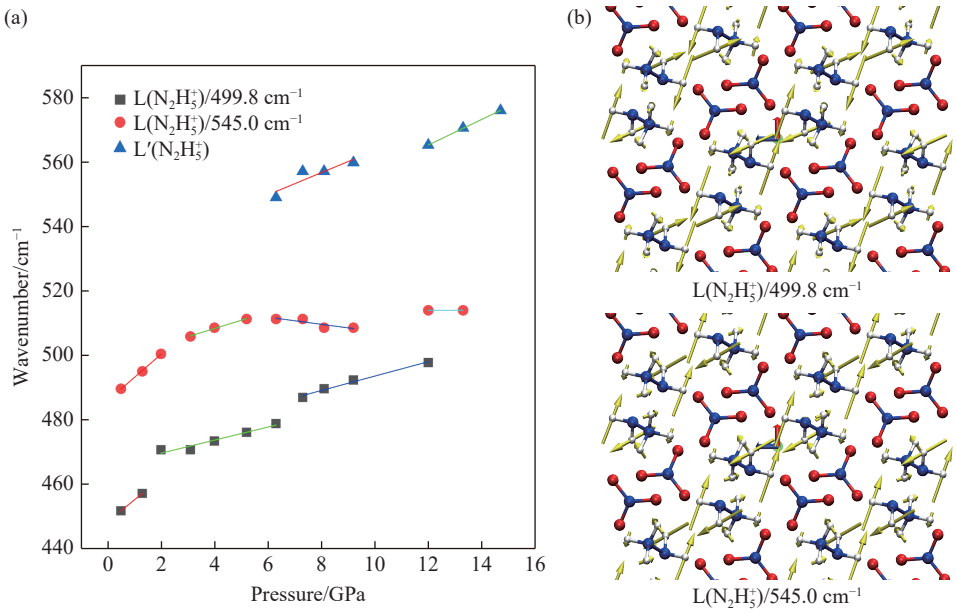


图 5　肼离子平动振动模式对应的吸收峰随压力的变化规律

Fig. 5　Effect of pressure on infrared absorption spectra shifts of hydrazine libration modes

根据 HN 晶体中 2 种基团振动模式随压力的变化，推测 HN 在非静水压条件下经历了至少 2 次结构变化。这样的结构变化往往与压致相变关联[31–32]。第 1 次结构变化发生在 3 GPa 附近，2 种基团的平动振动模式频率随压力升高的变化率出现突变，将可能的高压相标记为 γ-HN；第 2 次结构变化发生在 6 GPa(硝酸基团平动模式)至 9 GPa(肼基团平动模式)，2 种基团协同变化，将可能的高压相标记为 δ-HN。HN 晶体压力相变的进一步确定还需开展后续实验进行持续深入的研究。今后的研究重点将放在改进高压超宽谱带中远红外光谱系统探测范围、分辨率和信噪比上，同时利用高温高压原位测量确定 HN 的相边界以及高温高压下的化学性质。

4　结　论

为了满足军事和工业应用的需求，利用自主搭建的基于空气等离子体的超宽谱带中远红外光谱探测系统，成功获得了含能材料 HN 在高压下的红外振动光谱，得到如下主要结论：

(1) 基于空气等离子体的超宽谱中远红外光谱系统在含能材料高压性质研究领域具有独特作用；

(2) 基于 GAPW 基组、PBE 泛函以及 DFT-D3 色散矫正的 DFT 能够合理地计算 HN 晶体的几何结构和振动光谱；

(3) 在 0～15 GPa 的非静水压范围内，随着压力的升高，HN 中 2 种基团的平动振动模式经历了 2 次突变，预示着发生了 2 次压致相变。

本工作为后续建立 HN 这类重要含能材料在高温高压下的相图提供了初步的实验依据。考虑到 HN 与 AN 具有类似的结构，参考已发表的 AN 相图实验工作[11−12]，有理由相信，HN 也具有丰富的高温高压相。为此，在后续工作中，将通过进一步提高实验系统的分辨率和信噪比，采用原位高温高压系统与第一性原理结构演化搜索算法[33] 相结合的方式，有望确定 HN 在高温高压下的相结构、相边界及化学反应活性。

参考文献：

[1] LIU J P. Liquid explosives [M]. Berlin: Springer, 2015: 330–337.

[2] 丁黎, 赵凤起, 高茵. 硝酸肼及硝酸肼基推进剂的研究进展 [J]. 飞航导弹, 2007(2): 51–55.
DING L, ZHAO F Q, GAO Y. Research progress of hydrazine nitrate and hydrazine nitrate-based propellants [J]. Aerospace Technology, 2007(2): 51–55.

[3] UTKIN A V, MOCHALOVA V M. Shock wave and detonation properties of pressed hydrazine nitrate [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2018, 43(6): 552–558.

[4] UTKIN A V, MOCHALOVA V M, TORUNOV S I, et al. Detonation properties of hydrazine nitrate [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1147: 012034.

[5] 邹展, 赵许群, 史海. 核废水中硝酸肼、硝酸羟胺的分析方法 [J]. 工业用水与废水, 2019, 50(1): 83–87.
ZOU Z, ZHAO X Q, SHI H. Analysis method of hydrazine nitrate and hydroxylamine nitrate in nuclear wastewater [J]. Industrial Water & Wastewater, 2019, 50(1): 83–87.

[6] KLAPOTKE T M. Energetic materials encyclopedia [M]. 2nd ed. Berlin: De Gruyter, 2021: 944–948.

[7] ROBINSON R J, MCCRONE W C. Crystallographic data 169: hydrazine nitrate (l) [J]. Analytical Chemistry, 1958, 30(5): 1014–1015.

[8] GRIGORIEV M S, MOISY P, DEN AUWER C, et al. Hydrazinium nitrate [J]. Acta Crystallographica Section E, 2005, E61: i216–i217.

[9] 夏云霞, 孙杰, 毛治华, 等. 硝酸肼晶体结构研究 [J]. 含能材料, 2008, 16(1): 73–76.
XIA Y X, SUN J, MAO Z H, et al. Crystal structure of hydrazine nitrate [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(1): 73–76.

[10] MACRAE C F, SOVAGO I, COTTRELL S J, et al. Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction [J]. Journal of Applied Crystallography, 2020, 53: 226–235.

[11] CHELLAPPA R S, DATTELBAUM D M, VELISAVLJEVIC N, et al. The phase diagram of ammonium nitrate [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 137(6): 064504.

[12] DUNUWILLE M, YOO C S. Phase diagram of ammonium nitrate [J]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 139(21): 214503.

[13] 孙晓宇, 梁文韬, 李相东, 等. 高温高压下高能钝感炸药 TATB 物性及相关实验技术研究进展 [J]. 高压物理学报, 2022, 36(3): 030101.
SUN X Y, LIANG W T, LI X D, et al. Advances of high-temperature and high-pressure physical properties and experimental technology on high-energy insensitive explosive TATB [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2022, 36(3): 030101.

[14] CIEZAK J A. The high-pressure characterization of energetic materials: 1,4-dimethyl-5-aminotetrazolium 5-nitrotetrazolate [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2011, 36(5): 446–450.

[15] PRAVICA M, YULGA B, LIU Z X, et al. Infrared study of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene under high pressure [J]. Physical Review B, 2007, 76(6): 064102.

[16] ZHU G B, YANG Y Q. High-pressure ultrafast time-resolved far-infrared full-spectrum spectroscopy with air-based upconversion [J]. Light: Science & Applications, 2024 (submitted).

[17] LU T, CHEN Q X. Interaction region indicator: a simple real space function clearly revealing both chemical bonds and weak interactions [J]. Chemistry: Methods, 2021, 1(5): 231–239.

[18] WANG Y P, WANG F, ZHU G B, et al. Deconvoluting the energy transport mechanisms in all-inorganic $CsPb_2Br_5$/$CsPbBr_3$ perovskite composite systems [J]. APL Materials, 2022, 10(3): 031101.

[19] CHANG X, LI J, MU J, et al. Impact of the uniaxial strain on terahertz modulation characteristics in flexible epitaxial VO_2 film across the phase transition [J]. Optics Express, 2023, 31(8): 13243–13254.

[20] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B5): 4673–4676.

［21］BADRO J. James Badro’s homepage [EB/OL]. (2013-05-06)[2023-12-22]. http://james.badro.org/.
［22］KÜHNE T D, IANNUZZI M, DEL BEN M, et al. CP2K: an electronic structure and molecular dynamics software package-quickstep: efficient and accurate electronic structure calculations [J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 152(19): 194103.
［23］LIPPERT G, HUTTER J, PARRINELLO M. The Gaussian and augmented-plane-wave density functional method for *ab initio* molecular dynamics simulations [J]. Theoretical Chemistry Accounts, 1999, 103(2): 124–140.
［24］OLIVEIRA D V, LAUN J, PEINTINGER M F, et al. BSSE-correction scheme for consistent Gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations [J]. Journal of Computational Chemistry, 2019, 40(27): 2364–2376.
［25］PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review Letters, 1999, 77(18): 3865–3868.
［26］GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(15): 154104.
［27］GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [J]. Journal of Computational Chemistry, 2011, 32(7): 1456–1465.
［28］LU T. MfakeG program [EB/OL]. (2023-01-22) [2023-12-22]. http://sobereva.com/soft/MfakeG.
［29］HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33–38.
［30］LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580–592.
［31］郑海飞. 金刚石压腔高温高压实验技术及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2014: 179–185.
［32］刘志国, 千正男. 高压技术 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2012: 255–263.
［33］STEELE B A, OLEYNIK I L. New phase of ammonium nitrate: a monoclinic distortion of AN-Ⅳ [J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, 143(23): 234705.

Mid- and Far-Infrared Spectroscopic and First-Principles Computational Study of the Structural Evolution of Hydrazine Nitrate under High Pressure

ZENG Yangyang[1], ZHU Gangbei[1], WANG Wentao[2], BAI Sha[3], ZHENG Zhaoyang[1], YU Guoyang[1], YANG Yanqiang[1]

（1. *Institute of Fluid Physics*, *China Academy of Engineering Physics*, *Mianyang* 621999, *Sichuan*, *China*;
2. *Dalian Institute of Chemical Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Dalian* 116023, *Liaoning*, *China*;
3. *College of Chemistry and Materials Science*, *Northwest University*, *Xi’an* 710127, *Shaanxi*, *China*）

Abstract: For energetic materials, the lattice vibration modes in the 6 THz (200 cm^{-1}) range are very sensitive to structural changes caused by external temperature and pressure changes. Therefore, mid- and far-infrared vibrational spectroscopy can be used as a powerful tool to study high-pressure phase transitions in these materials. We have obtained high-pressure vibrational spectra of hydrazine nitrate, using mid- and far-infrared ultra-broadband spectroscopy, whose broadband was generated by air plasma, combined with a diamond anvil cell (DAC). The crystal structure of hydrazine nitrate, as well as the infrared spectrum, were calculated by using the first principle method. Based on the calculation, the intermolecular interactions were analyzed. Combined with the experimental results, it was revealed that the structural changes under pressure alter the strength of intermolecular hydrogen bonds and van der Waals interactions, which in turn affects the low-frequency vibrational modes. And by analyzing the vibrational spectra, we observed the phase transition process of hydrazine nitrate.

Keywords: hydrazine nitrate; mid- and far- infrared spectra; first principle computation; high pressure; phase transition