文章编号:1006-9941(2016)07-0632-07

电场效应对硝酸羟胺离子间相互作用影响的密度泛函研究

刘建国¹,张 倩^{1,2},安振涛^{1,2},甄建伟¹,王朝阳³

(1. 军械工程学院弹药工程系,石家庄 050003; 2. 军械工程学院弹药保障与安全性评估军队重点实验室,石家庄 050003;
3. 华南师范大学化学与环境学院,广州 510006)

摘 要:为了研究硝酸羟胺基推进剂电点火过程中的电场效应对推进剂的影响,采用 DFT-B3LYP/6-311++G(d, p)方法,对硝酸 羟胺的几何构型进行优化。通过自然键轨道分析揭示了氢键作用的本质。对构型形成过程中 H 原子转移进行了理论研究。在 -0.005~0.005 a.u.外电场强度下计算了 H 原子转移的过渡态构型和活化能全,并对氢键作用的键长、结合能以及能级分布随电 场的变化进行了计算。结果表明,随着正向电场的增强,H 原子转移活化能全逐渐减小,有利于硝酸羟胺构型的形成。硝酸羟胺氢 键作用键长缩短,键的强度增强。结合能增加,硝酸羟胺的稳定性增强。点火过程中的电场效应对硝酸羟胺的极化或者电离产生 负面影响,不利于推进剂的点火。

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.002

1 引 言

硝酸羟胺是羟胺的硝酸盐,由还原组分羟胺和氧 化组分硝酸组成^[1-2]。硝酸羟胺基推进剂因具有密度 大、比冲高、安全、无毒的优越性能而得到人们的关注, 广泛的应用于炮弹的发射、火箭的推进、导弹的姿态调 控以及微型卫星的轨道调整^[3-7]。目前美国军方已研 制出硝酸羟胺基发射药 LP1846 和 LP1898,美国宇航 局(NASA)路易斯研究中心在军方液体发射药的基础 上开发出用于航天推进的硝酸羟胺基单元推进剂^[8] 就属于硝酸羟胺基推进剂。

硝酸羟胺基推进剂在点火过程中,通常采用电点 火的方式,在不同的电极电势下,电极表面附近的推进 剂中存在着一个电势降,即有电场存在,这一区域电场 的存在对推进剂的影响尚无详细报道。目前针对外电 场对含能材料的影响主要集中于火炸药的电火花感 度,Keshavarz等^[9]研究了硝胺类炸药的电火花感度 与热分解活化能之间的关系,阐明了电火花的热效应 对硝胺类炸药的影响,但对于电场效应的影响却没有

收稿日期: 2015-10-18; 修回日期: 2015-12-10

作者简介:刘建国(1988-),男,博士研究生,主要从事含能材料的合成 与分子模拟等研究。e-mail: liujiangnan5676@163.com

通信联系人:张倩(1974-),女,副教授,主要从事含能材料的合成与分子模拟等研究。e-mail: zhangqian-zlf@163.com

报道; Keshavarz 等^[10]研究了硝基芳香化合物的电火 花感度与分子的碳氢比之间的关系,建立了分子的组 分与电火花感度之间的关系,却忽略了电火花对分子 结构本身性质的影响; Türker^[11]采用密度泛函的方法 研究了硝胺类炸药的电火花感度与分子轨道特征之间 的关系,揭示了硝胺类炸药电场下的分解与阴离子轨 道特性之间的关系,却忽略了分子的其他特性对电火 花感度的影响。

在电场中含能材料在进行可能的化学反应之前,有 机分子首先被极化或电离产生离子,然后以阴离子或者 阳离子的形式来参与化学反应^[12-15]。基于此,本工作针 对外电场对硝酸羟胺的氢键作用展开研究,在无电场的 情况下优化得到硝酸羟胺的稳定构型,在加载电场的情 况下研究氢键和结合能所受到的影响,并对电场作用下 的能级分布进行研究,分析外电场对硝酸羟胺的稳定 性以及化学活性的影响,以期为硝酸羟胺基推进剂电 点火过程中的电场效应的研究提供理论依据。

2 理论和计算方法

外电场作用下分子体系的哈密顿量 H为^[15]:
 H=H₀+H_{int} (1)
 式中,H₀为无外电场时的哈密顿量,H_{int}为外电场与分
 子体系相互作用的哈密顿量。当在偶极近似下,外电场
 场 F 与分子体系的相互作用哈密顿量可以表示为:

基金项目:"十二五"装备预研项目(40404010303)

 $H_{\rm int} = -\mu \cdot F$

式中, μ为分子电偶极距。

NH₂OH⁺和NO₂在没有外电场下的几何构型如图 1a 所示,文献[16]采用 DFT-B3LYP/6-311++G(d, p) 方法对硝酸铵和硝酸羟胺盐进行了密度泛函研究,本工 作根据文献 [16] 理论计算出的几何结构参数与文献 [17] 中给出的实验观测结果吻合较好,因此采用 B3LYP 方法在 6-311++G(d, p) 基组水平上对硝酸羟 胺的可能稳定构型进行几何优化,在此基础上对各构 型进行振动分析,计算结果中均无虚频,说明得到的分 子结构对应于能量的极小值点。对构型进行自然键轨 道(NBO)分析以揭示氢键作用的本质,然后对 NH₃OH⁺去质子化解离反应进行理论计算(包括构型 优化、频率分析和内禀反应坐标计算),以此来研究构 型形成过程中的氢转移,并把过渡态与反应物的能量 之差作为反应活化能。为了研究外电场对硝酸羟胺的 影响,使用"Field"关键字,沿着硝酸羟胺所在平面方向 加载加一系列有限的外电场(-0.005~0.005 a.u.), 计算氢转移活化能垒、键长、结合能和能级分布随外电 场的变化规律。由于硝酸羟胺分子构型形成过程中出 现了氢转移,其构型表现出 HNO₃和 NH₂OH 相互作用 的性质,所以在结合能计算时,将硝酸羟胺的总能量减 去NH,OH 与HNO,的总能量,并经 BSSE 和 ZPE 校正 得到各硝酸羟胺的结合能,全部计算在 Gaussian09^[18] 软件包中进行。

3 结果与讨论

3.1 无外电场下硝酸羟胺的几何构型

采用密度泛函 B3LYP/6-311++G(d,p)方法对 NH₃OH⁺、NO₃ 和硝酸羟胺的可能构型进行几何优 ∩ 化,优化几何构型如图1所示,部分几何参数如表1所 示。 NH_3OH^+ 属于 C_s 点群, NO_3^- 属于 D_{3h} 点群, 构型 Ⅱ属于 C。点群,构型 Ⅲ和 Ⅳ属于 C₁ 点群。从表1 可 以看出,与构型Ⅰ相比,构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的键长均表现 出不同程度的变化。其中,N(1)-H(2)键变化最大, 构型 Ⅱ、Ⅲ 和 Ⅳ 的 N(1)—H(2) 键分别增长了 0.0623,0.0668 和 0.1834 nm。这是由于NH₃ OH⁺ 中N(1)—H(2)键不稳定,在氢键作用的影响下, N(1)-H(2)键发生断裂生成 H⁺, H⁺与NO₃ 在电荷 间静电作用下相互吸引,导致在构型形成过程中出现 了H原子的转移,从而引起N(1)-H(2)键长的增 加。另外,键长 N(1)-O(4)、N(7)-O(8)和 N(7)-O(9)键长也出现了较大的变化,这些键长的 变化均出现在硝酸羟胺构型形成的过程中,表明氢键

作用是导致几何参数变化的主要原因。

(2)

伴随着键长的变化,硝酸羟胺的键角和二面角也 发生了相应的改变。与构型 I 相比,构型 II、III 和 IV 的 键角 N(1)—O(4)—H(5)和 O(4)—N(1)—H(6) 出现了相对较大的变化。另外,负离子上原子的二面 角全部接近 0°或者 180°,说明构型形成过程中并没有 对负离子的平面构型产生影响。但是,正离子的共面 性所 受影 响较大,其中构型 II、III 和 IV 的二面角 H(3)—N(1)—O(4)—H(5)和H(6)—N(1)—O(4)—H(5) 受到较大影响。



图1 NH₃OH⁺、NO₃以及硝酸羟胺优化构型

Fig. 1 Optimizad configurations of $NH_3 OH^+$, NO_3^- , and hydroxylamine nitrate

表 1 NH₃OH⁺、NO₃ 以及硝酸羟胺优化构型部分几何参数 **Table 1** Part of geometric parameters for optimized configuration of NH₃ OH⁺, NO₃ and hydroxylamine nitrate

| bond length/nm | Ι | Ш | Ш | IV |
|----------------------|---------|---------|----------|---------|
| N(1)—H(2) | 0.1031 | 0.1654 | 0.1699 | 0.2865 |
| N(1)—H(3) | 0.1029 | 0.1019 | 0.1019 | 0.1018 |
| O(4)—H(5) | 0.0975 | 0.0972 | 0.0964 | 0.0965 |
| N(1)—H(6) | 0.1031 | 0.1019 | 0.1019 | 0.1019 |
| N(7)—O(8) | 0.1260 | 0.1200 | 0.1200 | 0.1200 |
| N(7)—O(9) | 0.1260 | 0.1229 | 0.1221 | 0.1219 |
| N(7)—O(10) | 0.1260 | 0.1367 | 0.1380 | 0.1387 |
| H(3)-N(1)-O(4) | 104.76 | 105.50 | 105.25 | 103.95 |
| N(1)-O(4)-H(5) | 107.45 | 102.88 | 104.22 | 104.85 |
| N(1)—O(4) | 0.1406 | 0.1430 | 0.1434 | 0.1443 |
| O(4)—N(1)—H(6) | 112.36 | 105.50 | 105.18 | 104.87 |
| H(3)—N(1)—O(4)—H(5) | -180.00 | 123.64 | 123.96 | 127.39 |
| H(6)-N(1)-O(4)-H(5) | -62.573 | -123.63 | -124.06 | -120.49 |
| N(7)—O(8)—O(9)—O(10) | -180.00 | 180.00 | -180.00 | 180.00 |
| H(2)-O(10)-N(7)-O(8) | | -180.00 | -179.975 | 179.950 |
| H(2)-O(10)-N(7)-O(9) | | 0.0000 | 0.0230 | -0.0020 |

3.2 自然键轨道分析(NBO)

在 B3LYP/6-311++G(d, p)水平下,对硝酸羟胺构 型进行自然键轨道(NBO)分析。表 2 中列出了电子供体

(Donor)轨道 *i*、电子受体(Acceptor)轨道 *j* 以及相互作用的稳定化能 *E*。稳定化能 *E*与相互作用的强度成正比,稳定化能越大,*i*与*j*的相互作用越强^[19-20]。从表 2 中可以看出构型II中 N(1)的孤对电子(1)对 H(2)—O(10)的 σ 反键轨道的稳定化能为 194.4 kJ · mol⁻¹,构型II中的 N(1)孤对电子(1)对 H(2)—O(10)的 σ 反键轨道的稳定化能为 160.2 kJ · mol⁻¹,构型IV中的 O(4)孤对电子(2)对 H(2)—O(10)的 σ 反键轨道的稳定化能为 87.6 kJ · mol⁻¹。由此可以看出,构型 II 和 III 的氢键作用主要发生在阳离子的 N 的孤对电子与阴离子的H—O 的反键轨道之间,构型 IV 的氢键作用主要发生在阳离子的 O 的孤对电子与阴离子的 H—O 反键轨道之间。另外,三个构型的稳定化能之和均在90.0 kJ · mol⁻¹以上,氢键作用较强,稳定化能排列顺序为构型 II > III > IV。

表 2 硝酸羟胺的 B3LYP/6-311++G(d, p)自然键轨道分析 部分计算结果

Table 2 Parts of calculated results of hydroxylamine nitrate atB3LYP/6-311++G(d, p) level by NBO analysis

| structure | donor NBO (i) | acceptor NBO(j) | $E/kJ \cdot mol^{-1}$ | |
|-----------|---------------|-----------------|-----------------------|--|
| | LP(1)O9 | BD * (1) O4—H5 | 10.3 | |
| П | LP(2)O9 | BD * (1) O4-H5 | 18.4 | |
| | LP(1)N1 | BD * (1) H2-O10 | 194.4 | |
| Ш | LP(1)O9 | BD * (1) N1-O4 | 0.2 | |
| | LP(2)O9 | BD * (1) N1-O4 | 1.6 | |
| | LP(1)N1 | BD * (1) H2-O10 | 160.2 | |
| | LP(2)O9 | BD * (1) O4—H5 | 0.2 | |
| IV | LP(1)O4 | BD * (1) H2-O10 | 6.9 | |
| | LP(2)O4 | BD * (1) H2-O10 | 87.6 | |

3.3 电场作用下的氢转移

在硝酸羟胺分子构型形成的过程中,NH,OH⁺中 N(1)—H(2)键不稳定,N(1)—H(2)键发生断裂生 成H⁺,H⁺与NO₃在电荷间静电作用下相互吸引,导致 在构型形成过程中出现了H原子的转移。下面以 NH₃OH⁺为研究对象,研究电场对H转移的影响。

采用杂化密度泛函理论 B3LYP 方法在 6-311++G(d, p) 水平上对 NH₃OH⁺在无场和不同场强下去质子化解 离反应的势全、过渡态的优化构型以及解离产物中 H(2)原子上的电荷进行计算,并对能量进行零点能校 正,以此来研究电场作用下的 H 转移。在无场下, NH₃OH⁺去质子化解离反应的产物中 H(2)原子上的 电荷量为 1.0000 e,这说明 NH₃OH⁺经过一个过渡态 TS 生成的产物是 NH₂OH 和 H⁺,说明 H 转移的路线

为 NH₃OH⁺→NH₂OH+H⁺,H 转移过渡态优化构型 的几何参数如表 3 所示,活化能为 63.9 kJ·mol⁻¹,由 于产物的能量比反应物低 839.2kJ · mol¹,此反应为 放热反应,其逆反应的活化能为903.1kJ·mol⁻¹,因 此,产物既具有热力学稳定性,又具有动力学稳定性。 另外,构型II中 N(1)的孤对电子(1)对 H(2)-O(10) 的 σ 反键轨道的稳定化能为 194.4 kJ · mol⁻¹,构型Ⅲ 中的 N(1) 孤对电子(1) 对 H(2)—O(10) 的 σ 反键轨 道的稳定化能为160.2 kJ·mol⁻¹,构型Ⅳ中的O(4)孤 对电子(2)对 H(2)—O(10)的 σ 反键轨道的稳定化 能为 87.6 kJ · mol⁻¹, 均大于63.9 kJ · mol⁻¹, 所以硝 酸羟胺分子构型形成过程中,首先发生 H 的转移,生 成 NH_2OH 和 H^+ ,然后 H^+ 和 NO_3^- 结合生成 HNO_3_{\circ} 。 因此,三种构型不再表现为离子对之间的相互作用,而 是 NH₂OH 和 HNO₃之间的相互作用。由文献[21]可 知,硝酸羟胺的分解机理为 HAN↔NH, OH+HNO, NH₂OH+HNO₃→HONO+HNO+H₂O。硝酸羟胺在 分解过程中,首先生成 NH₂OH 和 HNO₃,该分解机理 进一步验证了本文优化得到的硝酸羟胺构型。

从表 3 中可以看出,外电场的加载对 H 转移有着 显著的影响,随着电场强度的增强,NH₃OH⁺的解离反 应的产物中H(2)原子的电荷量均为1.0000 e,表明 NH₃OH⁺在有场下的解离机理与无场下相同,去质子 化解离反应的产物均为 H⁺和 NH₂OH,即电场的作用 下同样出现了 H 转移,且 H 转移的路线为 NH₃OH⁺→ NH₂OH+H⁺。在正电场方向,随着电场的增强,H转 移活化能逐渐减小。当电场强度由 0.000 a.u. 增长 到 0.005 a.u. 时,H 转移活化能由 63.9 kJ・mol⁻¹减 小到 49.6 J ⋅ mol⁻¹, 过渡态的平衡构型 R(1,2)、 R(1,3)、R(4,5)逐渐减小,R(1,4)和 R(1,6)逐渐增 大。在负电场方向,H转移活化能比无场下高,反应 变得困难。这是由于解离掉的 H(2) 原子在电偶极场 的负极,电场增强使得 N-H 键断裂越来越困难。总 的来说,随着正向电场的增强,H转移活化能垒逐渐 减小,有利于硝酸羟胺分子构型的形成。

3.4 外电场对氢键的影响

由 NBO 分析可知,构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的氢键作用主要来 自于 N(1)…H(2)—O(10)键、N(1)…H(2)—O(10) 键和 O(4)…H(2)—O(10)键。因此,重点研究了电场 对N(1)…H(2)—O(10)、N(1)…H(2)—O(10)和 O(4)…H(2)—O(10)键长的影响,构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ氢键键 长随外电场的变化关系如图 2 所示。

表3 H转移过渡态构型的键长以及H转移活化能垒

| Table 3 | The bond length | of configurations | of transition states | and activation | barriers of H a | atom transfei |
|---------|-----------------|-------------------|----------------------|----------------|-----------------|---------------|
|---------|-----------------|-------------------|----------------------|----------------|-----------------|---------------|

| | R/nm | | | | $\Delta E/kJ \cdot mol^{-1}$ | | | |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|--------|---------------------------|--|
| F/a.u. | <i>R</i> (1,2) | <i>R</i> (1,3) | <i>R</i> (1,4) | <i>R</i> (4,5) | <i>R</i> (1,6) | ΔE | $\Delta E + \Delta Z P E$ | |
| $NH_3OH^+ \rightarrow NH_2OH + H^+$ | | | | | | 019 42 | | |
| -0.002 | 0.519100 | 0.101717 | 0.133715 | 0.097552 | 0.102079 | 71.151 | 70.298 | |
| -0.001 | 0.513844 | 0.101723 | 0.133967 | 0.097516 | 0.102086 | 66.977 | 66.374 | |
| 0.000 | 0.503840 | 0.101724 | 0.134204 | 0.097488 | 0.102098 | 64.299 | 63.937 | |
| 0.001 | 0.490268 | 0.101722 | 0.134430 | 0.097466 | 0.102112 | 61.122 | 60.881 | |
| 0.002 | 0.476228 | 0.101716 | 0.134647 | 0.097446 | 0.102125 | 58.155 | 58.034 | |
| 0.003 | 0.462798 | 0.101710 | 0.134858 | 0.097432 | 0.102135 | 55.372 | 55.284 | |
| 0.004 | 0.450384 | 0.101704 | 0.135066 | 0.097420 | 0.102144 | 52.694 | 52.523 | |
| 0.005 | 0.439091 | 0.101698 | 0.135272 | 0.097408 | 0.102152 | 50.095 | 49.695 | |

Note: F is field intensity, a.u.; R is bond length, nm; ΔE is the uncorrected interaction energy, kJ · mol⁻¹; ΔZPE is the zero-point energy correction, kJ · mol⁻¹.



图 2 构型 Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ的键长随外电场的变化关系

Fig. 2 The bond length of configuration $II \setminus II \setminus V$ variations with external electric fields

当电场强度由-0.005 a.u. 增加到 0.005 a.u. 时, 构型II中 N(1)…H(2)键长由 0.1727 nm 减小到 0.1555 nm, H(2)—O(10) 键长由 0.1011 增加到 0.1062 nm;构型III 中 N(1)…H(2)键长由 0.1780 nm 减小到 0.1610 nm, H(2)—O(10) 键长由0.1001 增 加到 0.1041 nm; 构型 IV 中 H(2)—O(4) 键长由 0.1766 nm减小到 0.1637 nm, H(2)—O(10) 键长 由 0.0989 nm 增加到 0.1006 nm, 键长的变化与电场 强度之间近似呈线性的关系。构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ中 $N(1)\cdots H(2) - O(10)$ 键 $N(1)\cdots H(2) - O(10)$ 键 和 O(4)…H(2)—O(10)键的偶极方向相同,所表现 出的对电场变化的响应相似。图3给出了构型Ⅱ中 $N(1)\cdots H(2) - O(10)$ 键中 H(2) - O(10) / N(1) \cdots H(2) 的键长比,构型 III的 N(1)…H(2)—O(10)键中 H(2)-O(10)/N(1)…H(2)的键长比以及构型IV的 O(4)···H(2)—O(10)键中 H(2)—O(10)/H(2)—O(4)的键长比随外电场的变化关系,从图 3 中可以看出随 着外电场的增加,键长比呈现出增加的趋势,表明键的 强度随着电场的增加而增强。另外,键长比的排列顺 序为构型Ⅱ>Ⅲ>Ⅳ,表明对电场变化的敏感程度的排

列顺序为构型Ⅱ>Ⅲ>Ⅳ。



图 3 构型 Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ 的键长比随外电场的变化关系 Fig. 3 The bond length ration of configuration Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ variations with external electric fields

3.5 外电场对结合能的影响

结合能随外电场强度的变化如图 4 所示,从图 4 中可以看出,在无外电场的情况下,构型II的结合能绝对值最大,为 48.1 kJ · mol⁻¹,分子构型的稳定性最强,构型II为硝酸羟胺分子结构的主要存在形式。随着电场的增强,构型II、III和IV的结合能表现出单调增大的趋势(数值越负结合能越大)。具体来说,对于构型II,当电场强

度由-0.005 a.u. 增加到 0.005 a.u. 时,结合能绝对值由 34.4 kJ·mol⁻¹增长到 66.3 kJ·mol⁻¹; 对于构型 Ⅲ, 当 电场强度由-0.005 a.u. 增加到 0.005 a.u. 时,结合 能绝对值由 24.5 kJ·mol⁻¹ 增长到 56.2 kJ·mol⁻¹; 对于构型Ⅳ,当电场强度由-0.005 a.u. 增加到 0.005 a.u.时,结合能绝对值由 13.4 kl·mol⁻¹增长 到 51.2 kJ·mol⁻¹。在-0.005~0.005 a.u. 电压变化范 围内,结合能的变化比较明显。如果将 F=0.000 a.u. 时的结合能作为参考值,在 F=0.005 a.u.时,构型Ⅱ、Ⅲ和 Ⅳ的结合能分别增长了 18.1 kJ · mol⁻¹、18.1 kJ · mol⁻¹ 和 21.0 kJ · mol⁻¹, 即增长了 37.715%、47.422%和 69.625%。由此可见,电场的变化对结合能产生了显 著的影响。另外,结合能绝对值的排列顺序均为Ⅱ> Ⅲ>Ⅳ,由此可见,硝酸羟胺分子稳定性的排列顺序为 Ⅱ>Ⅲ>Ⅳ,而且随着电场的增强,硝酸羟胺表现的越 来越稳定,形成阴离子或者阳离子变得越来越困难,不 利于硝酸羟胺参与化学反应。



图 4 结合能随外电场的变化



Fig. 4 The binding energy variation with external electric fields

图5 能隙随外电场的变化

Fig. 5 The energy gap variation with external electric fields

3.6 外电场对能级分布的影响

采用密度泛函 B3LYP/6-311++G(d, p)的方法对 硝酸羟胺在不同外电场作用下的稳定基态构型进行优 化计算,得到了不同外电场作用下的硝酸羟胺分子的最 高占据轨道(HOMO)能量 *E*_H,最低空轨道(LUMO) 能量 E_{L} ,根据计算公式 $E_{G} = (E_{L} - E_{H}) \times 27.2 \text{ eV}$ 求得不同外电场作用下的硝酸羟胺分子的能隙。

最高占据轨道(HOMO)能级反映了失去电子能力的强弱,HOMO 能级越高,分子越容易失去电子。 最低空轨道 LUMO 能级在数值上与分子的电子亲和 势相当,LUMO 能级越低,分子越容易得到电 子^[22-23]。HOMO 与 LUMO 能量的差值作为能隙 $E_{\rm c}, E_{\rm c}$ 的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃 迁的难易程度,在一定程度上代表了分子参与化学反 应的能力。

构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的能隙随外电场强度变化如图 5 所示。 随着电场的增强,构型Ⅱ和Ⅳ的能隙不断增大,构型Ⅲ的能 隙先增大后减小。具体来说,对于构型II和IV,当电场强度 由-0.05 a.u. 增加到 0.05 a.u. 时,构型Ⅱ的能隙 由 6.0871 eV 增 大 到 6.2364 eV, 构 型 Ⅳ 的 能 隙 由 5.8050 eV增大到 6.3199 eV;对于构型Ⅲ,当电场强度由 -0.05 a.u. 增加到-0.01 a.u. 时,构型Ⅲ的能隙由 6.4611 eV增大到 6.5370 eV,当电场强度由-0.01 a.u. 增加到 0.05 a.u.时,构型Ⅲ的能隙由 6.5370 eV 减小到 6.4369 eV,在 F = -0.01 a. u. 时,能隙取得极大值 6.5370 eV。由此可见,对于构型II和IV,随着电场的增强, 电子从占据轨道向空轨道发生跃迁越来越难,参与化学 反应的能力逐渐降低;对于构型Ⅲ,随着电场的增强,电子 从占据轨道向空轨道发生跃迁先难后易,参与化学反应 的能力先降低后增加。不同电场强度下构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的 最高占据轨道HOMO和最低未占据轨道 LUMO 空间分 布如图 6 所示。在-0.005~0.005 a.u. 外电场变化范围 内,能隙的变化不是很明显。将 F=0.000 a.u. 时的能隙 为参考值,在 F=0.005 a.u.时,构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的能隙分别 变化了 0.0386,0.0936 eV 和 0.2053 eV,即变化了 0.6228%,1.4333%和3.3575%。由此可见,电场的 变化对能隙的影响有限,即电场对硝酸羟胺化学反应 能力的影响较小。

4 结 论

在-0.005~0.005 a.u.电场强度下,采用 Gaussian09 软件由 B3LYP/6-311++G(d, p)方法研究了硝酸羟胺基推进剂电点火过程中的电场效应对硝酸羟胺的影响,主要得出了以下结论:

(1)研究结果表明存在三种稳定的硝酸羟胺构型,构型Ⅱ属于 *C*_s 点群,构型Ⅲ和Ⅳ属于 *C*₁ 点群,与构型Ⅱ相比,构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的键长和键角均有不同程度的变化。



图6 前线分子轨道随外电场的变化

Fig. 6 Frontier molecular orbital variation with external electric fields

(2)根据 NBO 分析,构型Ⅱ和Ⅲ的氢键作用主要产 生于阳离子的 N 的孤对电子与阴离子的 H—O 的反键 轨道之间,构型Ⅳ的氢键作用主要产生于阳离子的 O 的孤对电子与阴离子的 H—O 反键轨道之间。氢键 作用比较强,且稳定化能排列顺序为构型 II > III > IV。

(3)沿着正电场方向加载电场,H转移活化能垒 逐渐减小,解离反应变得越来越容易,有利于硝酸羟胺 分子构型的形成。

(4)随着电场的增强,硝酸羟胺氢键作用键长缩 短,键的强度增强,结合能增加,硝酸羟胺的稳定性增 强。但是,电场的变化对能隙的影响有限,即电场对硝 酸羟胺化学反应能力的影响较小。

总之,在所研究电场范围内,硝酸羟胺氢键的强度 提高,稳定性增强,点火过程中的电场效应对硝酸羟胺 的极化或者电离产生负面影响,阻碍了阴离子或者阳 离子的形成,对硝酸羟胺发生化学反应产生消极影响, 不利于推进剂的点火。

参考文献:

- [1] 曲艳斌,肖忠良. 硝酸羟胺水凝胶性能研究[J]. 含能材料, 2004,12(3):168-170.
 QU Yan-bin, XIAO Zhong-liang. Study on property of HAN hydrogel[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailliao), 2004, 12(3): 168-170.
- [2] LIU Li-jun, WEI Chun-yang, GUO Yu-yan, et al. Hydroxylamine nitrate self-catalytic kinetics study with adiabatic calorimetry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 1217 – 1222.
- [3] Barney G S, Duval P B. Model for predicting hydroxylamine nitrate stability in plutonium process solutions[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2011, 24: 76-84.
- [4] Ulas A, Boysan E. Numerical analysis of regenerative cooling in liquid propellant rocket engines [J]. Aerospace Science and Technology, 2013, 24(1): 187–197.
- [5] Fu Juan, Chen Xiao-qian, Huang Yi-yong. Validation of a com-

pression mass gauge using groud tests for liquid propellant mass measurements[J]. *Advances in Space Research*, 2014, 53(9): 1359–1369.

- [6] Dheeraj A, Basu P, Tharakan T J. Prediction of gas-core vortices during draining of liquid propellants from tanks[J]. Aerospace Science and Technology, 2014, 32(1): 60-65.
- [7] Koh K S, Tengku F J C, Chik W K. Role of electrodes in ambient electrolytic decomposition of hydroxylammonium natrate (HAN) solutions[J]. *Propulsion and Power Research*, 2013, 2
 (3): 194–200.
- [8] Amrousse R, Katsumi T, Itouyama N, et al. New HAN-based mixtures for reaction control system and low toxic spacecraft propulsion subsystem: Thermal decomposition and possible thruster applications[J]. Combustion and Flame, 2015, 162(6): 2686– 2692.
- [9] Keshavarz M H, Zohari N, Seyedsadjadi S A. Relationship between electric spark sensitivity and activation energy of the thermal decomposition of nitramines for safety measures in industrial processes[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2013, 26(6): 1452–1456.
- [10] Keshavarz M H. Theoretical prediction of electric spark sensitivity of nitroaromatic energetic compounds based on molecular structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153: 201–206.
- [11] Lemi T. Contemplation on spark sensitivity of certain nitramine type explosives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169: 454-459.
- [12] 王桂香,肖鹤鸣,居学海,等.含能材料的密度、爆速、爆压和静电感度的理论研究[J].化学学报,2007,65(6):517-524.
 WANG Gui-xiang, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical studies on densities, detonation velocities and pressures and electric spark sensitives of energetic materials[J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(6): 517-524.
- [13] 唐翠明,陈晓旭,王君,等. 几种硝铵类炸药在外电场作用下分子的静电火花感度和它们电子性质的关系[J].四川大学学报,2013,50(2):321-325.
 TANG Cui-ming, CHEN Xiao-xu, WANG Jun, et al. Relationship between electric spark sensitivity of some nitramines and their electronic properties in external electric field[J]. *Journal of Sichuan University*, 2013, 50(2): 321-325.
- [14] 智春艳, 韩娟, 邱文旭, 等. 硝胺的静电火花感度与分子的电子 性质的关系[J]. 西安工业大学学报, 2014, 34(9): 698-702.

含能材料

ZHI Chun-yan, HAN Juan, QIU Wen-xue, et al. Relation between electric spark sensitivity of nitramine and its molecular electronic properties[J]. Journal of Xi' an Technological University, 2014, 34(9): 698-702.

- [15] Ghazi H E, Jorio A. Excited-states of hydrogenic-like impurities in InGaN-GaN spherical QD: Electric field effect[J]. Physica B, 2013.430.81-83.
- [16] Alavi S, Thompson D L. Effects of alkyl-group substitution on the proton-transfer barriers in ammonium and hydroxylammonium nitrate salts [J]. J Phys Chem A, 2004, 108: 8801-8809.
- [17] Alavi S, Thompson D L. Hydrogen bonding and proton transfer in small hydroxylammonium nitrate Clusters: A theoretical study [J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 119(8): 4274–4282.
- [18] 何春芳, 叶近婷, 高阳. 三聚磷酸钠与柠檬酸钠钙螯合机理和螯 合能力的对比分析[J]. 分子科学学报, 2015, 31(3): 198-202. HE Chun-fang, YE Jin-ting, GAO Yang. Comparative analysis of calcium chelation mechanism and chelating ability about sodium tripolyphosphate and citric acid sodium[J]. Journal of Molecular

Science, 2015, 31(3): 198-202.

- [19] 方国勇, 徐丽娜, 肖鹤鸣, 等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮与 NH₃及 H₂O分子间相互作用的理论研究[J].化学学报,2005,63 (12): 1055 - 1061.FANG Guo-yong, XU Li-na, XIAO He-ming, et al. Theoretical study on intermolecular interactions of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5one with NH_3 and $H_2 O[J]$. Acta Chimica Sinica, 2005, 63 (12): 1055 - 1061.
- [20] 徐丽娜, 肖鹤鸣, 方国勇, 等. NTO 二聚体分子间相互作用的理 论研究[J]. 化学学报, 2005, 63(12): 1062-1068. XU Li-na, XIAO He-ming, FANG Guo-yong, et al. Theoretical study on intermolecular interactions of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5one Dimers [J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63 (12): 1062-1068
- [21] Lee H S, Litzinger T A. Chemical kinetic study of HAN decomposition[J]. Combusition and Flame, 2003, 135: 151-169.
- [22] Sakai T, Matsumoto M, Okunishi K, et al. Energy gap of spin nanotube[J]. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2005, 29(3-4): 633-636.
- [23] Horwitz L P, Engelberg E Z. Energy gaps in a spacetime crystal [J]. *Physics Letters*, 2009, 374(1): 40–43.

Density Functional Theory Study on the Influence of Electric Field on Hydroxylamine Nitrate

LIU Jian-guo¹, ZHANG Qian^{1,2}, AN Zhen-tao^{1,2}, ZHEN Jian-wei¹, WANG Chao-yang³

(1. Department of Ammunition Engineering, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China; 2. Military Key Laboratory for Ammunition Support and Safety Evaluation, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China; 3. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To study the influence of the electric field produced in the electric ignition process of hydroxylamine nitrate base propellant on the propellant, the geometric configuration of hydroxylamine nitrate was optimized by the B3LYP/6-311++G (d, p) method. The nature of the hydrogen bonding interaction was revealed by the analysis of the natural bond orbital. The theoretical study of H atom transfer in the process of configuration formation was performed. Under the external electric fields ranging from -0.005 a.u. to 0.005 a.u., the configurations of transition states and activation barrier of H atom transfer were calculated. The change in bond length, binding energy and bond level distribution of hydrogen bonding interaction with the electric field were calculated Results show that with the enhancement of positive electric field, the activation barrier of H atom transfer decreases gradually, it is conducive to the formation of the hydroxylamine nitrate configuration. The bond length of hydrogen bonding interaction of hydroxylamine nitrate shortens, the strength of the bond enhances. The binding energy of hydroxylamine nitrate increases, the stability of hydroxylamine nitrate enhances. The electric field effect in the ignition process has a negative impact on the polarization or ionization of hydroxylamine nitrate, which is not conducive to the ignition of the propellant.

Key words: hydroxylamine nitrate; electric field; H atom transfer; density functional theory(DFT) ...ent cc ...ent cc MALE MANN.energetic-mater MALE 新花林林

Document code: A

CLC number: TJ55; O641.121

DOI: 10.11943/j. issn. 1006-9941.2016.07.002