

综述与专论

量子化学计算在煤的结构与 反应性研究中的应用

王宝俊 张玉贵 谢克昌

(太原理工大学一碳化学与化工国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘 要 概述了在煤的结构与反应性研究中常用的量子化学计算方法的特点和作用, 总结了量子化学计算方法在煤的静态微观性质、裂解、液化和气化等研究中的应用。通过对现有相关工作的研究发现: 量子化学计算方法作为一种研究手段已经能够满足煤结构与反应性研究的需要; 合理地建立和选择能够反映被研究过程特点的煤结构模型是运用量子化学计算方法解决问题的关键; 对煤反应性的研究仅从化学键的断裂入手, 键的形成尚未涉及; 煤的量子化学静态参量的研究尚待深化。

关键词 煤 量子化学计算 煤结构 热解 液化 气化 反应性 机理

中图分类号 O 641.12 TQ 530 **文献标识码** A **文章编号** 0438 - 1157 (2003) 04 - 0477 - 12

APPLICATION OF QUANTUM CHEMISTRY CALCULATION TO INVESTIGATION ON COAL STRUCTURE AND REACTIVITY

WANG Baojun, ZHANG Yugui and XIE Kechang

(State Key Laboratory of C₁ Chemistry and Technology,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract The methods of quantum chemistry calculation generally used in the investigation on coal structure and reactivity are introduced. The applications of quantum chemistry calculation to the research of coal microcosmic parameters, pyrolysis, liquefaction, and gasification are summarized. The characteristics and functions of quantum chemistry calculation in the investigation on coal structure and reactivity are also discussed. The key step to apply quantum chemistry calculation to solve the problem of coal structure and reactivity is how to reasonably establish and select an initial model representing the characteristics of the aimed processes. Only the breaking of chemical bonds is included in the investigation on coal reactivity while their formation has not been taken into account. More work is needed in the investigation on the coal structural static parameters.

Keywords coal, quantum chemistry calculation, coal structure, pyrolysis, liquefaction, gasification, reactivity, mechanism

2003 - 01 - 06 收到初稿。

联系人: 谢克昌。第一作者: 王宝俊。

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 40002009), 国家重点基础研究专项基金 (No. G1999022101) 及山西省自然科学基金 (No. 20031018) 共同资助。

Received date: 2003 - 01 - 06.

Corresponding author: Prof. Xie Kechang. E-mail: wangbaojun@tyut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40002009) and the Special Foundation for State Major Basic Research Program of China (No. G1999022101).

引 言

煤是植物残骸经过漫长的地质年代, 在特定的地质条件作用下转变而成的可燃性有机岩。它是重要的能源, 是许多工业过程的原料和还原剂。煤的组成及结构是决定煤的各种性质的基本因素, 研究它们之间的相互关系和变化规律, 是认识煤、合理利用煤的基本出发点。然而, 煤是一种组成与结构非常复杂且极不均一、并处在连续的地质变化过程中的混合物, 这给煤的结构与反应性的深入研究带来了很大的困难。

随着量子化学理论的发展和量子化学计算方法以及计算技术的进步, 使得使用半经验甚至从头计算方法深入探索煤的结构和反应性之间的关系成为可能。近年来的研究表明, 量子化学计算方法对于有机分子的结构、物理性质、反应机理和反应活性, 都能提供系统而可信的解释并作出一些指导实践的预测。量子化学和分子力学相结合已是理论化学计算的常规方法, 使化学反应的探讨比较方便地在分子水平进入了反应机理层次。从这一点出发, 人们在对煤结构模型进行筛选的基础上, 对煤的大分子结构模型从量子化学的角度进行了计算, 从分子轨道理论角度预见并解释了煤结构和反应性之间的一些关系, 有了一些工作积累。

1 量子化学计算的基本原理和方法

Schrödinger 方程是描述微观粒子运动规律的基本方程, 其表达式为

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1)$$

式中 \hat{H} 为 Hamilton 算符, E 表示体系处于定态下的能量, ψ 是描述体系定态的状态波函数。可以认为波函数 ψ 中蕴含了体系所有的微观性质, 但是对它们之间的具体联系人们并没有完全理解。原则上讲, 对 Schrödinger 方程的求解可以获得对分子这样的多电子体系中电子结构和相互作用的全部描述。但是一般性地精确求解 Schrödinger 方程从数学上来看目前仍然是不可能的, 因此采用近似方法是不可避免的。由于引入不同的近似假定, 就产生了相应的量子化学计算方法。

量子化学近似计算方法基于三个基本近似条件^[1]。非相对论近似把电子的质量视为其静止质

量, 使所处理的问题得以简化。Born-Oppenheimer 近似 (B-O 近似) 认为电子在核的相对位置固定不变的力场中运动, 因此该近似条件也称为定核近似。采用这一近似后可以将描述核运动和电子运动的坐标 R 和 r 分离变量。单电子近似就是假定在多电子体系中的每个单电子波函数 ψ_i 只与它本身的坐标 q_i 有关。在单电子近似下, 多电子体系中的每一个电子的波函数满足单电子 Schrödinger 方程

$$\hat{H}_i (q_i) = E_i (q_i) \quad (2)$$

式中 E_i 为单电子的轨道能量, 单电子波函数 ψ_i 通常被称为分子轨道 (Molecular Orbit, MO)。如果 ψ_i 采用原子轨道线性组合 (Linear Combination of Atomic Orbit, LCAO) 来逼近, 则方程 (2) 的形式称为 Hartree-Fock-Roothaan 方程 (HFR 方程)。

为了求得体系的单电子波函数, 可以先按照 LCAO 的方法提供一组假设的分子轨道作为初始的试探函数进行 HFR 方程求解的第一轮计算; 从中得到的一套本征函数 ψ_i 可以构造出单电子算符 \hat{H}_i , 从而开始第二轮计算, 获得一套新的本征函数。经过反复循环迭代, 计算结果将不断收敛和改善。这种方法称为自洽场 (Self Consistent Field, SCF) 方法。在前述三个基本近似条件之上, 从 HFR 方程出发, 不再采用其他近似假定和基本物理常数之外的经验参数, 用 SCF 方法得到分子或其他多电子体系的分子轨道和能量, 进而得到体系的相关属性, 这种量子化学计算方法称为从头计算法 (*ab initio*)。从头计算法的方便之处在于它的客观性, 在计算原理上没有人为的因素。对于实验参数难以获得的体系 (如过渡态、自由基等), 几乎可以说是惟一合适的计算方法。但是单电子假定由于没有考虑电子之间的库仑排斥, 使得采用 SCF 方法计算过程中得到偏高的电子排斥能。这种偏差称为电子相关 (Electron Correlation) 能。电子相关能在体系总能量中所占比例很小 ($< 1\%$), 所以 SCF 方法对于体系总能量来说是一种很好的方法。但在煤的反应性的研究中, 常常涉及到的是体系之间的能量之差, 而这一能量差和电子相关能基本上是一个数量级, 因此电子相关能偏差是一个不容忽视的问题。对电子相关作用的修正主要采用组态相互作用方法 (Configuration Interaction, CI) 和 MP

(Møller-Plesset) 微扰理论。

在量子化学从头计算中大量的计算集中在电子排斥项的积分处理上。对这些积分采用近似计算以便能够处理更大的分子。为了修正近似处理带来的误差, 针对不同的原子或其他条件引入了一些近似参数。由于处理问题的方法不同, 形成了不同的半经验量子化学计算方法^[2,3]。

全略微分重叠法 (Complete Neglect of Differential Overlap Method, CNDO) 是一种典型的半经验方法, 这种方法只处理价层电子, 内层电子和核被看成刚性的原子实, 基本的近似是对所有不同原子轨道积分运用零微分重叠近似。间略微分重叠法 (Intermediate Neglect of Differential Overlap Method, INDO) 与 CNDO 方法不同的是, 这种方法保留了单中心积分中单电子微分重叠, 取得了比 CNDO 方法较为精确的结果。忽略双原子微分重叠法 (Neglect of Diatomic Differential Overlap Method, NDDO) 保留了全部单电子微分重叠, 从理论上可以取得比 INDO 更精确的结果。基于其他不同的近似计算方法, 还有许多半经验的方法, 如 AM1 (Austin Model 1)、PM3 和 MINDO (Modified INDO) 等。上述方法主要由 Pople 从 1953 年开始建立并逐步发展完成^[4]。HMO (Hückle Molecular Orbital) 是 Hückle 早在 1931 年就提出的一种比 Pople 的方法还要简单而粗略的近似计算方法, 该方法采用把 σ 电子和 π 电子分离的方法简化计算, 主要适用于具有离域 π 体系的电荷中性分子^[5]。Hoffmann 在 HMO 的基础上进一步改进扩大了应用范围并提高了计算精度, 建立了后来被广泛应用的 EHMO (Extended HMO)^[6]。X α 计算方法^[7]是在 1951 年由 J. Slater 首先提出的, 该方法的基本点在于简化 H-F 方法, 对 H-F 方程中的电子交换作用能用统计平均来近似。用来近似的统计平均的函数不同, 就产生不同的 X α 计算方法, 如离散变分 X α 方法 (Discrete Variational X α , DVX α) 等。X α 计算方法的计算量小, 约为从头算法的 1%; 精确度较高, 运用于对重原子或由重原子组成的多原子体系优势更为明显, 因而在催化和材料科学领域应用较为广泛^[8]。针对不同的体系采用不同的半经验量子化学计算方法的计算结果大都与实验数据相符合, 从而可以定量地解释煤的很多性质。但是半经验量子化学计算方法毕竟是一种近似方法, 不能指望它对每个问题的处理都十分精确和圆满,

各种方法的应用范围尚需进一步研究, 方法本身尚有进一步改进和完善的余地。

近年来密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 在量子化学计算中得到了广泛的应用。该方法考虑了电子相关作用, 计算的精确度与 MP2 相当, 但计算速度快了一个数量级, 并且分子越大, 优势越明显^[9], 在处理煤大分子的研究中密度泛函理论的应用日趋广泛。在大部分的商品量子化学计算软件中, 如 Gaussian98、Cerius² 等, 都包含从头计算、多种近似计算和密度泛函等方法供选择。

2 量子化学计算在煤结构与反应性研究中的应用

2.1 煤结构静态微观性质的描述

量子化学计算在对煤结构的研究中, 首先表现为对煤结构要素的定量描述。它可以从反映煤微观结构的谱图 (如 ¹H NMR 和 ¹³C NMR) 计算煤的宏观物理属性如溶胀行为^[10]和密度^[11]等; 可以比较准确地对煤结构单元中化学键的键长、键级和重叠布居数等微观属性进行计算; 可以比较准确地判断煤结构单元的化学活性位点; 可以比较准确地修正煤结构单元的最优立体构型等。通常采用的方法是首先对选定的模型分子构型进行分子力学优化, 在此基础上再进行量子化学计算, 在对模型分子进一步优化的同时, 得到相关的微观性质。计算中所采用的煤结构模型必须能够代表煤某一方面的性质及其在反应中所表现出的行为。被广泛接受的具有代表性的煤大分子结构模型包括 Given 模型^[12]、Solomon 模型^[13]和 Shinn 模型^[14]等。在考察一些非常局域化的反应时, 常常可以采用一些比较小的芳香类分子, 甚至甲苯、联苯基苯等来代表煤的结构^[15,16]。

首先成为量子化学计算研究对象的就是上述依据煤化学性质和反应特点构造得到的大分子模型。从量子化学计算出发可以对原模型进行几何构型的优化, 对煤的某些物理性质进行拟合, 还可以对它们的化学活性进行评判^[17]或是指导煤利用方面的实验, 如依据计算得到的静态性质探讨不同挥发分的煤在浮选时表面活性剂的选择^[18,19]。Hou 等^[20,21]以 Shinn 模型为例子, 利用量子化学半经验方法和从头算法对其局部结构 (图 1) 进行了研究。研究工作应用 Gaussian98 程序对经 Chem3D

中分子力学程序 MM2 优化后的结构进行量子化学计算, 采用了半经验的 AM1、PM3 方法和从头计算法. 从头计算法在 RHF/MINI(STO-3G) 全电子计算水平上进行, 计算结果包括键长、键级、Mulliken 重叠布居数和原子布居数、分子轨道特征、化学键振动频率等. 张景来^[22]以 Wender 提出的 3 种不同煤阶煤 (高挥发分烟煤、低挥发分烟煤和无烟煤) 结构模型为计算对象, 选取甲基为模型中的阻断基团, 用量子化学半经验计算方法 PM3 对模型电子云分布和立体几何构型进行了计算, 研究了高分子表面活性剂在煤表面的吸附, 并与不同类型的表面活性剂絮凝实验进行了对比. 计算表明, 煤分子中电子云分布是不均匀的, 并且随煤中氧含量的增加而增加; 由于煤表面的负电荷分布, 高分子阳离子表面活性剂在煤表面以平躺式吸附为主, 分子的离子度过高将使其絮凝作用减弱.

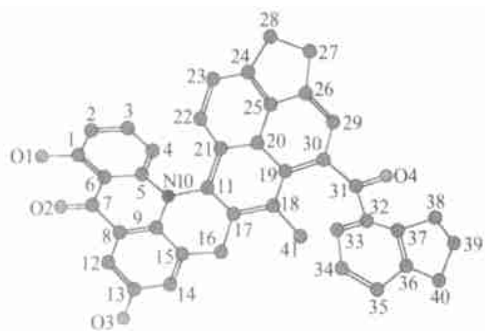


Fig. 1 Local molecular structure of Shinn model

与上述讨论相关的另一种研究方法是: 通过分析煤抽提物得到的分子结构参数^[23~25]信息, 推测能够代表煤种特点的典型的化学结构, 然后用量子化学计算方法来研究煤的结构和反应性之间的关系. Wang 等^[26]建立了 7 种平朔焦煤的吡啶抽提物的分子模型 (图 2) 并采用分子动力学进行了结构优化, 结构参数作为量子化学计算的基本输入数据. 整个过程采用了半经验的方法 (AM1), 得到了这些分子的一些微观性质, 如生成热、电子能

量、核斥力、电离能、偶极距 (表 1)、净电荷和电子密度等. 煤的反应性决定于其结构, 本质上决定于微观电子结构, 特别是居于最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 的电子. 从每个分子位置上的净电荷和电子密度, 可以推测反应的活性部位. 一般来说, 在化学反应中, 有最高和最低电荷的位置较容易发生反应和变化. 在分子模型中的杂原子一般具有较高的电荷, 因此在化学反应过程中它们可能具有比较重要的意义.

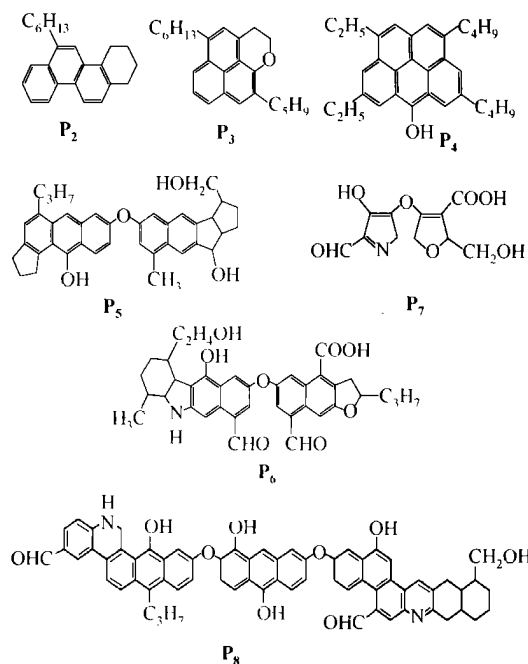


Fig. 2 Model of the extracts (P₂—P₈) of Pingshuo bituminous coal

陈昌国^[27]总结了关于煤的颜色和 UV-Vis 光谱的实验研究结果, 用 DV-X 计算方法, 以 C₆~C₄₂ 范围的芳香体系为模型对稠环芳香结构的体系的最大吸收波长 λ_{max} 进行了研究. 计算表明, 煤的电子能带间隙为 0.78 eV (约 1600 nm), 说明煤中稠环芳香结构单元的大小是有限制的; 直线排列的稠环芳香结构比堆积排列的稠环芳香结构 λ_{max} 要

Table 1 Main property of microcosmic structure of each fraction

| Property | P ₂ | P ₃ | P ₄ | P ₅ | P ₆ | P ₇ | P ₈ |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| heat of formation/ kJ | 605.39 | 12.56 | - 60.68 | 112.29 | - 598.73 | - 634.77 | 128.33 |
| electronic energy/ eV | - 27902.92 | - 35319.57 | - 44037.51 | - 64664.76 | - 76209.68 | - 23013.81 | - 105377.56 |
| core-core repulsion/ eV | 24449.40 | 31243.80 | 39265.23 | 57999.68 | 68238.04 | 19022.10 | 94998.99 |
| ionization potential/ eV | 8.31 | 6.72 | 6.48 | 7.67 | 7.94 | 8.981 | 7.60 |
| dipole moment/ D | 1.17 | 1.61 | 1.00 | 4.93 | 2.10 | 7.53 | 6.80 |

Note: 1D = 3.33564 × 10⁻³⁰ C·m.

明显大, 13 个环以下的堆积芳香结构模型模拟的煤, 其 ρ_{\max} 537, 应该呈橙红色, 尚不能呈黑色; 许多煤的大分子结构模型只包含小于 13 个环的稠环芳香结构, 从煤的颜色上来说, 有其不足之处。

Marzec 等^[28]用量子化学半经验的计算方法 MINDO 和 ZINDO 研究了煤中多环芳香烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH) 和 PAH 寡聚物之间的相互作用。计算表明, 用势能最小化方法计算得到的 PAH 堆积层间距与实验测定值相吻合; 寡聚物之间的相互作用形成的聚集体中芳香层片在空间是随机取向的, 寡聚物层片很少呈平行排列; 而寡聚物和 PAH 之间的相互作用导致 PAH 相对于寡聚物的芳香结构单元呈平行取向; 无论这些平行取向的芳香层片堆积结构是单独由 PAH 微晶或是寡聚物聚集体构成, 还是由 PAH-寡聚物聚集体复合构成, 在其堆积结构中, 都存在分子轨道的重叠。这些结果对理解煤的结构有重要意义。

2.2 煤裂解机理的研究

煤的裂解首先是一个自由基过程, 引发于分子结构中的弱键, 如次甲基键、醚键或杂原子键等。对煤的结构模型进行量子化学计算, 从化学键的键级和 Mulliken 重叠布居数等微观参数可以了解裂解最可能发生的位点。对于 Shinn 模型局部片段的从头算法计算结果^[29]表明, 煤分子无论是热解还是加氢裂解, 它所包含的苯环都处在一个很稳定的状态, 很难发生键的断裂或氢饱和。分子中的 C—C 单键、C—S 单键、C—N 单键和 C—O 单键是弱键, 键长较长, 键级和原子重叠布居较小, 热解时容易断裂而生成甲烷、乙烷、乙烯、苯等物质。这与积累的关于煤裂解的大量实验结果相吻合。

Barckholtz 等^[29]用从头算法在 B3LYP/6-31G(d) 水平上计算了在煤中一些具有代表性的单环芳香化合物中 C—H 和 C—N 键的均裂解离能 (Bond Dissociation Energy, BDE), 这些单环化合物包括一些六元环化合物 (苯、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪) 和五元环化合物 (咪喃、噻吩、吡咯、噁唑)。这些芳香化合物 C—H 键的 BDE 计算值和实验值比较吻合。用同样的计算方法处理了一些煤中具有代表性的多环芳香化合物, 包括芳烃 (萘、蒽、苝、蔻) 和杂环芳香化合物 (苯并咪喃、苯并噻吩、吡啶、苯并噻、喹啉、异喹啉、二苯咪喃、咔唑)。计算结果表明, 单环芳香化合物的 BDE 可以用来预测相类似结构的多环芳香化合物的 BDE, 其误

差在 $4.1868 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之内。Cody^[30]等用量子化学密度泛函方法结合 NMR 化学位移数据的测量研究了煤的重要成分木质素衍生物中的醚键 (芳基—O—烷基) 及其在褐煤到次烟煤成煤过程中的变化, 发现木质素衍生物的一级结构即使在相当温和的热变质条件下也不能保持。

量子化学计算在研究煤的模型分子裂解反应机理和预测反应方向方面有许多成功的例子, 低级芳香烃作为碳/碳复合材料碳前驱体热解机理方面的研究取得了比较明确的研究结果。

邓伟乔^[31]、王惠等^[32,33]对沉积碳源有机物甲苯^[34]、间二甲苯^[35]、2,4-二甲苯卤代苯^[36]、环己烷^[37]和 $\text{CH}_3\text{ArCH}_2\text{NH}_2$ ^[38]热解反应的裂解机理用量子化学方法从热力学和动力学角度得到了一些与实验相吻合的结果。这些有机物都与煤分子模型中的局部片段有密切联系, 它们的裂解规律与煤的裂解研究有着明显的相关性, 也是用量子化学研究煤裂解的重要入手方法。首先由化学知识对所研究的低级芳香烃穷举可能的自由基裂解路径 (甲苯的裂解路径如图 3 所示), 由 Gaussian98 程序中的半经验方法 UAM1、在 $\text{UHF}/3-21\text{G}^*$ 水平的从头计算方法和考虑了电子相关效应的密度泛函 UB3LYP/3-21G^{*}方法对设计路径的热力学和动力学进行了计算。研究工作对化合物中可能产生热裂解的化学键作了模拟均裂的热力学量及振动频率计算, 计算得到了各设计反应路径的热力学函数 U^0 、 H^0 、 G^0 和 S^0 ; 对热力学支持的主反应路径, 用 QST2 方法进行了过渡态的寻找和优化, 并通过振动频率分析和内禀反应坐标 (IRC) 方法对过渡态进行了验证, 得到了主反应的活化能和过渡态的热力学函数 E^0 、 H^0 、 G^0 和 S^0 ; 用过渡态理论, 计算得到了这些路径在一定温度范围内的速率常数。在计算中, 用密度泛函方法 UB3LYP/3-21G^{*}得到的标准反应焓变 H^0 与实验值吻合较好, 说明其较适合低级芳香烃热裂解反应的热力学量的计算。更早一些的工作采用了计算量较小的 AMPAC 软件中的 AM1 方法处理了以叔丁基醚 ($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-O-R}$) 为模型的煤中醚类的热分解反应^[39]。由这样一套理论计算方法所得到的主反应路径、热力学变量和表观活化能等结果与实验数据对比有较好的一致性, 对煤热解的量子化学基础的研究有重要意义。

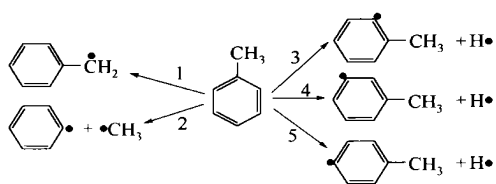


Fig. 3 Design of toluene pyrolysis reaction path

在传统的反应模型中, 认为煤热解主要是由于单元结构之间共价桥键的断裂, 如C—C键和C—O键. 然而事实上不仅桥键的裂解能, 而且非共价键, 如氢键和 π -键之间的相互作用, 对煤的转化和挥发分产率也有重要作用^[40]. 为了分析煤中两个邻近羟基的相互作用, Tohru Kamo等^[41]对两个模型反应体系(图4)的热解进行了量子化学研究. 应用 Gaussian98 在 HF/STO-3G 水平计算了脱氢反应的位能面, 使用密度泛函 B3LYP/6-31 方法计算了所涉及的化学物质的生成热、振动频率, 并用内禀坐标方法确定过渡态的结构. 对图4中的前一个反应, 实验得到的速率方程为 $k_{\text{exp}} = 10^{13.3} \times \exp(-64.7/RT)$, 计算得到的速率方程为 $k_{\text{cal}} = 10^{13.3} \exp(-63.5/RT)$, 可见计算得到的反应活化能和速率常数与实验测定结果比较吻合.

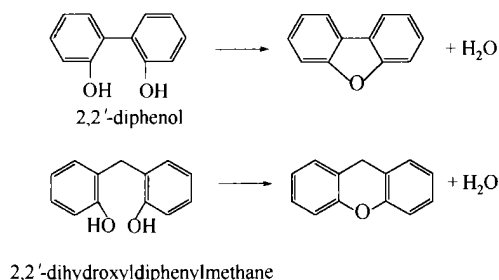


Fig. 4 Elimination model of adjacent hydroxyl groups

2.3 煤液化机理的研究

煤的液化过程是指复杂结构的煤分子部分断裂形成较小分子的过程, 它是一个由结构中弱键的断裂所引发的自由基过程. Hou等^[20]在选择合适的理论模型后, 使用 Gaussian98 程序在 STO-3G 基组水平上, 根据自由基机理对最优能量构型、键裂解能、前线轨道能量以及模型化合物裂解反应的热化学性质进行了计算, 同时选择密度泛函 B3LYP/6-31G 方法并进行了比较. 通过计算, 从量子化学的角度证明了煤热解的自由基机理的合理性, 同时也从量子化学的角度指出了化合物中弱键的裂解能与化合物的裂解率有直接的关系. 从模型化合物的

$C_{\text{al}}-C_{\text{al}}$ 键和 $C_{\text{ar}}-C_{\text{al}}$ 键的裂解能数据可以看出, 甲基和苯环取代基会削弱脂肪C—C键和 $C_{\text{ar}}-C_{\text{al}}$ 键的强度, 取代基越多, 键的裂解能越小; 苯环取代基比甲基更能使C—C键减弱, 并且对于同一模型化合物, $C_{\text{al}}-C_{\text{al}}$ 键的强度减少的程度比 $C_{\text{ar}}-C_{\text{al}}$ 键要大.

煤的液化过程与自由基向芳香环碳原子的氢转移过程(Radical Hydrogen Transfer, RTH)密切相关. Franz等^[42]详细研究了RTH和其他氢转移机理在热力学能量上的区别, 分别用从头计算法在UHF/MP2/6-31g^{*}水平上和半经验的MNDO-MP3, 计算了乙基-乙烯、甲基烯丙基-丁二烯、环己二烯基-苯以及包含其他芳香结构的体系, 过渡态用振动频率进行了验证. 计算结果表明, RHT能垒比氢原子吸收反应要高, 但只是C—H键断裂释放氢原子能垒的80%左右. 用RTH机理可以说明许多煤液化反应的规律. 聚乙烯(PE)和聚丙烯(PPE)与煤的共同液化反应有很大的区别, PPE-Coal体系的转化率要比PE-Coal体系高. 按照有机化学反应机理, 该共同液化体系的RHT可以用聚合物的碳正离子 PE^+ 和 PPE^+ 与甲苯和4-(1-萘甲基)联苯基苯作为反应模型. Ades等^[15,43]应用基于半经验计算方法的MOPAC程序和基于分子力学的TBMD(Tight Binding Molecular Dynamics)方法, 对上述反应模型进行了理论计算和构象优化. 计算发现, 在PE和PPE碳正离子的正电荷处位的C—C键比较容易断裂, 其断裂能BDE分别为2.10 eV和1.52 eV, 这说明在与煤的共液化条件下, PPE应该有较高的转化率; 从煤结构模型分子向 PE^+ 发生氢转移要比向 PPE^+ 容易得多, 且氢来自于甲苯的甲基或对位芳烃; 煤结构模型分子与聚合物的碳正离子 PE^+ 和 PPE^+ 之间的氢转移反应和加和反应是相互竞争的, 加和反应具有较低的能垒, 是优势反应; PPE^+ 与煤结构模型分子的加和产物生成的C—C键较弱, 在液化条件下比较容易发生逆反应, 因而在共同液化过程中PPE的转化率要比PE高. Sato等^[16,44]应用从头计算法, 以分子中氢原子的自由基反应前线电子密度 $fr(R)$ (Frontier Electron Density for Radical)和Mulliken原子轨道成键布居数AOBP(Atomic Orbital Bond Population)为反应指标, 并以氢原子的亲电反应和亲核反应前线电子密度 $fr(E)$ 和 $fr(N)$ 为辅助指标进行了计算, 分析了常见溶剂分子供氢能力对

煤液化反应的影响, 得出如下初步结论: 十氢化萘 > 9,10-二氢蒽 > 甲基四氢化萘 > 四氢化萘 > 1-甲基萘 > 芴 > 萘. Yokono 等^[45]在分子力学对几何构型优化的基础上, 用 INDO 方法计算了萘的氢化同系物 C—H 键断裂的键能, 得出这些同系物的脱氢顺序为: 1,4-二氢化萘 > 1,2-二氢化萘 > 1,2,3,4-四氢化萘 > 十氢化萘, 并为实验得到的动力学结果所证实.

煤中多环芳香化合物的氢转移反应也可以采用量子化学计算的方法进行理论研究. Koh 等^[46]使用量子化学半经验计算的方法对一些稠环芳香化合物及其加氢物生成热进行了计算. 所有的分子轨道计算使用 MOPAC 程序, 选用 AM1 方法. 通过计算发现, 作为煤的氢源的接受体, 接受氢的能力顺序为: 萘并萘 (丁省) > 蒽 > 芘. 这一顺序符合氢转移实验测定所得数据.

采用量子化学计算的方法还可以对煤的直接液化过程中的催化机理进行模拟. 为了阐明铁基直接液化催化剂的催化机理, Ades 等^[47]应用分子轨道的方法模拟了 FeS 和 Fe_{1-x}S_y 团簇表面结构, 研究了表面各类不同位点对甲苯和 1-甲基萘的吸附, 并应用 ASED-MO (Atom Superposition and Electron Delocalization Molecular Orbital) 方法计算了连接芳香族和脂肪族的 C_{ar}—C_{al} 键的裂解能. ASED-MO 方法是 Anderson^[48]在 EHMO 基础上作了两项重要修订后提出来的, 它比较适合于处理包含大量过渡金属的体系. 对吸附物质的 C_{ar}—C_{al} 键的裂解能的分析表明, 煤的直接液化过程中铁基催化剂的催化作用是由于存在一个吸附质向 FeS 和 Fe_{1-x}S_y 团簇表面的供电子的过程, 引起了键裂解能的降低, 从而使煤的液化过程得以进行.

2.4 气体分子与煤相互作用的研究

气体分子与煤表面的作用情况与煤的气化和燃烧等过程密切相关. 煤、焦或高碳材料都可以认为是由大小不等、堆积高度不同的石墨微晶或芳香层片组成, 它们在高温的作用下都有芳香核逐渐变大而向石墨转化的趋势^[49], 所以常常用石墨结构来模拟煤发生化学反应时的局部表面.

Bennett^[50]等用 C₁₈ 平面原子簇模型模拟石墨 (002) 面, 采用 EHMO 和 CNDO/2 研究了 H、C、O、N、F 等多种原子的吸附. 计算表明, 它们在石墨表面上的吸附位置是不相同的. Montoya 等^[51,52]用密度泛函量子化学计算方法研究了煤的

气化过程中 CO 脱附时表面羰基和氧复合体的变化, 研究了发生脱除反应的煤表面的不同结构 (椅型、Z 型和未梢型) 与 TPD 峰的对应关系, 还研究了 CO₂ 吸附时的碳氧复合体, 发现在 Z 型面上形成了醚和内酯基类型的碳氧复合体, 并且低温气化过程对内酯类型复合体的形成更为有利.

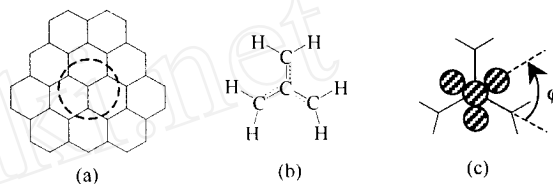


Fig. 5 (a) Model of surface (002) of graphite;

(b) model of coal surface;

(c) orientation of methane molecule on coal surface

甲烷与煤表面的作用是煤层气研究中的一个基础性问题. 陈昌国^[53]、孙培德^[54,55]等用从头计算法在 STO4-31G 水平上研究了甲烷在煤表面的吸附. 在计算中, 选取了图 5(a) 所示的石墨 (002) 面中虚线圆包括的局部芳香体系为计算模型, 并采用了原子簇计算中经常采用的方法添加了 6 个补偿氢原子以饱和碳原子的键, 如图 5(b) 所示. 给定甲烷分子与石墨 (002) 面的典型相对位置取向 (主要考虑甲烷分子呈正三角锥和倒三角锥吸附在煤表面的情况)、甲烷分子 C—H 键投影与煤芳香核 C—C 键之间的夹角 [见图 5(c)] 和甲烷的氢原子到煤表面的距离 R , 可以计算出整个吸附体系关于距离 R 的能量 $E(R)$, 最后由一系列的 $E(R)$ 可以得到吸附势能曲线 $U(R) = E(R) - E(\infty)$. 用 Morse 函数可以很好地拟合上述 $U(R)-R$ 势能曲线

$$U(R) = D_e [1 - e^{-(R_c - R)}]^2 - D_e \quad (3)$$

式中 D_e 为势能的最小值, R_c 为势能最小值对应的分子间距, 对于同种位置取向的甲烷分子是常数. 相应的 Morse 参数列于表 2. 计算表明, 甲烷分子在煤表面以正三角锥重叠式吸附为最稳定. 从其最大的相互作用势能的数值看, 吸附为典型的物理吸附, 甲烷分子在煤表面的吸附是各相异性的. 甲烷在煤表面的吸附势能曲线参数的计算结果与计算所采用的芳香簇模型的大小有关, 芳香簇体系越大, D_e 的绝对值越大. Lukovits^[56]用每层 133 个碳原子、共 4 层的芳香簇模型的计算结果为 $D_e = -11.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R_c = 0.354 \text{ nm}$; Phillips 等采用的模型芳香簇更大, 其计算结果为 $D_e = -13.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R_c = 0.328 \text{ nm}$. 还有研究工作作用分子动

力学和半经验量子化学计算联用的方法, 通过研究甲烷、氧与煤表面的作用讨论了煤在甲烷和空气中燃烧的过程, 计算得到了反应的热力学和动力学参数以及实现该过程的最佳温度^[57].

Table 2 Morse parameters of adsorption potential curve

| Adsorption parameter | Upright trigonal pyramid | | Reversed trigonal pyramid |
|--------------------------|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| | Eclipsed form ($\theta = 0^\circ$) | Cross form ($\theta = 60^\circ$) | ($\theta = 0^\circ, 60^\circ$) |
| $D_e/\text{kJ mol}^{-1}$ | - 2.65 | - 1.31 | - 1.95 |
| R_e/nm | 0.309 | 0.324 | 0.330 |
| ω/nm^{-1} | 20.1 | 20.1 | 16.5 |

Chen 等^[58]将 CNDO 半经验分子轨道方法计算用于石墨结构模型中连接有 $-\text{O}$ 和 $-\text{O}-\text{K}$ 的 Z 型表面和椅型表面. 石墨的主要活性点居于两类边界面上, Z 型面和椅型面 (图 6 中粗线所示), 图 6 中的结构 1、结构 3 和结构 2、结构 4 分别是非催化和碱金属氧化物催化下的反应中间体. 计算工作使用印第安纳大学量子化学程序交换中心提供的 QCPE NO. 584 完成. 图 6 所示模型是该程序所能处理的最大结构, 计算使用的键角采用固定值 (120°), 键长均采用几何优化后的数值, 面外氧原子 (即被吸附的氧) 取垂直于石墨结构芳香平面的方向. 对模型各位碳原子净电荷的计算表明, 氧原子连接到模型边界对于 Z 型面和椅型面来说都使得电子分布总量减少, 表现为正的净电荷; 但是在碱金属催化情况下, 钾原子连接到氧原子上形成 $\text{C}-\text{O}-\text{K}$ 基团时, 各位点电子分布增加, 表现为负的净电荷. 在 Z 型面上连接 $\text{C}-\text{O}-\text{K}$ 基团时, 这种电子密度的增加作用而使净电荷变负的现象表现得更为明显, 尤其是 Z 型面上连接着两个 $\text{C}-\text{O}-\text{K}$ 基团的桥碳原子 (图 6 结构 2 中箭头指示的碳原子), 净电荷达到了 - 0.468. 所以在气化过程中这一点将最容易与气化剂的氧原子结合. 模型中桥碳附近 $\text{C}-\text{C}$ 键键能的计算结果显示, 桥碳原子结合氧原子后各 $\text{C}-\text{C}$ 键键能均有大致相同程度的降低, 有利于气化反应的发生. 这说明钾原子的存在使得 Z 型面结构中桥碳上聚集了高密度的负电荷, 对气化反应表现出催化作用, 解释了钾的存在下气化反应活化能基本相同但反应速率加快的原因. 结构 1 中的桥碳原子没有高密度的负电荷, 因而气化反应速率要慢一些. 从计算结果可以推断, 气化剂氧原子化学吸附到 Z 型表面桥碳的数量和速率决定了气化反应的速率. 这一结论对研究

煤的气化有重要的意义. 椅型结构的计算结果与 Z 型结构有很大的不同, 结构 3 是各相关 $\text{C}-\text{C}$ 键键能最低的结构, $\text{C}-\text{O}-\text{K}$ 基团的引入反而使得它的化学键稳定了, 这将不利于气化. 这一讨论与已有的实验结果相吻合.

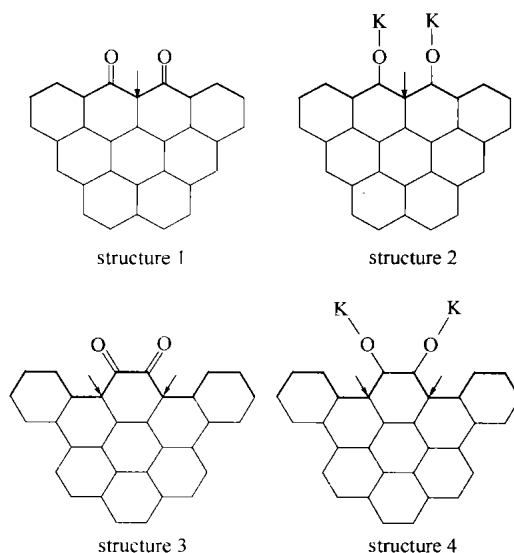


Fig. 6 Model substrates with zigzag face (structure 1, 2) and armchair face (structure 3, 4) on graphite

Chen 等^[59]还使用 MOPAC 程序进一步计算了 Z 型面模型中桥碳原子附近 $\text{C}-\text{C}$ 键的裂解能、键级和整个模型的净电荷, 计算结果显示不同的碱金属对气化反应的催化作用没有明显的差别, 反应的活化能数值非常接近, 平面内半醌型碳原子 $\text{C}_f(\text{O})$ 和平面外氧原子所连接的碳原子 $\text{C}(\text{O})$ 之间的 $\text{C}_f(\text{O})-\text{C}(\text{O})$ 键之断裂速率为气化反应的定速步骤. 运用几何优化的结果显示, 吸附氧原子位于石墨平面外、桥碳原子的上方 (图 7).

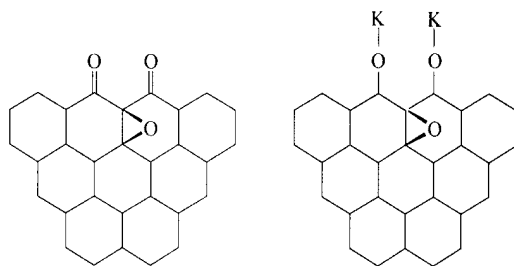


Fig. 7 Site of adsorbed oxygen atom

3 讨 论

量子化学在煤化学中的应用, 从研究密度、氢键力和范德华力等宏观性质, 到探索煤的结构和反

性之间的关系，可以说是一个比较大的进步。多年来人们构造煤在不同情况下的各种理论模型，并用量子化学的各种方法对其进行了理论上的计算，分别对煤的静态性质、煤的结构及其在裂解、液化、气化等过程中的反应性方面进行了研究，取得了一些研究结果。综合这些量子化学计算在煤结构与反应性方面的研究内容，发现这一研究领域有如下几个方面的特点。

第一，目前的量子化学计算方法作为一种研究手段已经能够满足煤结构与反应性研究的需要。

从量子化学计算理论的角度来讲，煤的模型分子只是在原子数量上比较大，在计算原理上与普通有机分子体系没有区别；从量子化学计算的能力来讲，主要依赖计算机的硬件和算法。目前仅利用 PC 机，就可以对 100 个原子的分子进行从头计算 (*ab initio*)，如果采用半经验计算，则可以处理数千个原子的大分子。按照目前计算科学的发展水平，对分子体系的量子化学计算从硬件上将得到越来越强有力的支持，使得在计算时不再考虑因计算量过大而不得不采用近似；从算法上也将日趋完善，将使得计算的通用性和简便性大大增强，使得在计算时不需过多考虑针对不同的计算体系而采用不同的计算方法或选择不同的参数体系。同时，新的量子化学计算方法也不断提出，使得通过量子化学计算能够得到的信息越来越丰富和完善^[60]。

第二，选择合理的煤结构模型是运用量子化学计算方法解决问题的关键。

应该看到，目前量子化学在煤结构中的应用仍然处于比较粗糙的阶段，有许多困难还是非常明显的^[61]。量子化学所直接处理的体系必须是确定的，有均一的分子结构；但是煤的分子结构却复杂多样并因其起源、年代和历史的不同而有很大的区别，而且煤的结构具有非均一性，要想准确获得全面反映煤这样一种高度复杂混合物的特性的结构是比较困难的。这就必须采用和接受平均分子结构的概念，而无法顾及这种方法带来的偏差；必须采用和接受更具主观性的理论模型化合物，而无法顾及它距离煤分子的真实情况更远；必须采用和接受针对煤的某一方面的特性而特别构造的煤结构模型，而无法顾及这一模型可能难以反映煤的其他一般特性^[62]。虽然量子化学处理本身是比较精确的，并且随着计算技术的进步其精度将更高，但在煤结构研究中提供给量子化学计算的原始模型的准确性和科

学性相对于量子化学本身来说，尚有很大的不足。

另一方面，量子化学可以很好地处理有限的分子，也可以比较方便地处理周期性的无限分子，但对于无定形的、非周期性物质有明显的困难^[63]；而煤的结构恰恰大都是高度无定形的，没有明显的周期性。可以说多种量子化学计算方法和计算机的硬件水平已经为煤的结构和反应性研究提供了较为完备的研究手段，大量有关煤反应性的实验性研究又积累了丰富的原始素材，如何合理地解决煤化学和量子化学之间的接口？应该给出一个非常通用的煤结构模型，还是应该针对不同煤阶和煤种并结合其将要经历的化学过程给出诸多具体的模型？想要像将量子化学计算方法成功地应用于药物科学、材料科学那样，上述这些问题是将该方法应用于煤结构与反应性研究领域必须解决的首要问题。

第三，目前量子化学计算对煤反应性的研究仅从化学键的断裂入手，键的形成尚未涉及。

从图 8 可以看出，煤的多种反应性的实质是煤中化学键的断裂，只是在不同的外部条件下表现出不同的反应形式，因而关于煤中化学键的断裂的量子化学计算显得十分重要，这对从分子水平上了解煤中化学键的断裂以及对于其涉及的研究有重要意义。从现有文献看，关于煤反应性的研究仅从化学键的断裂入手，而关于煤中化学键在反应过程中的形成尚未开展。事实上煤的反应在大多数情况下是化学键的断裂和形成共存，按化学键的重组来考虑能更全面地反映煤的反应性。例如在煤的热解过程中就同时存在着裂解和缩聚反应。对于煤中化学键在反应过程中的形成的研究的缺失，将会造成研究的片面性。在煤的物理变化为主的过程（如溶胀）中，化学键的重组很少发生，占主导地位的是煤结构中非键作用（如氢键）的改变。对这种过程的量子化学计算研究，目前也尚未系统地展开。

第四，煤的量子化学微观静态参量的研究尚待深化。

通过对煤模型分子的量子化学计算，可以得到许多微观参数如键长、键级、Mulliken 重叠布居数和原子布居数、分子轨道特征、化学键振动频率等，还可以得到模型分子的最低能量构型。从理论上来说可以通过量子化学计算输出的微观参量得到模型分子全部的静态物理性质和动态化学性质。但

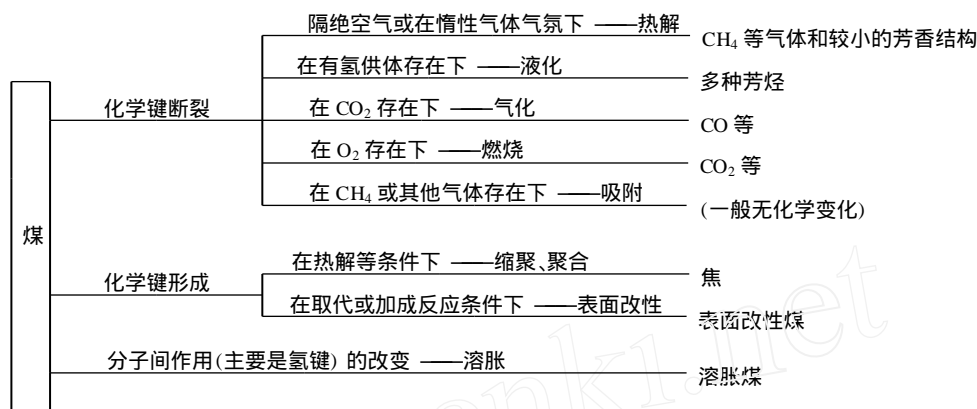


Fig. 8 Relationship between the change of chemical bonds in coal and coal reactivity

是由于目前煤的模型分子都是统计意义上的平均分子，而且还是针对某一特定的属性来构造的模型，所以不是所有的微观参量都对煤的物理属性或反应性的研究有意义，不加选择地罗列大量微观参数无助于问题的讨论。从模型的构造到微观参量的选择，再到宏观属性计算，其中存在相互对应的关系，而这种关系并没有在以往的研究中进行充分讨论，可以见到的文献大多是针对某个相对孤立的问题进行研究。给定一个模型分子的结构和反应条件后，量子化学计算方法本身可以得到该模型化合物的静态物理性质、反应方向和反应结果。但目前关于煤的量子化学计算研究还远没有达到这样的水平，静态物理性质只有个别的（如密度^[11]、紫外吸收^[27]等）可以粗略估算，反应方向只能通过假定反应产物并计算能量差来进行热力学变量的估算和预测。

References

- 1 Yang Pin (杨频), Gao Fei (高飞). Principle of Bioinorganic Chemistry (生物无机化学原理). Beijing: Science Press, 2002. 463—465
- 2 Wang Zhizhong (王志中), Li Xiangdong (李向东). Theory and Application of Semi-empirical Molecular Orbit Method (半经验分子轨道理论与实践). Beijing: Science Press, 1981. 4—14
- 3 Pople J A. Theory of Molecular Orbit Approximate Method (分子轨道近似方法理论). Jiang Yuansheng (江元生), trans. Beijing: Science Press, 1976. 64—74
- 4 Dewar M S J. The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry (有机化学分子轨道理论). Dai Shushan (戴树珊), Liu Youde (刘有德), trans. Beijing: Science Press, 1997. 114—124
- 5 Heilbronner E, Bock H. The HMO Model and Its Application. Vol. 1 (休克尔分子轨道模型及其应用, 第一卷). Wang Zongmu (王宗睦), Chen Yinyi (陈荫遗), trans. Beijing: Science Press, 1982. 104—110
- 6 Dewar M S J. The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry (有机化学分子轨道理论). Dai Shushan (戴树珊), Liu Youde (刘有德), trans. Beijing: Science Press, 1997. 549—552
- 7 Pan Yugang (潘毓刚), Li Junqing (李俊清), Zhu Jikang (祝继康), Li Du (李笃). Theory and Application of X Method (X方法的理论和应用). Beijing: Science Press, 1987. 36—56
- 8 Cheng Xin (程新), Chen Yaming (陈亚明). Preliminary Applications of Calculation Method of Quantum Chemistry in Field of Material Science. *Journal of Shandong Institute of Building Material* (山东建材学院学报), 1994, 8 (2): 1—4
- 9 Zhu Weiliang (朱维良), Jiang Hualiang (蒋华良), Chen Kaixian (陈凯先), Ji Ruyun (嵇汝运). Quantum Chemistry Calculation Methods of the Intermolecular Interactions. *Progress in Chemistry* (化学进展), 1999, 11 (3): 247—253
- 10 Takanohashi T, Nakamura K, Iino M. Computer Simulation of Methanol Swelling of Coal Molecules. *Energy & Fuels*, 1999, 13: 922—926
- 11 Takanohashi T, Kawashima H. Construction of a Model Structure for Upper Freeport Coal Using ¹³C NMR Chemical Shift Calculations. *Energy & Fuels*, 2002, 16: 379—387
- 12 Given P H. The Distribution of Hydrogen in Coals and Its Relation to Coal Structure. *Fuel*, 1960, 39: 147—153
- 13 Solomon P R. Coal Structure and Thermal Decomposition. *ACS Symposium Series*, 1981, 169: 61—71
- 14 Shinn J H. From Coal to Single-stage and Two-stage Products: a Reactive Model of Coal Structure. *Fuel*, 1984, 63: 1187—1196
- 15 Ades H F, Subbaswamy K R. Theoretical Modeling of Coliquifaction Reactions of Coal and Polymers. *Fuel Processing Technology*, 1996, 49: 207—218
- 16 Sato Y, Inaba A, Uemasu I, Kushiya S. Molecular Orbital Study of the Effect of Hydrogen Donating Solvent on the Coal Liquefaction. *ICCS*, 1985, Vol. : 730—733
- 17 Carlson G A. Computer Simulation of the Molecular Structure of Bituminous Coal. *Energy & Fuels*, 1992, 6: 771—778
- 18 Guo Mengxiong (郭梦熊), Huo Weidong (霍卫东), An Zheng (安征), Xiao Zejun (肖泽俊), Wang Qianfeng (汪潜峰), Dai Zheng (戴政), Cui Yubao (崔玉宝), Zhang Xuejun (张学军). Floatation Theory and Practice of Different Volatile Coal. *Coal Science and Technology* (煤炭科学技术), 1999, 27 (1): 46—

- 48
- 19 Shao Xuxin (邵续新), Ren Shouzheng (任守政), Li Jun (李军), Zhang Jinhong (张锦宏). Desulfurization of Fine Coal by Flotation Method. *Journal of China Coal Society* (煤炭学报), 1997, 22 (2): 182—186
- 20 Hou XJ, Yang J L, Gu Y D, Li Y W, Li B Q. Theoretical Study on the Reactivity of Coal Structure, *ICCS*, 1999, Vol. : 295—298
- 21 Hou Xinjuan (侯新娟), Yang Jianli (杨建丽), Li Yongwang (李永旺). Ab Initio Study of Coal Structure. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 1999, 27 (Suppl.): 142—148
- 22 Zhang Jinglai (张景来). Quantum Chemistry Study on Effect Mechanism of Polymer on Coal Surface. *Journal of University of Science and Technology Beijing* (北京科技大学学报), 2001, 23 (1): 6—8
- 23 Li Fan (李凡), Zhang Yongfa (张永发), Xie Kechang (谢克昌). Study on Small Molecular Phase in Macromolecules of Pingsuo Bituminous Coal. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 1993, 21 (3): 293—297
- 24 Li F, Zhang Y F, Xie K C. Characterization of the Macromolecular Structure of Pingsuo Coal Macerals Using¹³CNMR, XPS, FTIR and XRD. *Fuel Sci. and Tech. Int 'l*, 1993, 11 (8): 1113—1131
- 25 Li F, Xie K C, Zhang Y F. Structure Studies of Pingsuo Coal Extracts Using ¹H and ¹³CNMR Spectroscopy. *Fuel Sci. and Tech. Int 'l*, 1994, 12 (9): 1150—1168
- 26 Wang B J, Wu Z M, Li F, Xie K C. The Study on the Electronic Structures and Molecular Models of Coal Macerals. *ICCS*, 1999, Vol. : 271—274
- 27 Chen Changguo (陈昌国). Study on Electron Spectra of Fused Ring Structure of Coal Molecule Using Quantum Chemical DV-X Method. *Journal of Chongqing Teaching College* (重庆师专学报), 1999, 18 (2): 5—8
- 28 Marzec A. Intermolecular Interactions of Aromatic Hydrocarbons in Carbonaceous Materials. *Carbon*, 2000, 38 (13): 1863—1871
- 29 Barckholtz C, Barckholtz T A, Hadad C M. C—H and N—H Bond Dissociation Energies of Small Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121 (3): 491—500
- 30 Cody G D, Saghi-Szabo G. Calculation of the C-13 NMR Chemical Shift of Ether Linkages in Lignin Derived Geopolymers: Constraints on The Preservation of Lignin Primary Structure with Diagenesis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999, 63 (2): 193—205
- 31 Deng Weiqiao (邓伟乔), Han Keli (韩可利), Huang Jianhua (黄建华), He Guozhong (何国钟). The Pyrolysis of Benzene at High Temperature. *Chinese Journal of Chemical Physics* (化学物理学报), 1998, 11 (4): 339—347
- 32 Wang Hui (王惠), Zhai Gaozhong (翟高红), Ran Xinquan (冉新权), Shi Qizhen (史启桢), Wen Zhenyi (文振翼), Luo Ruiying (罗瑞盈), Yang Yanqing (杨延清). Theoretical Research of the Pyrolysis Mechanism of the Carbon matrix Precursor Used for Carbon Material. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2000, 16 (6): 880—887
- 33 Wang Hui (王惠), Zhai Gaozhong (翟高红), Ran Xinquan (冉新权), Shi Qizhen (史启桢), Wen Zhenyi (文振翼), Luo Ruiying (罗瑞盈), Yang Yanqing (杨延清). Quantum Chemistry Research of Pyrolysis Mechanism of Carbon Matrix Precursor. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2001, 16 (2): 230—236
- 34 Wang Hui (王惠), Yang Haifeng (杨海峰), Zhai Gaozhong (翟高红), Wen Zhenyi (文振翼), Shi Qizhen (史启桢), Luo Ruiying (罗瑞盈), Ran Xinquan (冉新权), Yang Yanqing (杨延清). DFT Kinetic Study of the Pyrolysis Mechanism of Toluene Used for Carbon Matrix. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2001, 59 (1): 17—21
- 35 Qiao Zhanping (乔占平), Wang Hui (王惠), Zhao Liwen (赵立文), Ran Xinquan (冉新权). Theoretical Study on Pyrolysis Mechanism of Toluene. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2002, 30 (1): 49—53
- 36 Wang Hui (王惠), Luo Ruiying (罗瑞盈), Yang Yanqing (杨延清), Zhai Gaozhong (翟高红), Ran Xinquan (冉新权), Wen Zhenyi (文振翼). A Theoretical Study on Pyrolysis Mechanism of a Series of Compounds 2, 4-Dimethyl-halogenbenzene. *Journal of Northwest University, Natural Science Edition* (西北大学学报, 自然科学版), 2001, 31 (1): 33—36
- 37 Zhai Gaozhong (翟高红), Wanghui (王惠), Yang Haifeng (杨海峰), Ran Xinquan (冉新权), Wang Yubin (王育彬), Wen Zhenyi (文振翼). Pyrolysis Mechanism of Cyclohexane. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, 17 (4): 348—355
- 38 Wang Hui (王惠), Zhai Gaozhong (翟高红), Yang Haifeng (杨海峰), Wen Zhenyi (文振翼), Shi Qizhen (史启桢), Ran Xinquan (冉新权), Luo Ruiying (罗瑞盈), Yang Yanqing (杨延清). Study on Thermodynamics and Kinetics about Pyrolysis Mechanism of Carbon Matrix Precursor CH₃ArCH₂NH₂. *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报), 2001, 22 (5): 800—804
- 39 Hong Sanguo (洪三国), Fu Xiaoyuan (傅孝愿). Quantum Chemical Study of Thermolysis of *t*-Butylether. *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报), 1994, 15 (9): 1381—1384
- 40 Iino M, Takanohashi T, Ohsuga H, Toda K. Extraction of Coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone Mixed Solvent at Room Temperature. *Fuel*, 1988, 67: 1639—1647
- 41 Kamo T, Bi J C, Yamaguchi H, Sato Y. Theoretical and Experimental Study of Influence of Non-Covalent Bond in Thermal Decomposition of Coal Model Compounds. *ICCS*, 1999, : 279—282
- 42 Franz J A, Ferris K F, Camaioni D M, Autrey S T. Are Strong Bonds Cleaved During Coal Liquefaction via Radical Hydrogen Transfer? An Ab Initio Theoretical Study of Thermoneutral Radical Hydrogen Transfer. *Energy & Fuels*, 1994, 8: 1016—1019
- 43 Ades H F, Subbaswamy K R. Theoretical Modeling of Coliquefaction Reactions of Coal and Polymers. *Prepr. Pap. Am.*

- Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 1996, 41 (3): 1027—1031
- 44 Sato Y, Inaba A, Uemasu I, Kushiyama S. Fundamental Study of the Effect of Hydrogen Donor Solvent on Coal Liquefaction. *Fuel Processing Technology*, 1986, 14: 67—78
- 45 Yokono T, Obara T, Sanada Y. Chemical Structure and Kinetic Properties of Hydroaromatic Compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1982: 979—982
- 46 Kidena K, Murata S, Nomura M. Study on the Chemical Structural Change during Carbonization Process. *Energy & Fuels*, 1996, 10: 672—678
- 47 Ades H F, Companion A L, Subbaswamy K R. Molecular Orbital Calculations for Iron Catalysts. *Energy & Fuels*, 1994, 8: 71—76
- 48 Anderson A B. Derivation of and Comments on Bonaccorsi-Scrocco-Tomasi Potentials for Electrophilic Additions. *J. Chem. Phys.*, 1974, 60: 2477—2479
- 49 Wang Zenghui (王曾辉), Gao Jinsheng (高晋生). Carbon Materials (碳素材料). Shanghai: Press of East China Institute of Chemical Technology, 1991. 31
- 50 Bennett A J, Mccarroll B, Messmer R P. Molecular Orbital Approach to Chemisorption: π -Atomic H, C, N, O and F on Graphite. *Phys. Rev.*, 1971, B3 (3): 397—404
- 51 Montoya A, Truong T, Mondragon F, Truong T N. CO Desorption from Carbonyl Surfaces Species in the Gasification of Coal. *Prepr. Symp.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 2001, 46 (1), 215—216
- 52 Montoya A, Mondragon F, Truong T N. CO₂ Adsorption on Carbonaceous Surfaces: A Combined Molecular Modeling and Experimental Study. *Prepr. Symp.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 2001, 46 (1): 217—219
- 53 Chen Changguo (陈昌国), Wei Xiwen (魏锡文), Xian Xuefu (鲜学福). Ab Initio Study on the Intereaction Between CH₄ and the Coal Surface. *Journal of Chongqing University, Natural Science Edition (重庆大学学报, 自然科学版)*, 2000, 23 (3): 77—79
- 54 Sun Peide (孙培德). Study on the Mechanism of Interaction for Coal and Methane Gas. *Coal (煤)*, 2000, 9 (1): 18—21
- 55 Sun P D. Study on the Mechanism of Interaction for Coal and Methane Gas. *J. Coal. Science & Engineering*, 2001, 7 (1): 58—63
- 56 Lukovits I. Harmonic Force Field Between the (001) Surface of Graphite and Adsorbed Methane. *Vib Spectros*, 1990, 1: 135—142
- 57 Stefanik Y V, Kopilets V I, Biletskaya G A. Computer Simulation of the Process of Coal and Methane Interaction with Air. *Geol. Geokhim. Goryuch. Kopaln*, 2001, (1): 86—91
- 58 Chen S G, Yang R T. The Active Surface Species in Alkali-Catalyzed Carbon Gasification: Phenolate (C—O—M) Groups vs Clusters (Particles). *Journal of Catalysis*, 1993, 141: 102—113
- 59 Chen S G, Yang R T. Unified Mechanism of Alkali and Alkaline Earth Catalyzed Gasification Reactions of Carbon by CO₂ and H₂O. *Energy & Fuels*, 1997, 11: 421—427
- 60 Sheng Liusi (盛六四), Qiu Wenyuan (邱文元), Du Qishi (杜奇石). New Progress of Quantum Chemistry—Introduction of Computational Microscope. *Chemistry (化学通报)*, 1996, (7): 18—19
- 61 Xie Kechang (谢克昌). Coal Structure and Its Reactivity (煤的结构与反应性). Beijing: Science Press, 2002. 181—184
- 62 Xie Kechang (谢克昌). Coal Structure and Its Reactivity (煤的结构与反应性). Beijing: Science Press, 2002. 85—86
- 63 Frisch A, Frisch M J. Gaussian 98 User's Reference. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1999. 11—15
- 64 Hu Wenxiang (胡文祥), Chen Yongjian (陈永健), Yun Liuhong (恽榴红). Computer Software Commonly Used in QSAR and Drug Design. *Bulletin of Academy of Military Medical Sciences (军事医学科学院院刊)*, 1995, 19 (2): 136—143