

# CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在煤表面的竞争吸附机理

姜海洋

(山西工程技术学院 材料科学与工程系, 山西 阳泉 045000)

**摘要:** 采用密度泛函理论(DFT)M062X 方法分析惰性气体 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在煤表面的吸附机理, 以煤分子中各原子的 Millikan 电荷分布为依据判定煤分子表面的吸附空位, 在各吸附空位上建立煤表面对 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 3 种单组分气体的吸附模型. 通过分析对比各吸附模型的键长、键角、吸附距离和吸附能等微观参数, 得到 3 种气体的单分子在煤表面吸附时的亲和顺序为 CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> > N<sub>2</sub>, 并揭示 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在煤表面吸附的微观状态.

**关键词:** 吸附机理; 密度泛函理论; 吸附空位; Millikan 电荷分布; 微观状态

**中图分类号:** O64 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2025)03-0943-11

## Mechanism of Competitive Adsorption of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on Coal Surface

JIANG Haiyang

(Department of Materials Science and Engineering, Shanxi Institute of Technology,  
Yangquan 045000, Shanxi Province, China)

**Abstract:** The adsorption mechanism of inert gases CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on coal surface was analyzed by using density functional theory (DFT) M062X method. According to the Millikan charge distribution of each atom in the coal molecules, adsorption vacancies on the surface of coal molecules were determined. The adsorption models of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> as single component gases on the coal surface were established on each adsorption vacancy. By analyzing and comparing the microscopic parameters such as bond length, bond angle, adsorption distance and adsorption energy of each adsorption model, the author obtains that the affinity order of the three kinds of gas adsorbed on coal surface is CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> > N<sub>2</sub>, and reveals the microscopic states of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption on coal surface.

**Keywords:** adsorption mechanism; density functional theory; adsorption vacancy; Millikan charge distribution; microscopic state

我国煤矿绝大多数为高瓦斯矿, 通常含有 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 等矿井气体, 它们主要以吸附状态储集于煤层中. 矿井中煤的结构非常复杂, 煤是一种由多种官能团和共轭芳香环构成的有机“相似化合物”聚合而成. “相似化合物”是煤的基本单元结构, 为便于理解煤的内部成分及相互关系, 一般使用“煤分子”的概念描述其基本结构<sup>[1]</sup>. 由于煤表面有很多带负电性的孔隙结构, 且比表面积较大, 因此可吸附多种矿井气体<sup>[2]</sup>, 对孔隙结构以及煤表面自由力场分析是研究煤表面吸附的关键<sup>[3]</sup>.

近年来, 惰性气体 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在矿井有限空间内对瓦斯爆炸的有效抑制作用已得到证实<sup>[4-7]</sup>. 该领域的研究以实验验证为主, 同时结合分子动力学模拟方法研究多元混合气体爆炸的极限问题<sup>[8-13]</sup>. 目前, 关于煤体吸附矿井气体的实验和理论研究结果较多<sup>[14-19]</sup>, 但采用高斯软件、从煤表面吸附力场

收稿日期: 2024-05-06.

作者简介: 姜海洋(1985—), 女, 汉族, 博士, 副教授, 从事瓦斯燃爆机理的研究, E-mail: jianghaiyang999@163.com.

基金项目: 中国博士后科学基金(批准号: 2016M591451)、山西省高等学校科技创新项目(批准号: 2024L395)和山西工程技术学院博士科研启动项目(批准号: 2024QD-18).

的角度对惰性气体  $N_2$  和  $CO_2$  在煤表面的吸附状态以及惰性气体和瓦斯在煤表面竞争吸附的微观机理研究较少. 本文基于量子化学的分子模拟技术, 在分子水平上研究惰性气体和甲烷在煤表面吸附的竞争关系, 并分析  $CH_4$ ,  $N_2$  和  $CO_2$  3 种气体在煤表面吸附时的亲和顺序为  $CO_2 > CH_4 > N_2$  的原因.

## 1 实验

### 1.1 计算方法

采用密度泛函理论(DFT)计算方法, 用 M062X/6-31+G(2df,2p) 基组对煤分子分别吸附  $CH_4$ ,  $N_2$  和  $CO_2$  分子的吸附结构、Millikan 电荷分布、吸附距离和吸附能进行计算分析. 对所有引用能量均在 M062X/6-31+G(2df,2p) 水平下进行零点能(ZPE)校正. 所有计算均由量子化学 Gaussian 09 软件程序包<sup>[20]</sup>完成. 吸附能计算公式为

$$E_{ads} = E_{gas/M} - (E_M + E_{gas}),$$

其中  $E_M$  为煤分子能量,  $E_{gas}$  为气体分子能量,  $E_{gas/M}$  为吸附气体后体系的整体能量,  $E_{ads}$  为煤表面吸附气体后平衡时的吸附能. 用 Multiwfn 3.8 和 VMD v 1.9.3 分子可视化软件<sup>[21-23]</sup> 分析分子的相互作用(IRD).

### 1.2 煤分子模型及电荷分布

为方便研究, 参考文献[19,24], 根据煤分子的基本结构和性质构建煤分子的立体结构模型, 结果如图 1 所示, 其中红色小球表示原子带负电荷, 绿色小球表示原子带正电荷. 由图 1 可见, 由稠环芳香烃构成的煤分子骨架上伸出一条含氨基甲基的侧链和一条含烷基的侧链. 采用 DFT 计算方法优化煤分子平衡结构模型, 计算得到煤分子平衡结构中各原子的 Millikan 电荷分布, 结果列于表 1. 由表 1 可见, 煤分子总的 Millikan 电荷量为 0, 由于各原子之间以共价键相连, 共价键的参数如键长、键角、二面角和键的强度等均不相同, 煤分子中各原子的 Millikan 电荷分布受煤分子结构和键强度的影响, 整个煤分子骨架模型各原子的 Millikan 电荷量各不相同.

表 1 煤分子结构中各原子的 Millikan 电荷分布

Table 1 Millikan charge distribution of each atom in structure of coal molecules

原子 编号	Millikan 电荷量/e	原子 编号	Millikan 电荷量/e	原子 编号	Millikan 电荷量/e	原子 编号	Millikan 电荷量/e
1C	-0.288	9H	0.141	17C	-0.448	25H	0.148
2C	-0.156	10C	-0.175	18H	0.152	26H	0.154
3C	0.296	11C	-0.218	19H	0.115	27N	-0.445
4C	0.238	12H	0.133	20C	-0.152	28H	0.213
5C	-0.183	13C	-0.218	21H	0.144	29H	0.212
6C	0.091	14C	-0.057	22H	0.132		
7H	0.132	15H	0.140	23C	-0.545		
8H	0.163	16H	0.140	24H	0.145		

由于煤分子中相邻或相近的原子 Millikan 电荷量和电性均不相同, 使煤表面的任何吸附点受力不平衡而产生自由力场, 进而形成表面势能, 因此煤表面利用这种自由力场吸引周围的气体或液体, 且自由力场越强越容易产生吸附空位, 从而增强吸附作用. 图 2 为煤分子结构的静电势能面, 其中红色

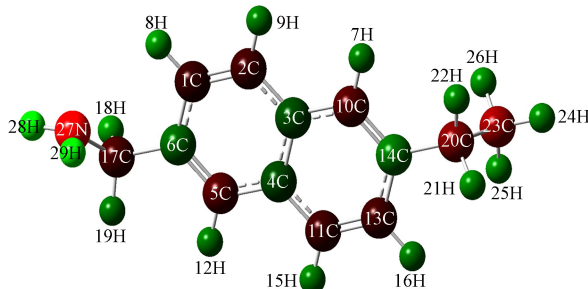


图 1 煤分子的骨架模型

Fig. 1 Framework model of coal molecules

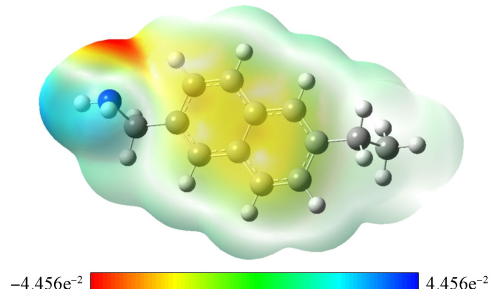


图 2 煤分子的静电势能面

Fig. 2 Electrostatic potential energy surface of coal molecules

和黄色区域为静电力场较强的区域, 这些区域的吸附作用比蓝色和绿色区域更强。

原子中煤侧链的 27N, 17C, 20C 和 23C 带负电荷, 苯环上 1C, 2C, 5C, 10C, 11C, 13C 和 14C 带负电荷, 其他原子均带正电荷. 正负电荷间的不平衡差值产生自由力场, 使煤分子表面形成吸附空位, 由于吸附空位主要位于两个苯环和带负电荷的原子周围, 因此通过计算可推测出煤分子主要的吸附空位, 结果如图 3 所示。

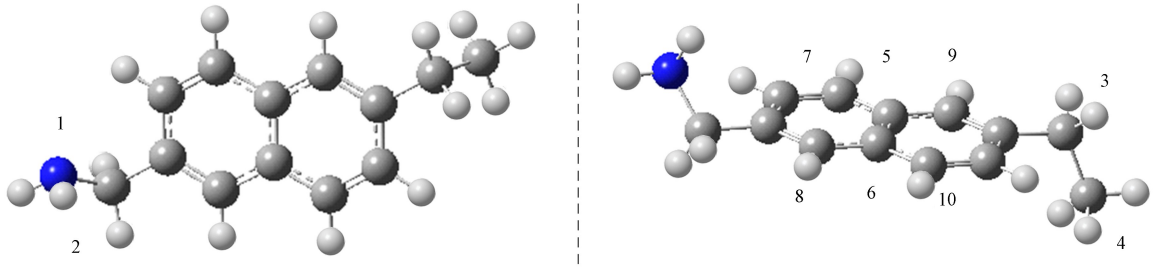


图 3 煤分子的 10 个吸附空位区域

Fig. 3 Ten adsorption vacancy regions of coal molecules

## 2 结果与讨论

由煤结构和吸附后的优化结果可知, 煤分子有多个吸附空位, 气体分子在煤表面每个吸附空位均可能存在多个吸附平衡态, 为更直观地说明问题, 仅讨论每个吸附空位上吸附平衡状态能量最低和吸附能最大时对应的最稳定吸附平衡态. 本文选取的任何一个吸附态都是在每个吸附空位上通过扫描煤-气体的不同初始吸附距离找到对应的吸附模型, 经结构优化后选取其中吸附能最大和吸附体系能量最低的吸附态, 此时该吸附态对应的吸附位置称为吸附位点。

### 2.1 煤分子中各吸附位点对 CH<sub>4</sub> 单组分气体的吸附

游离态 CH<sub>4</sub> 分子模型呈正四面体结构, 是偶极距为 0 的非极性分子, 其 C—H 键长均为 0.108 9 nm. 煤分子对 CH<sub>4</sub> 分子的多种吸附态平衡构型如图 4 所示. 由图 4 可见, CH<sub>4</sub> 分子占据了煤分子上的 10 个吸附位点, 形成 10 个稳定的平衡吸附态, 吸附后 CH<sub>4</sub> 分子的 C—H 键长和 Millikan 电荷分布列于表 2. 由表 2 可见: 吸附后 CH<sub>4</sub> 分子和煤分子的形变很小, 表明在吸附过程中未形成化学键、氢键以及确定的能级结构; CH<sub>4</sub> 分子吸附前后的 Millikan 电荷差值仅为 0.015~0.038 e, 且 H 原子的 Millikan 电量不相等, 表明 CH<sub>4</sub> 分子在煤表面的吸附力场作用下发生了微弱极化而变为极性分子。

表 2 CH<sub>4</sub> 分子吸附态键长和 Millikan 电荷分布

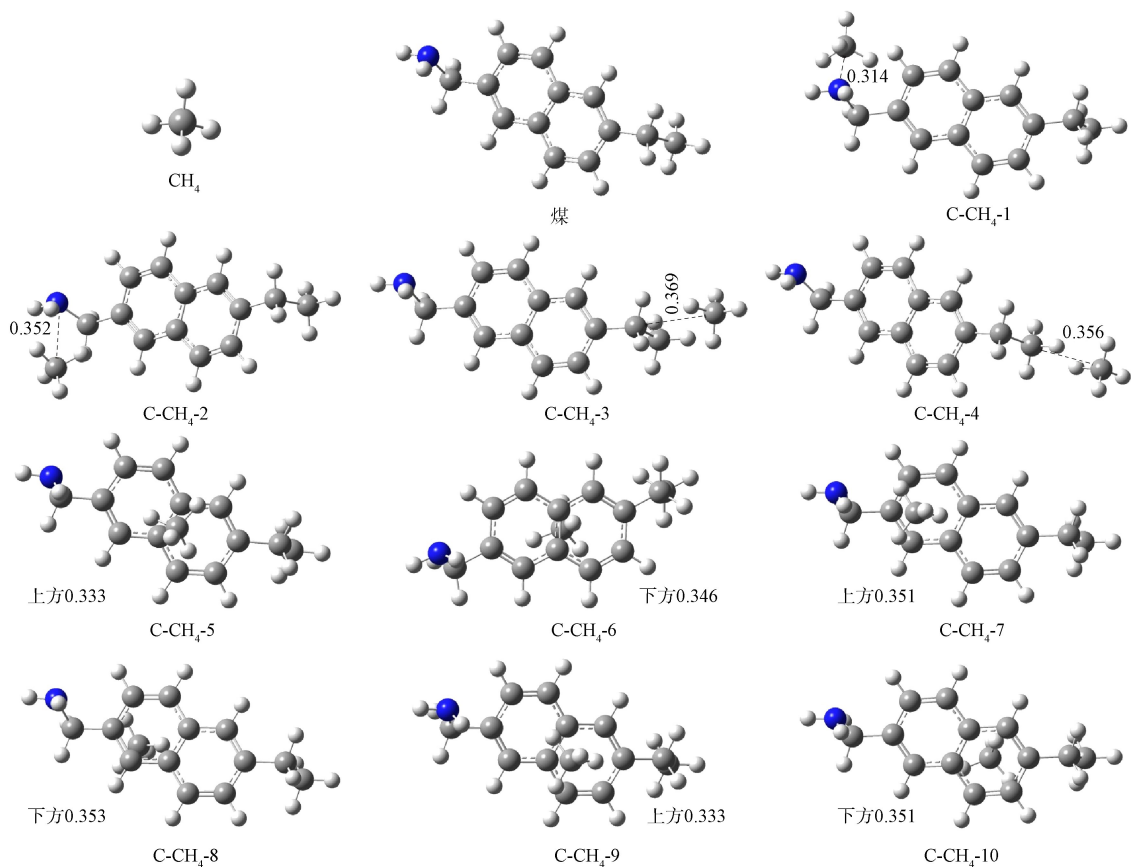
Table 2 Bond lengths and Millikan charge distribution of CH<sub>4</sub> molecules in adsorption state

吸附位点	CH <sub>4</sub> 吸附态键长/nm	CH <sub>4</sub> 吸附态 Millikan 电荷量/e
游离 CH <sub>4</sub>	$R(C_1-H_1): 0.1089; R(C_1-H_2): 0.1089;$ $R(C_1-H_3): 0.1089; R(C_1-H_4): 0.1089$	$E(C_1): -0.604; E(H_1): 0.151; E(H_2): 0.151;$ $E(H_3): 0.151; E(H_4): 0.151$
C-CH <sub>4</sub> -1	$R(C_1-H_1): 0.1090; R(C_1-H_2): 0.1091;$ $R(C_1-H_3): 0.1091; R(C_1-H_4): 0.1090$	$E(C_1): -0.599; E(H_1): 0.164; E(H_2): 0.154;$ $E(H_3): 0.169; E(H_4): 0.150$
C-CH <sub>4</sub> -2	$R(C_1-H_1): 0.1089; R(C_1-H_2): 0.1090;$ $R(C_1-H_3): 0.1091; R(C_1-H_4): 0.1090$	$E(C_1): -0.606; E(H_1): 0.151; E(H_2): 0.160;$ $E(H_3): 0.162; E(H_4): 0.156$
C-CH <sub>4</sub> -3	$R(C_1-H_1): 0.1090; R(C_1-H_2): 0.1089;$ $R(C_1-H_3): 0.1090; R(C_1-H_4): 0.1089$	$E(C_1): -0.588; E(H_1): 0.154; E(H_2): 0.153;$ $E(H_3): 0.157; E(H_4): 0.159$
C-CH <sub>4</sub> -4	$R(C_1-H_1): 0.1089; R(C_1-H_2): 0.1089;$ $R(C_1-H_3): 0.1089; R(C_1-H_4): 0.1089$	$E(C_1): -0.595; E(H_1): 0.151; E(H_2): 0.158;$ $E(H_3): 0.155; E(H_4): 0.151$
C-CH <sub>4</sub> -5	$R(C_1-H_1): 0.1090; R(C_1-H_2): 0.1090;$ $R(C_1-H_3): 0.1090; R(C_1-H_4): 0.1091$	$E(C_1): -0.561; E(H_1): 0.157; E(H_2): 0.152;$ $E(H_3): 0.142; E(H_4): 0.148$
C-CH <sub>4</sub> -6	$R(C_1-H_1): 0.1091; R(C_1-H_2): 0.1090;$ $R(C_1-H_3): 0.1090; R(C_1-H_4): 0.1089$	$E(C_1): -0.531; E(H_1): 0.136; E(H_2): 0.139;$ $E(H_3): 0.152; E(H_4): 0.119$
C-CH <sub>4</sub> -7	$R(C_1-H_1): 0.1091; R(C_1-H_2): 0.1090;$	$E(C_1): -0.581; E(H_1): 0.149; E(H_2): 0.141;$

续表 2

Continued to table 2

吸附位点	CH <sub>4</sub> 吸附态键长/nm	CH <sub>4</sub> 吸附态 Millikan 电荷量/e
	$R(C_1-H_3): 0.109\ 0; R(C_1-H_4): 0.109\ 0$	$E(H_3): 0.164; E(H_4): 0.155$
C-CH <sub>4</sub> -8	$R(C_1-H_1): 0.109\ 0; R(C_1-H_2): 0.108\ 9;$ $R(C_1-H_3): 0.108\ 9; R(C_1-H_4): 0.109\ 0$	$E(C_1): -0.577; E(H_1): 0.147; E(H_2): 0.147;$ $E(H_3): 0.159; E(H_4): 0.151$
C-CH <sub>4</sub> -9	$R(C_1-H_1): 0.109\ 0; R(C_1-H_2): 0.109\ 1;$ $R(C_1-H_3): 0.109\ 1; R(C_1-H_4): 0.109\ 0$	$E(C_1): -0.565; E(H_1): 0.144; E(H_2): 0.149;$ $E(H_3): 0.158; E(H_4): 0.151$
C-CH <sub>4</sub> -10	$R(C_1-H_1): 0.109\ 0; R(C_1-H_2): 0.109\ 0;$ $R(C_1-H_3): 0.109\ 0; R(C_1-H_4): 0.109\ 0$	$E(C_1): -0.566; E(H_1): 0.154; E(H_2): 0.146;$ $E(H_3): 0.147; E(H_4): 0.152$

图 4 煤分子对 CH<sub>4</sub> 分子的多吸附态平衡构型Fig. 4 Equilibrium configurations of various adsorption states of CH<sub>4</sub> molecules by coal molecules

将煤吸附 CH<sub>4</sub> 分子的平衡吸附态构型进行优化, 其吸附距离和吸附能 ( $E_{\text{ads}}$ ) 列于表 3. 由表 3 可见, CH<sub>4</sub> 分子和煤分子的吸附距离为 0.3~0.4 nm, 吸附能的绝对值均小于 7 kJ/mol, 小于物理吸附的界定值 20 kJ/mol, 其吸附距离和吸附能的数值表明, CH<sub>4</sub> 分子和煤分子间的作用力均属于范德华力. 由于煤分子为极性分子, CH<sub>4</sub> 分子被极化为极性分子, 因此力场中起主要作用的是色散力、诱导力和取向力. 因此, 在煤吸附 CH<sub>4</sub> 分子过程中, CH<sub>4</sub> 分子和煤分子的形变均很小, 并以范德华力为主, 不存在化学键和氢键等分子间力, 表明 CH<sub>4</sub> 分子在煤表面的吸附属于物理吸附.

由图 4 可见, 煤表面不同吸附位点对应不同的吸附平衡态结构为: C-CH<sub>4</sub>-1 和 C-CH<sub>4</sub>-2 构型是 CH<sub>4</sub> 分子吸附在煤侧链氨基官能团上方和下方区域的稳定吸附态, 其吸附能分别为 -3.11, -4.82 kJ/mol; C-CH<sub>4</sub>-3 和 C-CH<sub>4</sub>-4 构型是 CH<sub>4</sub> 分子吸附在煤侧链乙基官能团的上方和下方区域的平衡吸附态, 其吸附能分别为 -2.69, -2.20 kJ/mol, 由图 2 可见, 该区域的电子云密度最低, 因此吸附能最小, 吸附作用最弱; C-CH<sub>4</sub>-5 和 C-CH<sub>4</sub>-6 构型是 CH<sub>4</sub> 分子平行于两苯环交界 3C—4C 键的上方和下方区域的平衡吸附态, 其吸附能分别为 -6.53, -6.66 kJ/mol; C-CH<sub>4</sub>-7 和 C-CH<sub>4</sub>-8 构型是 CH<sub>4</sub>

分子平行于煤左侧苯环平面上方和下方区域的平衡吸附态,其吸附能分别为 $-6.71, -5.35$  kJ/mol; C-CH<sub>4</sub>-9 和 C-CH<sub>4</sub>-10 构型是 CH<sub>4</sub> 分子平行于煤右侧苯环平面上方和下方区域的平衡吸附态,其吸附能分别为 $-6.21, -6.69$  kJ/mol. 由表 3 可见,在芳香环环境中的 6 个构型 C-CH<sub>4</sub>-5, C-CH<sub>4</sub>-6, C-CH<sub>4</sub>-7, C-CH<sub>4</sub>-8, C-CH<sub>4</sub>-9, C-CH<sub>4</sub>-10 的吸附能较大,结合煤分子的静电势能面,由于煤分子中心芳香环位于呈深黄色和淡红色的富电子区域,而 CH<sub>4</sub> 气体分子主要由 C 和 H 构成寡电子区域,因此煤分子和 CH<sub>4</sub> 分子产生了微弱的静电引力.

表 3 CH<sub>4</sub> 分子的吸附距离和吸附能Table 3 Adsorption distance and adsorption energy of CH<sub>4</sub> molecules

吸附位点	吸附距离/nm	$E_{\text{CH}_4/\text{M} + \text{ZPE}}/\text{a. u.}$	$E_{\text{ads}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C-CH <sub>4</sub> -1	0.314	-599.192 02	-3.11
C-CH <sub>4</sub> -2	0.352	-599.192 67	-4.82
C-CH <sub>4</sub> -3	0.369	-599.191 86	-2.69
C-CH <sub>4</sub> -4	0.356	-599.191 67	-2.20
C-CH <sub>4</sub> -5	0.333	-599.193 32	-6.53
C-CH <sub>4</sub> -6	0.346	-599.193 37	-6.66
C-CH <sub>4</sub> -7	0.351	-599.193 39	-6.71
C-CH <sub>4</sub> -8	0.353	-599.192 87	-5.35
C-CH <sub>4</sub> -9	0.333	-599.193 20	-6.21
C-CH <sub>4</sub> -10	0.351	-599.193 38	-6.69

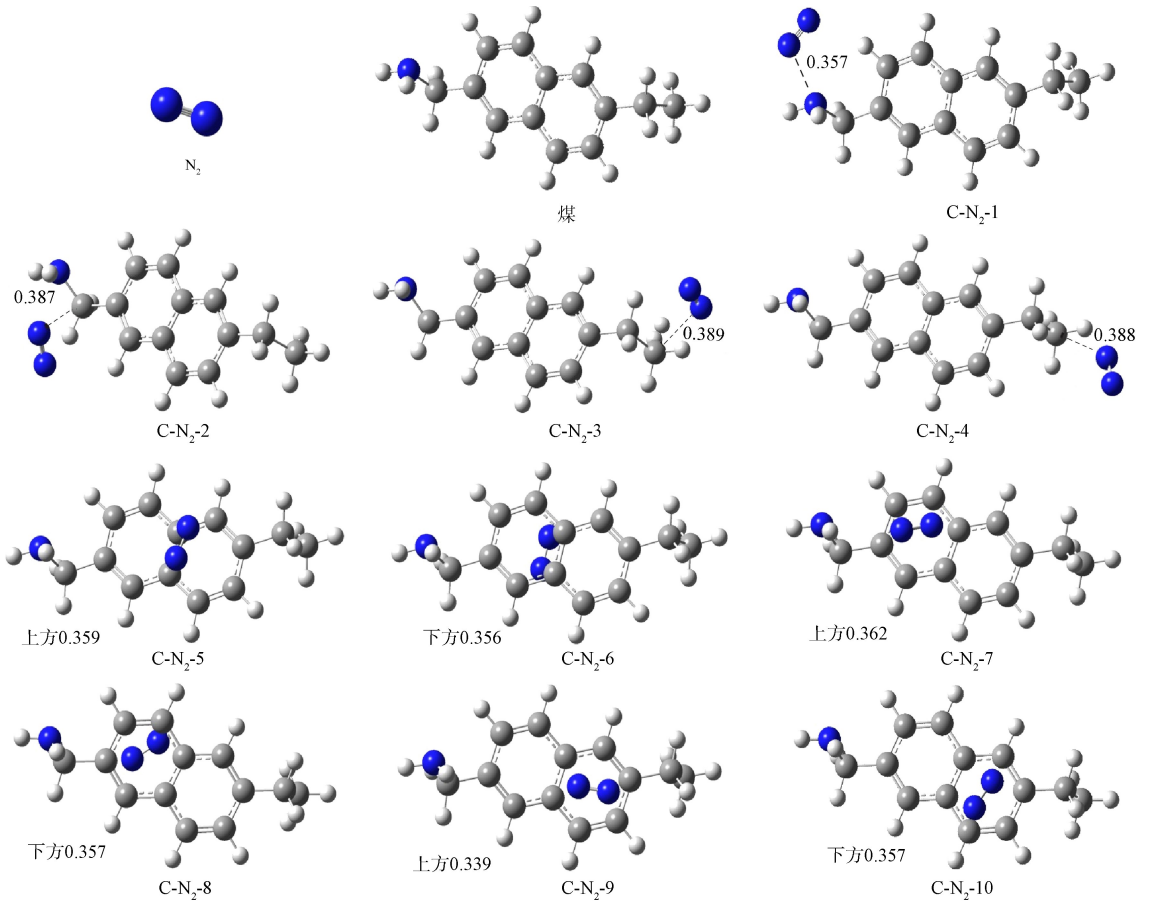
## 2.2 煤分子中各吸附位点对 N<sub>2</sub> 单组分气体的吸附

游离态 N<sub>2</sub> 是具有相同原子的双原子分子,属于非极性分子, N—N 键长为 0.109 3 nm,氮原子的 Millikan 电荷为 0. 煤分子对 N<sub>2</sub> 分子的多种吸附态平衡构型如图 5 所示. 由图 5 可见, N<sub>2</sub> 分子占据了煤分子上的 10 个吸附位点,形成 10 个稳定的平衡吸附态,吸附后 N<sub>2</sub> 分子的 N—N 键长和 Millikan 电荷分布列于表 4. 由表 4 可见: 吸附后 N<sub>2</sub> 分子和煤分子几乎未形变,表明在吸附过程中未形成化学键、氢键以及确定的能级结构; N<sub>2</sub> 分子吸附前后的 Millikan 电荷差值仅为 0.006~0.040 e,表明煤表面分子的吸附力场对 N<sub>2</sub> 产生了微弱的极化作用,使其产生了诱导电偶极矩.

表 4 N<sub>2</sub> 分子吸附态键长和 Millikan 电荷分布Table 4 Bond lengths and Millikan charge distribution of N<sub>2</sub> molecules in adsorption state

吸附位点	N <sub>2</sub> 吸附态键长/nm	N <sub>2</sub> 吸附态 Millikan 电荷量/e
游离 N <sub>2</sub>	$R(\text{N}_1-\text{N}_2): 0.109 3$	$E(\text{N}_1): 0; E(\text{N}_2): 0$
C-N <sub>2</sub> -1	$R(\text{N}_1-\text{N}_2): 0.109 3$	$E(\text{N}_1): -0.010; E(\text{N}_2): 0.033$
C-N <sub>2</sub> -2	$R(\text{N}_1-\text{N}_2): 0.109 3$	$E(\text{N}_1): -0.015; E(\text{N}_2): 0.020$
C-N <sub>2</sub> -3	$R(\text{N}_1-\text{N}_2): 0.109 3$	$E(\text{N}_1): -0.017; E(\text{N}_2): 0.040$
C-N <sub>2</sub> -4	$R(\text{N}_1-\text{N}_2): 0.109 3$	$E(\text{N}_1): 0.006; E(\text{N}_2): 0.015$
C-N <sub>2</sub> -5	$R(\text{N}_1-\text{N}_2): 0.109 3$	$E(\text{N}_1): -0.017; E(\text{N}_2): 0.043$
C-N <sub>2</sub> -6	$R(\text{N}_1-\text{N}_2): 0.109 3$	$E(\text{N}_1): -0.001; E(\text{N}_2): 0.019$
C-N <sub>2</sub> -7	$R(\text{N}_1-\text{N}_2): 0.109 3$	$E(\text{N}_1): 0.008; E(\text{N}_2): 0.009$
C-N <sub>2</sub> -8	$R(\text{N}_1-\text{N}_2): 0.109 3$	$E(\text{N}_1): -0.016; E(\text{N}_2): 0.032$
C-N <sub>2</sub> -9	$R(\text{N}_1-\text{N}_2): 0.109 3$	$E(\text{N}_1): 0.028; E(\text{N}_2): 0.002$
C-N <sub>2</sub> -10	$R(\text{N}_1-\text{N}_2): 0.109 3$	$E(\text{N}_1): -0.011; E(\text{N}_2): 0.037$

将煤吸附 N<sub>2</sub> 分子主要的平衡吸附态构型进行优化,其吸附距离和吸附能列于表 5. 由表 5 可见, N<sub>2</sub> 分子和煤分子的吸附距离为 0.3~0.4 nm,吸附能的绝对值均小于 7 kJ/mol,小于物理吸附的界定值 20 kJ/mol,其吸附距离和吸附能的数值表明, N<sub>2</sub> 分子和煤分子间的作用力均属于范德华力. 由于煤分子为极性分子, N<sub>2</sub> 分子被极化为极性分子,因此力场中起主要作用的是色散力、诱导力以及 N<sub>2</sub> 分子被极化后的取向力. 因此,在煤吸附 N<sub>2</sub> 分子过程中, N<sub>2</sub> 分子和煤分子的形变均很小,并以范德华力为主,不存在化学键和氢键等分子间力,表明 N<sub>2</sub> 分子在煤表面的吸附属于物理吸附.

图 5 煤分子对  $N_2$  分子的多种吸附态平衡构型Fig. 5 Equilibrium configurations of various adsorption states of  $N_2$  molecules by coal molecules表 5  $N_2$  分子的气体吸附距离和吸附能Table 5 Adsorption distance and adsorption energy of  $N_2$  molecules

吸附位点	吸附距离/nm	$E_{N_2/M} + ZPE/a. u.$	$E_{ads}/(kJ \cdot mol^{-1})$
C-N <sub>2</sub> -1	0.357	-668.240 03	-1.25
C-N <sub>2</sub> -2	0.387	-668.240 26	-1.85
C-N <sub>2</sub> -3	0.389	-668.239 58	-0.07
C-N <sub>2</sub> -4	0.388	-668.239 98	-1.12
C-N <sub>2</sub> -5	0.359	-668.241 60	-5.37
C-N <sub>2</sub> -6	0.356	-668.241 96	-6.32
C-N <sub>2</sub> -7	0.362	-668.241 95	-6.29
C-N <sub>2</sub> -8	0.357	-668.241 59	-5.35
C-N <sub>2</sub> -9	0.339	-668.241 91	-6.19
C-N <sub>2</sub> -10	0.357	-668.241 95	-6.29

由图 5 可见,煤表面不同吸附位点对应不同的吸附平衡态结构为:C-N<sub>2</sub>-1 和 C-N<sub>2</sub>-2 构型是  $N_2$  分子吸附在煤侧链氨基官能团上方和下方区域的稳定吸附态,其吸附能分别为-1.25,-1.85 kJ/mol,表明 C-N<sub>2</sub>-2 构型的静电引力更利于煤与  $N_2$  分子的吸附作用;C-N<sub>2</sub>-3 和 C-N<sub>2</sub>-4 构型是  $N_2$  分子吸附在煤侧链乙基官能团的上方和下方区域的平衡吸附态,其吸附能分别为-0.07,-1.12 kJ/mol,由图 2 可见该区域的电子云密度最低,因此吸附作用最弱;C-N<sub>2</sub>-5 和 C-N<sub>2</sub>-6 构型是  $N_2$  分子平行于两苯环交界 3C-4C 键的上方和下方区域的平衡吸附态,其吸附能分别为-5.37,-6.32 kJ/mol;C-N<sub>2</sub>-7 和 C-N<sub>2</sub>-8 构型是  $N_2$  分子平行于煤左侧苯环平面上方和下方区域的平衡吸附态,其吸附能分别为-6.29,-5.35 kJ/mol;C-N<sub>2</sub>-9 和 C-N<sub>2</sub>-10 构型是  $N_2$  分子平行于煤右侧苯环平面上方和下方区域的平衡吸附态,其吸附能分别为-6.19,-6.29 kJ/mol.由表 5 可见,在芳香环环境中的 6 个构型 C-N<sub>2</sub>-5,

C-N<sub>2</sub>-6, C-N<sub>2</sub>-7, C-N<sub>2</sub>-8, C-N<sub>2</sub>-9, C-N<sub>2</sub>-10 的吸附能较大, 这是由于煤分子中芳香环的电子云密度较大, 对极化后的 N<sub>2</sub> 分子产生了微弱的静电引力所致.

### 2.3 煤分子中各吸附位点对 CO<sub>2</sub> 单组分气体的吸附

游离态 CO<sub>2</sub> 是非极性、直线型分子, 其 C—O 键长为 0.115 7 nm. 煤分子对 CO<sub>2</sub> 分子的多种吸附态平衡构型如图 6 所示. 由图 6 可见, CO<sub>2</sub> 分子占据了 10 个吸附位点, 形成 10 个稳定的平衡吸附态, 吸附后 CO<sub>2</sub> 分子的键长和 Millikan 电荷分布列于表 6. 由表 6 可见: 吸附后煤分子和 CO<sub>2</sub> 分子形变微小, 表明在吸附过程中未形成化学键、氢键以及确定的能级结构; CO<sub>2</sub> 分子吸附前后的 Millikan 电荷差值为 0.007~0.145 e, 表明煤分子和 CO<sub>2</sub> 分子间存在一定的极化作用. 将煤吸附 CO<sub>2</sub> 分子的平衡吸附态构型进行优化, 其吸附距离和吸附能列于表 7. 由表 7 可见, CO<sub>2</sub> 分子和煤分子的吸附距离为 0.29~0.33 nm, 略小于范德华分子间距离(可能由于分子间的静电引力所致). 吸附能的绝对值均小于 11 kJ/mol, 小于物理吸附的界定值 20 kJ/mol, 在范德华力作用范围内; 由于煤分子为极性分子, CO<sub>2</sub> 分子被极化为极性分子, 因此力场中起主要作用的是色散力、诱导力和取向力. 因此, 在煤吸附 CO<sub>2</sub> 分子过程中, CO<sub>2</sub> 分子和煤分子的形变均很小, 并以范德华力为主, 不存在化学键和氢键等分子间力, 表明 CO<sub>2</sub> 分子在煤表面的吸附属于物理吸附.

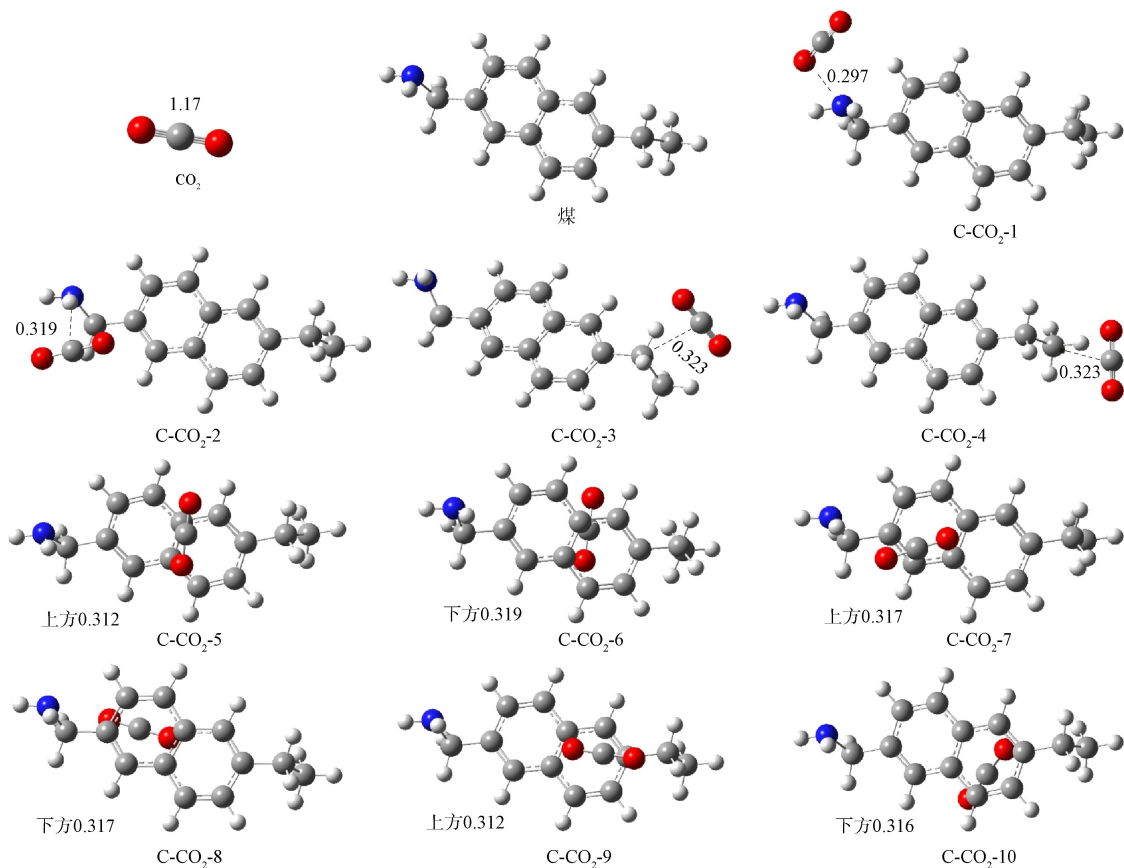


图 6 煤分子对 CO<sub>2</sub> 分子的多种吸附态平衡构型

Fig. 6 Equilibrium configurations of various adsorption states of CO<sub>2</sub> molecules by coal molecules

由图 6 可见, 煤表面不同吸附位点对应不同的吸附平衡态结构为: C-CO<sub>2</sub>-1 和 C-CO<sub>2</sub>-2 构型是 CO<sub>2</sub> 分子吸附在煤侧链氨基官能团上方和下方区域的稳定吸附态, 其吸附能分别为 -9.50, -10.79 kJ/mol, 由图 2 可见, 该区域氨基侧链的电子云密度较高, 由于 CO<sub>2</sub> 分子存在大  $\pi$  键, 电子云密度较高, 导致煤分子与 CO<sub>2</sub> 分子间的静电引力较大, 且 CO<sub>2</sub> 分子的大  $\pi$  键可与氨基形成  $p$ - $\pi$  吸引作用, 因此 CO<sub>2</sub> 分子在该区域的吸附能较大; C-CO<sub>2</sub>-3 和 C-CO<sub>2</sub>-4 构型是 CO<sub>2</sub> 分子吸附在煤侧链乙基官能团的上方和下方区域的平衡吸附态, 其吸附能分别为 -3.83, -3.47 kJ/mol, 由图 2 可见, 该区域的电子云密度最低, 因此吸附作用最弱; C-CO<sub>2</sub>-5 和 C-CO<sub>2</sub>-6 构型是 CO<sub>2</sub> 分子平行于两苯环交界 3C—4C 键的上方和下方区

域的平衡吸附态,其吸附能分别为 $-7.98, -10.16$  kJ/mol; C-CO<sub>2</sub>-7 和 C-CO<sub>2</sub>-8 构型是 CO<sub>2</sub> 分子平行于煤左侧苯环平面上方和下方区域的平衡吸附态,其吸附能分别为 $-10.74, -8.09$  kJ/mol; C-CO<sub>2</sub>-9 和 C-CO<sub>2</sub>-10 构型是 CO<sub>2</sub> 分子平行于煤右侧苯环平面上方和下方区域的平衡吸附态,其吸附能分别为 $-8.82, -10.16$  kJ/mol. 6 个构型 C-CO<sub>2</sub>-5~C-CO<sub>2</sub>-10 均为处于芳香环环境中的平衡态,芳香环形成的  $\pi$ - $\pi$  共轭体系增强了煤分子对极化后 CO<sub>2</sub> 分子的吸引力,形成  $\pi$ - $\pi$  吸引作用.

表 6 CO<sub>2</sub> 分子吸附态键长和 Millikan 电荷分布

Table 6 Bond lengths and Millikan charge distribution of CO<sub>2</sub> molecules in adsorption state

吸附位点	CO <sub>2</sub> 吸附态键长/nm	CO <sub>2</sub> 吸附态 Millikan 电荷量/e
游离 CO <sub>2</sub>	$R(C_1-O_1): 0.1157; R(C_1-O_2): 0.1157$	$E(C_1): 0.500; E(O_1): -0.250; E(O_2): -0.250$
C-CO <sub>2</sub> -1	$R(C_1-O_1): 0.1159; R(C_1-O_2): 0.1156$	$E(C_1): 0.473; E(O_1): -0.198; E(O_2): 0.226$
C-CO <sub>2</sub> -2	$R(C_1-O_1): 0.1160; R(C_1-O_2): 0.1154$	$E(C_1): 0.390; E(O_1): -0.148; E(O_2): -0.210$
C-CO <sub>2</sub> -3	$R(C_1-O_1): 0.1157; R(C_1-O_2): 0.1156$	$E(C_1): 0.447; E(O_1): -0.212; E(O_2): -0.208$
C-CO <sub>2</sub> -4	$R(C_1-O_1): 0.1157; R(C_1-O_2): 0.1157$	$E(C_1): 0.493; E(O_1): -0.229; E(O_2): -0.226$
C-CO <sub>2</sub> -5	$R(C_1-O_1): 0.1158; R(C_1-O_2): 0.1156$	$E(C_1): 0.370; E(O_1): -0.149; E(O_2): -0.189$
C-CO <sub>2</sub> -6	$R(C_1-O_1): 0.1156; R(C_1-O_2): 0.1158$	$E(C_1): 0.288; E(O_1): -0.122; E(O_2): -0.166$
C-CO <sub>2</sub> -7	$R(C_1-O_1): 0.1154; R(C_1-O_2): 0.1160$	$E(C_1): 0.390; E(O_1): -0.148; E(O_2): -0.211$
C-CO <sub>2</sub> -8	$R(C_1-O_1): 0.1156; R(C_1-O_2): 0.1159$	$E(C_1): 0.388; E(O_1): -0.157; E(O_2): -0.198$
C-CO <sub>2</sub> -9	$R(C_1-O_1): 0.1156; R(C_1-O_2): 0.1159$	$E(C_1): 0.402; E(O_1): -0.161; E(O_2): -0.188$
C-CO <sub>2</sub> -10	$R(C_1-O_1): 0.1156; R(C_1-O_2): 0.1158$	$E(C_1): 0.355; E(O_1): -0.136; E(O_2): -0.192$

表 7 CO<sub>2</sub> 分子的吸附距离和吸附能

Table 7 Adsorption distance and adsorption energy of CO<sub>2</sub> molecules

吸附位点	吸附距离/nm	$E_{CO_2/M+ZPE}/a.u.$	$E_{ads}/(kJ \cdot mol^{-1})$
C-CO <sub>2</sub> -1	0.297	-747.27820	-9.50
C-CO <sub>2</sub> -2	0.319	-747.27869	-10.79
C-CO <sub>2</sub> -3	0.323	-747.27604	-3.83
C-CO <sub>2</sub> -4	0.323	-747.27590	-3.47
C-CO <sub>2</sub> -5	0.312	-747.27762	-7.98
C-CO <sub>2</sub> -6	0.319	-747.27845	-10.16
C-CO <sub>2</sub> -7	0.317	-747.27867	-10.74
C-CO <sub>2</sub> -8	0.317	-747.27766	-8.09
C-CO <sub>2</sub> -9	0.312	-747.27794	-8.82
C-CO <sub>2</sub> -10	0.316	-747.27845	-10.16

## 2.4 煤分子对 3 种气体吸附态的对比分析

### 2.4.1 IRI 分析

为进一步研究煤分子与 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 3 种分子间相互作用的类型,考虑到分子在煤表面芳香环大  $\pi$  键区域的吸附力较强以及吸附距离较近,选择具有代表性的 C-CH<sub>4</sub>-9, C-N<sub>2</sub>-9, C-CO<sub>2</sub>-9 3 个吸附体系进行 IRI 分析,结果如图 7 所示,其中左侧为填色等值面,右侧为填色散点图. IRI 填色图呈红、绿、蓝 3 种颜色,分别表示排斥作用、弱吸引作用和强吸引作用. 由图 7 可见,煤分子与 3 种气体分子之间出现绿色的等值面,表明煤分子与 3 种气体分子间的相互作用力较弱,以范德华力为主,不存在化学键和氢键等分子间力,其对应的散点图更直观地显示了煤分子与 3 种气体分子间作用力以范德华力为主. 通过 IRI 分析进一步验证了 3 种气体在煤表面的吸附属于物理吸附.

IRI 分析的横坐标特征值包含  $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$  和  $\text{sign}(\lambda_2)\rho \leq 0$  两个区间. 当特征值  $> 0$  时,分子间为内斥力;当特征值  $\leq 0$  时,分子间为引力,其值的绝对值越大,表明引力越大. 由图 7 可见,煤分子吸附气体的散点图负值从大到小顺序为 CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> > N<sub>2</sub>, 因此分子间引力从大到小的顺序为 CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> > N<sub>2</sub>.

### 2.4.2 吸附距离和吸附能分析

煤表面吸附 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 3 种气体均属于物理吸附. 由于煤分子为极性分子,3 种气体被煤分子吸附后均极化为极性分子,因此其主要吸附力场来自于范德华力中的色散力、诱导力以及取向力.

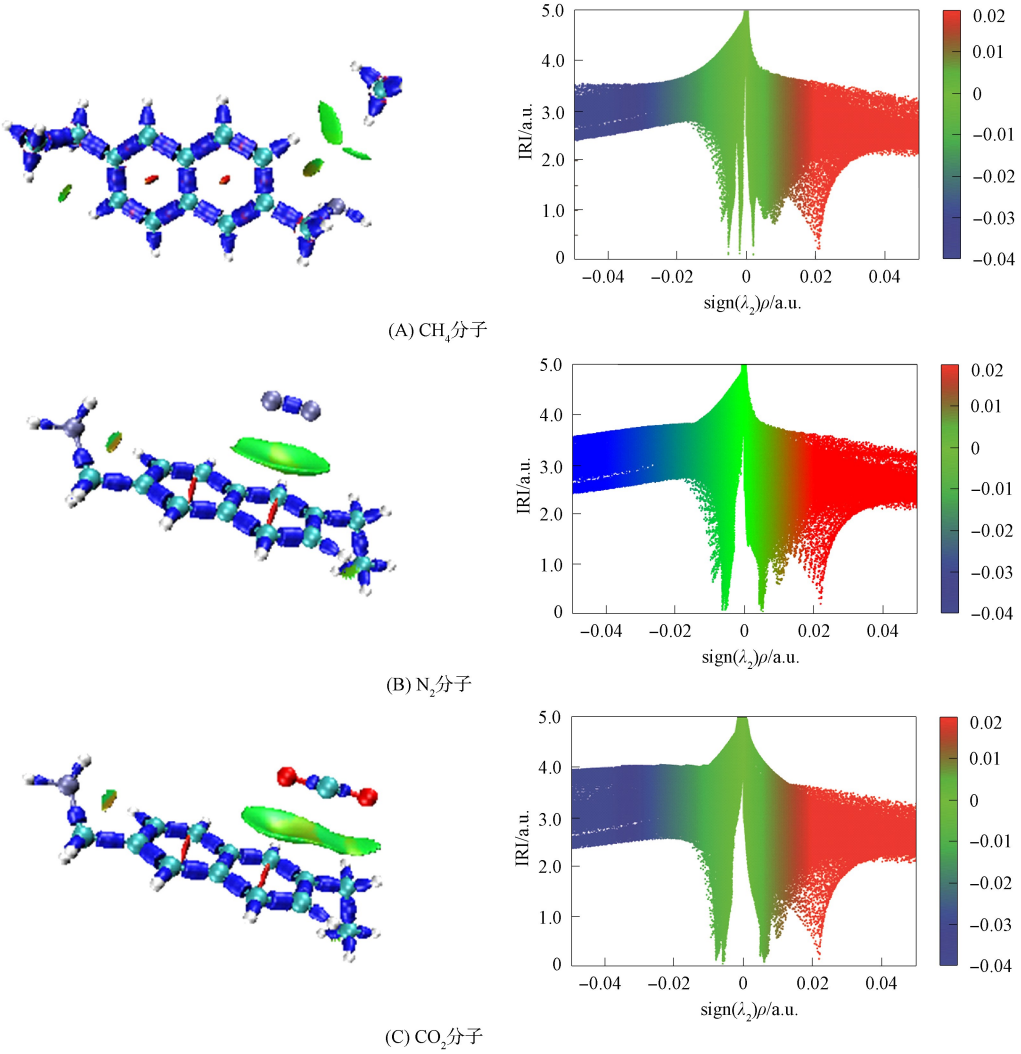


图 7 煤分子分别与 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分子相互作用的 IRI 分析

Fig. 7 IRI analysis of interactions between coal molecules and CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> molecules, respectively

根据 Millikan 电荷分布判定煤分子表面有 10 个吸附位点. CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分别在煤表面的 10 个吸附位点上进行吸附, 各存在 10 个吸附态. 采用 DFT 计算方法得到各吸附态的吸附距离和吸附能, 并绘制 3 种气体吸附态的吸附距离曲线和吸附能曲线, 如图 8 所示. 由图 8(A) 可见, 各吸附位点上 3 种气体的吸附距离从小到大的顺序为 CO<sub>2</sub> < CH<sub>4</sub> < N<sub>2</sub>, 由于同一个位点上气体与煤表面的吸附距离越小表示两分子间结合越紧密, 因此推测 3 种气体与煤分子吸附的结合紧密程度从大到小的顺序为 CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> > N<sub>2</sub>. 由图 8(B) 可见, 各位点上 3 种气体的吸附能从大到小的顺序为 CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub> > N<sub>2</sub>, 由于吸附

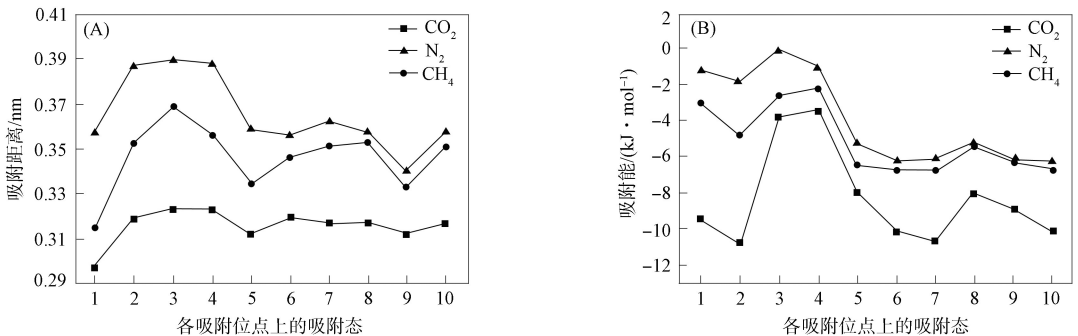


图 8 3 种气体吸附态的吸附距离曲线(A)和吸附能曲线(B)

Fig. 8 Adsorption distance curves (A) and adsorption energy curves (B) of three gas adsorption states

属于放热过程,其吸附能绝对值越大,吸附时放热越多,吸附越紧密,整体能量越小,体系越稳定,因此推测 3 种气体与煤分子吸附的稳定性从大到小的顺序为  $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ . 通过分析对比各吸附态的吸附模型、键长变化、吸附前后电荷分布、吸附距离和吸附能等参数,得到 3 种气体与煤分子吸附时的亲和顺序为  $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ ,与实验现象相符. 通过计算可知 3 种气体在煤表面吸附为竞争吸附,其中煤分子对  $\text{CO}_2$  分子比  $\text{CH}_4$  分子的吸附力更强,因此可通过注入  $\text{CO}_2$  气体降低煤层瓦斯含量,从而达到防治矿井瓦斯爆炸的作用.

### 3 结 论

1) 煤分子对  $\text{CH}_4$  分子的吸附属于物理吸附,吸附力主要为范德华力. 由于煤分子中心含有芳香环,芳香环的电子云密度较大呈富电子性, $\text{CH}_4$  气体分子由 C 和 H 构成而呈正电性,因此煤分子与  $\text{CH}_4$  分子除范德华力外还产生了微弱的静电引力.

2) 煤分子对  $\text{N}_2$  分子的吸附属于物理吸附,吸附力主要为范德华力. 由 10 个吸附位点上平衡态的吸附距离和吸附能可知,煤- $\text{N}_2$  吸附体系弱于煤- $\text{CH}_4$  体系的相互作用. 由于  $\text{N}_2$  分子具有 2 个  $\pi$  键和 1 个  $\sigma$  键,其结构非常稳定,且  $\pi$  键不易打开,因此  $\text{N}_2$  分子在煤表面不存在  $\pi\pi$  吸引作用.

3) 煤分子对  $\text{CO}_2$  分子的吸附属于物理吸附,吸附力主要为范德华力. 由 10 个位点上平衡态的吸附距离和吸附能可知,煤- $\text{CO}_2$  吸附体系的相互作用力最强. 由于煤分子含有芳香环,因此  $\text{CO}_2$  分子在煤表面芳香环区域的吸附态存在  $\pi\pi$  吸引作用, $\text{CO}_2$  分子在煤表面氨基侧链区域的吸附态存在  $p\pi$  吸引作用. 由于氨基区域的电荷密度最高,静电作用力最大,因此该区域吸附能最大.

4) 各吸附位点上 3 种气体的吸附距离从小到大的顺序为  $\text{CO}_2 < \text{CH}_4 < \text{N}_2$ ,吸附能从大到小的顺序为  $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ ,吸附距离越近表示两个分子间结合越紧密,吸附能绝对值越大,吸附越紧密,整体能量越小,体系越稳定,因此 3 种气体分子与煤分子吸附时的亲和顺序为  $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$ .

### 参 考 文 献

- [1] 张志军,王露,李浩. 煤分子结构模型构建及优化研究 [J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(2): 245-253. (ZHANG Z J, WANG L, LI H. Study on Model Construction and Optimization of Molecular Structure [J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(2): 245-253.)
- [2] 胡彪. 煤中多尺度孔隙结构的甲烷吸附行为特征及其微观影响机制 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022. (HU B. Methane Adsorption Behavior Characteristics of Multi-scale Pore Structure in Coal and Its Microscopic Influencing Mechanism [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.)
- [3] 杨华平,李明. 煤表面分子对甲烷吸附力场研究 [J]. 西安科技大学学报, 2015, 35(1): 96-99. (YANG H P, LI M. Study on the Adsorption Force Field of Methane on Coal Surface Molecules [J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2015, 35(1): 96-99.)
- [4] 陈飞雄,周彩荣,任保增. 在 Shell 炉粉煤输送中模拟  $\text{CO}_2$  取代  $\text{N}_2$  的工艺研究 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2010, 31(6): 100-103. (CHEN F X, ZHOU C R, REN B Z. Simulation of  $\text{CO}_2$  Replacing  $\text{N}_2$  in Coal Transportation of Shell Gasifier [J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2010, 31(6): 100-103.)
- [5] 张莉聪,李斯曼,周振兴. 煤矿瓦斯多相协同抑爆的研究进展与展望 [J]. 中国安全科学学报, 2023, 33(增刊 1): 97-104. (ZHANG L C, LI S M, ZHOU Z X. Research Progress and Prospect of Multi-phase Synergistic Explosion Suppression of Coal Mine Gas [J]. China Safety Science Journal, 2023, 33(Suppl 1): 97-104.)
- [6] 张同浩,陈明义,田富超,等. 褐煤中  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  气体竞争吸附特性的分子模拟研究 [J]. 矿业科学学报, 2023, 8(6): 817-826. (ZHANG T H, CHEN M Y, TIAN F C, et al. Molecular Simulation on Competitive Adsorption Characteristics of  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  Gas in Lignite [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2023, 8(6): 817-826.)
- [7] 裴蓓,李世梁,韦双明,等.  $\text{N}_2$ /超细水雾抑制甲烷爆炸点火和火焰传播特性 [J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52(2): 329-340. (PEI B, LI S L, WEI S M, et al. Inhibition Effect on the Ignition and Flame Propagation Characteristic of Methane Explosion by  $\text{N}_2$ /Ultrafine Water Mist [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(2): 329-340.)
- [8] 江丙友,林柏泉,陈健,等. 瓦斯爆燃防爆安全距离及传播特征的数值模拟 [J]. 采矿与安全工程学报, 2014, 31(1):

- 139-145. (JIANG B Y, LIN B Q, CHEN J, et al. Numerical Simulation of Explosion-Proof Safety Distance and Propagation Characteristics of Gas Deflagration [J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2014, 31(1): 139-145.)
- [9] 杨春丽, 刘艳, 李祥春. 甲烷/空气混合气体爆炸基元反应特征及能量分析 [J]. 煤矿安全, 2018, 49(5): 171-174. (YANG C L, LIU Y, LI X C. Elementary Reaction Characteristics and Energy Analysis of Methane and Air Mixture Explosion [J]. Safety in Coal Mines, 2018, 49(5): 171-174.)
- [10] 时国庆, 周涛, 刘茂喜, 等. 矿井火区封闭进程中瓦斯爆炸危险性的数值模拟分析 [J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(5): 997-1006. (SHI G Q, ZHOU T, LIU M X, et al. Numerical Analysis on Methane Explosion Hazard during the Process of Fire Zone Sealing in Coal Mine [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(5): 997-1006.)
- [11] QU L N, WANG Z Z, LIU L. Molecular Simulation Study Based on Adsorption of Gas (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) on Coal [J]. Fire, 2023, 6(9): 355-1-355-16.
- [12] 贾宝山, 胡如霞, 皮子坤, 等. 采空区遗煤自燃产生的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 促进瓦斯爆炸特性 [J]. 辽宁工程技术大学学报 (自然科学版), 2015, 34(6): 677-682. (JIA B S, HU R X, PI Z K, et al. Promoting Gas Explosion Characteristics of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Produced by Spontaneous Combustion of Residual Coal in Gob [J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2015, 34(6): 677-682.)
- [13] 贾宝山, 王小云, 温海燕, 等. 煤矿巷道内 CO 抑制瓦斯爆炸的反应动力学模拟研究 [J]. 爆破, 2013, 30(1): 35-40. (JIA B S, WANG X Y, WEN H Y, et al. Simulation Study on Reaction Kinetics of CO Inhibiting Gas Explosion in Roadway of Coal Mine [J]. Blasting, 2013, 30(1): 35-40.)
- [14] 姜海洋, 张国宾. CO 与 H<sub>2</sub>O 抑制瓦斯爆炸的微观反应机理 [J]. 煤炭转化, 2019, 42(6): 77-87. (JIANG H Y, ZHANG G B. Microscopic Mechanism of CO and H<sub>2</sub>O on Chain of Methane Explosion [J]. Coal Conversion, 2019, 42(6): 77-87.)
- [15] 林海飞, 蔚文斌, 李树刚, 等. 煤体吸附 CH<sub>4</sub> 及 CO<sub>2</sub> 热力学特性试验研究 [J]. 中国安全科学学报, 2018, 28(6): 129-134. (LIN H F, WEI W B, LI S G, et al. Experimental Study on Thermodynamics Characteristics of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> Adsorption on Coal [J]. China Safety Science Journal, 2018, 28(6): 129-134.)
- [16] 张晓光. 褐煤氧化对 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 竞争吸附行为影响的模拟研究 [J]. 能源化工, 2020, 41(3): 38-41. (ZHANG X G. Simulation Study on Effect of Lignite Oxidation on Competitive Adsorption Characteristics of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> [J]. Energy Chemical Industry, 2020, 41(3): 38-41.)
- [17] 刘楠, 魏建平, 李瑶. 煤基活性多孔碳制备及其对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的吸附分离研究 [J]. 河南理工大学学报 (自然科学版), 2021, 40(1): 1-7. (LIU N, WEI J P, LI Y. Preparation of Coal-Based Activated Porous Carbon and the Study of Adsorption Separation on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [J]. Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science), 2021, 40(1): 1-7.)
- [18] 张凯飞, 刘汉涛, 雷广平, 等. 赵庄3#煤中甲烷吸附特性的分子模拟 [J]. 中国科技论文, 2020, 15(1): 94-99. (ZHANG K F, LIU H T, LEI G P, et al. Molecular Simulation of Adsorption Properties for Methane in Zhaozhuang Coal 3# [J]. China Sciencepaper, 2020, 15(1): 94-99.)
- [19] 王晓波, 邓存宝, 邓汉忠, 等. 常温下煤与两个氧气分子吸附机理研究 [J]. 太原理工大学学报, 2020, 51(4): 615-619. (WANG X B, DENG C B, DENG H Z, et al. Adsorption Mechanism of Coal and Two Oxygen Molecules at Room Temperature [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2020, 51(4): 615-619.)
- [20] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision C.01 [CP/CD]. Wallingford C T: Gaussian Inc, 2010.
- [21] 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.
- [22] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [23] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual Molecular Dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33-38.
- [24] 王继仁, 邓存宝, 邓汉忠. 煤与瓦斯突出微观机理研究 [J]. 煤炭学报, 2008, 33(2): 131-135. (WANG J R, DENG C B, DENG H Z. Study on the Microcosmic Mechanism for Coal-Gas Outburst [J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(2): 131-135.)