

戴凤威,邓存宝,邓汉忠,等. 噻吩结构与 O₂ 反应机理的理论研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(4): 699-704. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2013.0562

Dai Fengwei, Deng Cunbao, Deng Hanzhong, et al. Theoretical study on the mechanism of the thiophene structure with O₂ reaction[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(4): 699-704. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2013.0562

噻吩结构与 O₂ 反应机理的理论研究

戴凤威¹, 邓存宝¹, 邓汉忠², 王雪峰¹, 高飞¹, 张勋³

(1. 辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 3. 辽宁工程技术大学 矿业学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要:为研究煤自燃的反应机理,利用 Gaussian 03 程序,采用密度泛函理论(DFT)方法,在 B3LYP/6-311G 水平下研究煤结构中噻吩型有机硫与 O₂ 反应机理。由计算结果可知,反应物的初始连接方式有 3 种,其中 Path 1 的反应物经过过渡态 TS₁ 异构化为中间体 IM₁ 是无需克服势垒的放热过程,这说明煤中的噻吩结构无需从外界吸收热量,与氧气接触即可被氧化。此反应主要有 6 条反应路径,其中,Path 2 是反应的主要反应路径,其速控步骤为过渡态 TS₆,需要克服的势垒为 117.06 kJ/mol,其产物 P₂(C₄H₄O+SO)是反应的主要产物。

关键词:噻吩;反应机理;Gaussian 03 程序;密度泛函理论

中图分类号:TQ530

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2014)04-0699-06

Theoretical study on the mechanism of the thiophene structure with O₂ reaction

DAI Feng-wei¹, DENG Cun-bao¹, DENG Han-zhong², WANG Xue-feng¹, GAO Fei¹, ZHANG Xun³

(1. College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 3. College of Mining Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: In order to study the reaction mechanism of coal spontaneous combustion, the calculations were performed with the Gaussian 03 program. At the B3LYP/6-311G level, the reaction mechanism of thiophene type organic sulfur in coal structure with O₂ was studied by using density functional theory (DFT) method. The calculations show that initial connection of the reactant has three forms, the reactant of path 1 in it is readily isomerized to the intermediate IM₁ through the transition state TS₁, this process is exothermic process without overcome potential barrier, it show that thiophene type organic sulfur in coal contact with oxygen to be oxidized without absorbing heat from outside; this reaction has six reaction paths, the path 2 is the main reaction path, its rate-controlling step is the transition state TS₆, its reaction energy barrier is 117.06 kJ/mol, P₂(C₄H₄O+SO) is the main product.

Key words: thiophene; reaction mechanism; Gaussian 03 program; density functional theory

煤是一种具有芳香性的有机大分子,其有机质主要是由碳、氢、氧、氮和硫等元素组成。煤中的有机硫赋存形式主要有 3 种,分别为硫醇、硫醚和噻吩^[1-2]。其中,噻吩型有机硫的含量非常多,在烟煤中的体现尤为突出^[3-4]。随着科学技术的发展,科研工作者对

煤炭自燃的研究越来越深入,将量子化学理论应用于煤炭研究已经成为了一种新的研究方法。谢克昌院士等采用量子化学原理对煤中含硫化合物的脱除进行了研究^[5-6]。王继仁等采用量子化学原理,从不同角度研究了煤的活性基团对氧分子的物理吸附和化

学吸附, 研究表明: 煤表面侧链基团对氧分子的吸附能大于苯环对氧分子的吸附能^[7-9], 煤发生氧化自燃主要是由于含 N, S 等活性基团被氧化引起。且噻吩的硫原子的两对孤电子中的一对与噻吩的两个双键共轭, 从而形成离域 π 键, 因此噻吩具有芳香性, 其芳香性仅略弱于苯。噻吩的 C—S 键在光催化作用下易发生断裂^[10-11], 易于发生氧化或加氢反应。因此, 煤结构中含硫结构与 O_2 的反应机理已成为亟待深入研究的问题。本文采用 Gaussian 03 程序针对煤中噻吩有机硫与氧气的反应机理进行了研究, 为探索预防煤炭自燃技术奠定理论基础。

1 计算方法

全部计算利用 Gaussian 03 程序进行^[12], 采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 首先在 B3LYP/6-311G 水平下对反应物、产物、中间体和过渡态分子进行几何优化, 对每一个驻点进行振动频率分析, 其中稳定构型的全部频率为正, 而过渡态构型有且只有一个虚频^[13-14]。然后, 在同一水平下进行内禀反应坐标 (intrinsic reaction coordinate, IRC) 计算, 确认反应物、中间体、过渡态和产物的相关性, 证明过渡态的正确连接^[15-16]。在以下的讨论中, 将反应物 ($C_4H_4S+O_2$) 的总能量设为能量零点。

2 结果与讨论

对于噻吩结构与 O_2 的反应, 计算所得的各条反

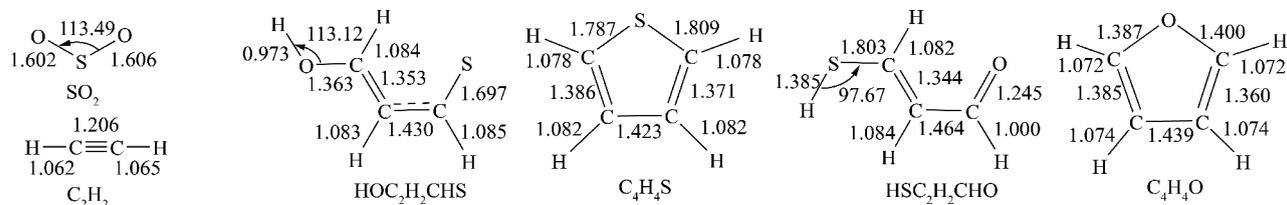
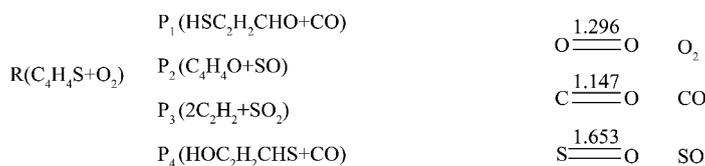
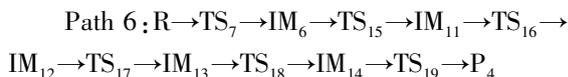
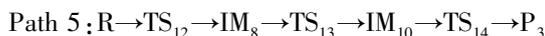
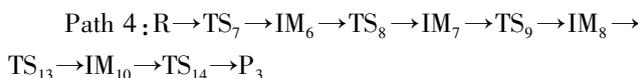
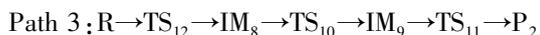
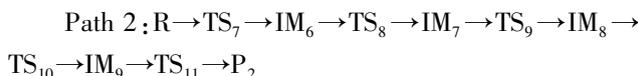
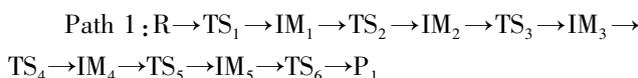


图 1 在 B3LYP/6-311G 水平下计算反应物和产物的几何构型 (键长单位: 10^{-10} m, 键角单位: $(^\circ)$)

Fig. 1 Geometries of reactants and products at the B3LYP/6-311G level (Bond lengths: 10^{-10} meters, bond angles: degrees)

种产物。根据 Gaussian 03 程序计算结果可知, 噻吩结构与 O_2 的结合方式主要有 3 种。第 1 种: 两个 O 原子进攻 C_4H_4S 中 S 原子连接的两个 C 原子, 形成不稳定的过渡态 TS_1 , 这一过程无需克服化学势垒, 反而为进一步的异构化和分解反应提供了 21.17 kJ/mol (图 3) 的能量, 因此预测此种结合是此

应路径如下 (Path 1 ~ Path 6) 所示。



其中, 反应物用 R 来表示, 反应中间体用 IM 来表示, 过渡态用 TS 来表示, 产物则用 P 来表示。图 1 和图 2 分别列出了反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型和参数。表 1 列出了反应物、产物、中间体和过渡态的总能量 (total energies, TE)、零点振动能 (zero-point vibration energies, ZPVE) 及相对能量 (relative energies, RE)。其中, 相对能量 RE = 相对反应物的总能量 - 相对反应物的零点振动能。根据各驻点的相对能量绘制噻吩结构与 O_2 的反应势能面剖面图, 如图 3 所示。从图 3 可看出, 4 种产物中 P_1 , P_2 和 P_4 的能量均比反应物低, 热力学是可行的; 而 P_3 的能量比反应物高, 热力学上是不利的产物。

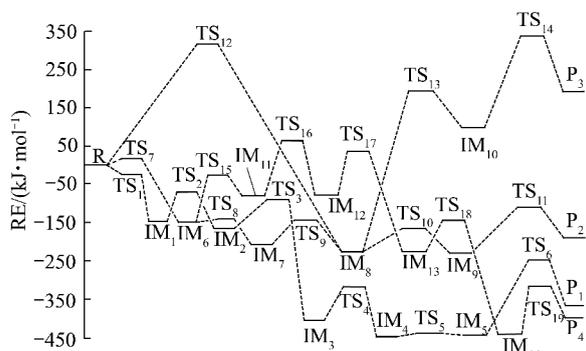
2.1 反应物的初始连接

噻吩结构和 O_2 反应的历程是复杂的多步反应, 经历最初的结合以及随后的异构和离解, 最终生成多

反应的主要反应入口; 第 2 种: 两个 O 原子的电子分别向 C_4H_4S 上 S—C₄ 键上 S 原子和 C₄ 原子靠近, 氧分子的双键打开变成单键, 与 S 原子和 C₄ 原子形成环状结构, 经过过渡态 TS_7 形成稳定的中间体 IM_6 , 此过程仅需克服 15.40 kJ/mol 的势垒, IM_6 的能量比反应物低 149.70 kJ/mol, 因此, 这种结合方式也是很

表 1 噻吩与 O₂ 反应的反应物、产物、中间体和过渡态的总能量 (TE)、零点振动能 (ZPVE) 以及相对能量 (RE)Table 1 Total energies (TE), zero-point vibration energies (ZPVE), and relative energies (RE) of reactants, products, intermediate, and transition states on the reaction for thiophene with O₂ kJ/mol

类 别	TE	ZPVE	RE	类 别	TE	ZPVE	RE
R	-1 846 385.13	183.31	0	TS ₁	-1 846 402.38	187.22	-21.17
P ₁	-1 846 760.49	174.40	-366.46	TS ₂	-1 846 449.78	192.18	-73.52
P ₂	-1 846 567.44	191.33	-190.34	TS ₃	-1 846 475.02	184.33	-90.91
P ₃	-1 846 209.59	161.97	196.88	TS ₄	-1 846 703.17	180.72	-315.46
P ₄	-1 846 778.07	185.51	-395.15	TS ₅	-1 846 817.72	188.34	-437.62
IM ₁	-1 846 518.22	196.12	-145.91	TS ₆	-1 846 637.41	178.64	-247.62
IM ₂	-1 846 537.78	194.51	-163.86	TS ₇	-1 846 365.83	187.21	15.40
IM ₃	-1 846 791.59	183.10	-406.26	TS ₈	-1 846 520.63	191.10	-143.30
IM ₄	-1 846 825.23	189.50	-446.30	TS ₉	-1 846 525.54	188.57	-145.68
IM ₅	-1 846 822.46	189.21	-443.23	TS ₁₀	-1 846 550.01	185.55	-167.13
IM ₆	-1 846 524.80	193.35	-149.71	TS ₁₁	-1 846 491.51	186.99	-110.06
IM ₇	-1 846 584.62	190.14	-206.32	TS ₁₂	-1 846 071.85	180.60	315.99
IM ₈	-1 846 601.85	190.74	-224.15	TS ₁₃	-1 846 187.56	183.41	197.46
IM ₉	-1 846 605.88	189.68	-227.12	TS ₁₄	-1 846 061.29	164.66	342.48
IM ₁₀	-1 846 283.32	186.85	98.26	TS ₁₅	-1 846 406.50	187.66	-25.73
IM ₁₁	-1 846 458.56	191.62	-81.74	TS ₁₆	-1 846 313.89	185.35	69.19
IM ₁₂	-1 846 456.80	191.33	-79.69	TS ₁₇	-1 846 349.39	180.84	38.20
IM ₁₃	-1 846 600.73	189.43	-221.72	TS ₁₈	-1 846 525.00	182.92	-139.48
IM ₁₄	-1 846 811.90	195.09	-438.56	TS ₁₉	-1 846 694.45	188.38	-314.39

图 3 在 B3LYP/6-311G 水平下噻吩结构与 O₂ 反应的反应势能面剖面图Fig. 3 Schematic profile of the potential energy surface for thiophene structure and O₂ at the B3LYP/6-311G level

容易形成的;第 3 种:两个 O 原子共同进攻 C₄H₄S 的 S 原子,形成不稳定的过渡态 TS₁₂,经过过渡态 TS₁₂ 形成稳定的中间体 IM₈,这个过程需要克服的势垒为 315.99 kJ/mol,很显然这种结合方式在反应路径的竞争处于劣势。

2.2 反应路径分析

(1) 噻吩结构与 O₂ 反应生成产物 P₁。

Path 1:从图 3 可以看出,反应物 R 经过过渡态 TS₁ 生成稳定的中间体 IM₁,此过程具体分析见 2.1 节。从图 2 可以看出,中间体 IM₁ 的 S—C₄ 键拉长,

经过过渡态 TS₂,然后 S—C₄ 键断开生成中间体 IM₂,中间体 IM₁ 的 S—C₄ 键的键长为 1.939×10^{-10} m,而过渡态 TS₂ 的 S—C₄ 键长达到 2.878×10^{-10} m,IM₁ → IM₂ 需要克服的势垒为 72.39 kJ/mol(图 3)。中间体 IM₂ 上与 C₁ 原子相连的 H 原子发生 C₁—S 邻位迁移,同时 O₁—O₂ 键作用力减弱并断开,经过过渡态 TS₃ 形成中间体 IM₃,这一过程需要克服的势垒为 72.95 kJ/mol。中间体 IM₃ 的 O₂ 原子的电子向 C₁ 原子靠近,同时 S—C₁ 键变弱,H—S 基从 C₁ 原子向 C₂ 原子迁移,经过过渡态 TS₄ 生成中间体 IM₄,O₂ 原子与 C₁ 原子连接使中间体 IM₄ 成为环状结构,IM₃ → IM₄ 需要克服的势垒为 90.80 kJ/mol。中间体 IM₄ 经过旋转过渡态 TS₅ 异构化为中间体 IM₅,这一过程需要克服的势垒为 8.68 kJ/mol。中间体 IM₅ 的 C₁—O₂ 键和 C₁—C₂ 键同时拉长,经过过渡态 TS₆ 分解为产物 P₁(HSC₂H₂CHO+CO),由 IM₅ → P₁ 需要克服很高的势垒(195.61 kJ/mol),此步在反应路径的竞争处于劣势。这条路径的速控步骤为过渡态 TS₆(势垒为 195.61 kJ/mol)。

(2) 噻吩结构与 O₂ 反应生成产物 P₂。

Path 2:反应物 R 经过过渡态 TS₇ 生成稳定的中间体 IM₆,此过程具体分析见 2.1 节反应物的初始连接。中间体 IM₆ 的 O₁—O₂ 键拉长,经过过渡态 TS₈ 后断开,异构化为稳定的中间体 IM₇,中间体 IM₆ 的

O₁—O₂ 键长为 1.483×10^{-10} m, 过渡态 TS₈ 的 O₁—O₂ 键长为 1.550×10^{-10} m, IM₆→IM₇ 过程需要克服的势垒为 6.41 kJ/mol。中间体 IM₇ 的 O₁—S 键以 S—C₁ 键为轴旋转, 经过过渡态 TS₉ 异构化为中间体 IM₈, 中间体 IM₇ 的二面角 D(O₁SC₁C₂) 为 0.25°, 过渡态 TS₉ 的二面角 D(O₁SC₁C₂) 为 61.20°, 中间体 IM₈ 的二面角 D(O₁SC₁C₂) 为 180.00°, 由 IM₇→IM₈ 需要克服的势垒为 60.64 kJ/mol。中间体 IM₈ 的 C₁ 原子自旋经过过渡态 TS₁₀, 形成中间体 IM₉, 由 IM₈→IM₉ 需要克服的势垒为 57.02 kJ/mol。中间体 IM₉ 的 O₂ 原子开始向 C₁ 原子靠近, 同时 S—C₁ 键略微拉长, 通过过渡态 TS₁₁ 后, O₂ 原子和 C₁ 原子连接成单键, 而 S—C₁ 键断裂, 分解为稳定的产物 P₂, 中间体 IM₉ 的 S—C₁ 键长为 1.710×10^{-10} m, 过渡态 TS₁₁ 的 S—C₁ 键长为 1.846×10^{-10} m, IM₉→P₂ 需要克服的势垒为 117.06 kJ/mol。

Path 3 和 Path 2 的不同点在于反应物 R 经过不同的过渡态形成中间体 IM₈, 在 Path 3 中, R→IM₈ 经过过渡态 TS₁₂, 这一过程需要克服势垒为 315.99 kJ/mol, 具体分析见 2.1 节反应物的初始连接。由 IM₈→P₂ 的过程与 Path 2 的过程相同, 在此不再赘述, 具体分析请见上文。

Path 2 和 Path 3 生成相同的产物 P₂ (C₄H₄O+SO)。Path 2 的速控步骤为 TS₁₁ (势垒为 117.06 kJ/mol); Path 3 的速控步骤为 TS₁₂ (势垒为 315.99 kJ/mol); Path 2 的速控步骤反应能垒比 Path 3 的速控步骤反应能垒低 198.93 kJ/mol, 显然, Path 2 在反应路径的竞争中优于 Path 3; Path 2 与 Path 1 相比, Path 2 的速控步骤反应能垒比 Path 1 的速控步骤反应能垒低 78.55 kJ/mol, 因此, Path 2 在反应路径的竞争中也优于 Path 1。

(3) 噻吩结构与 O₂ 反应生成产物 P₃。

Path 4 的反应物 R 异构化为中间体 IM₈ 的过程与 Path 2 相同, 具体分析请见 Path 2。在 Path 4 中, 中间体 IM₈ 的 S 原子与 C₄ 原子作用力加强并形成单键, 同时 O₂ 原子从 C₄ 原子向 S 原子迁移, 经过过渡态 TS₁₃ 形成中间体 IM₁₀, 过渡态 TS₁₃ 的 S—C₄ 键长为 2.035×10^{-10} m, 中间体 IM₁₀ 的 S—C₄ 键长为 1.908×10^{-10} m, 这一过程需要克服的势垒相当的大 (421.61 kJ/mol), 在反应路径的竞争中必处劣势。中间体 IM₁₀ 的 S 原子与两个 O 原子相连接的作用力很强, 而环状结构中 C₁—C₂ 键和 C₃—C₄ 键由于共轭键的作用作用力也很强, 因此 S—C₁ 键、S—C₂ 键和 C₂—C₃ 键同时拉长, 经过过渡态 TS₁₄ 分解为产物

P₃, IM₁₀→P₃ 需要克服的势垒为 244.22 kJ/mol。

Path 5 中反应物 R 到中间体 IM₈ 的过程和 Path 3 相同, 而 Path 5 中中间体 IM₈ 到产物 P₃ 的过程与 Path 4 相同, 在此不再分析, 具体分析请见上文。

Path 4 和 Path 5 生成相同的产物 P₃ (2C₂H₂+SO₂)。Path 4 的第 1 速控步骤为过渡态 TS₁₃ (势垒为 421.61 kJ/mol), 第 2 速控步骤为过渡态 TS₁₄ (势垒为 244.22 kJ/mol); Path 5 的第 1 速控步骤与 Path 4 相同, 第 2 速控步骤为过渡态 TS₁₂ (势垒为 315.99 kJ/mol); 从两条反应路径的第 1 速控步骤可以看出, 它们在反应路径的竞争中同样处于劣势, 更无力与 Path 2 和 Path 1 相比; Path 4 的第 2 速控步骤反应能垒比 Path 5 的第 2 速控步骤反应能垒低 71.77 kJ/mol, 显然, Path 4 优于 Path 5。

(4) 噻吩结构与 O₂ 反应生成产物 P₄。

Path 6 的初始连接方式与 Path 2 相同, 分析同上。Path 6 中中间体 IM₆ 的 S—O₁ 键断裂, 经过过渡态 TS₁₅ 异构化为中间体 IM₁₁, IM₆→IM₁₁ 需要克服的势垒为 123.98 kJ/mol。中间体 IM₁₁ 经过一个旋转过渡态 TS₁₆ 异构化为中间体 IM₁₂, O₁ 原子以 O₂ 原子为原点绕其旋转, 异构化前二面角 D(OC₄C₁C₃) 为 0.03°, 而异构化后中间体 IM₁₂ 的二面角 D(OC₄C₁C₃) 为 179.99°, 这个过程需要克服的势垒为 150.93 kJ/mol。中间体 IM₁₂ 上与 C₄ 原子相连的 H 原子的电子向 O₁ 原子靠近, 经过过渡态 TS₁₇ 后, 这个 H 原子与 C₄ 原子断开, 与 O₁ 原子连接, 在 H 原子向 O₁ 原子迁移的过程中, S 原子与 C₄ 原子的作用力加强形成单键, 形成更稳定的中间体 IM₁₃, IM₁₂→IM₁₃ 需要克服的势垒为 117.89 kJ/mol。中间体 IM₁₃ 经过 H—O₁ 基从 O₂ 原子迁移到 C₃ 原子, 形成更稳定的中间体 IM₁₄, IM₁₃→IM₁₄ 经过过渡态 TS₁₈, 这个过程需要克服的势垒为 82.24 kJ/mol。中间体 IM₁₄ 的 O₂—C₄ 键是一条双键, O₂ 原子和 C₄ 原子相互作用力很强, 又因为处在不断释放能量的环境中, S—C₄ 和 C₃—C₄ 键拉长, 经过过渡态 TS₁₉, 两条键断裂分解为产物 P₄, IM₁₄→P₄ 需要克服的势垒为 124.17 kJ/mol。

Path 6 生成产物 P₄ (HOC₂H₂CHS+CO), 这条路径的速控步骤为过渡态 TS₁₆ (势垒为 150.93 kJ/mol); 与 Path 1 相比, Path 6 速控步骤的反应能垒比 Path 1 速控步骤的低 44.68 kJ/mol; 而比生成 P₂ 的 Path 2 高 33.87 kJ/mol; 因此, Path 6 在反应路径中的竞争力强于 Path 1, Path 2 的竞争力优于 Path 6。

综上所述, 噻吩结构和 O₂ 反应的 6 条反应路径的难易程度为: Path 2 > Path 6 > Path 1 > Path 3 > Path 4 > Path 5。

3 结 论

(1) 经计算可知, 噻吩结构与 O_2 反应的 6 条反应路径中, 路径 Path 2 ($R \rightarrow TS_7 \rightarrow IM_6 \rightarrow TS_8 \rightarrow IM_7 \rightarrow TS_9 \rightarrow IM_8 \rightarrow TS_{10} \rightarrow IM_9 \rightarrow TS_{11} \rightarrow P_2$) 的反应势垒最低, 为主反应路径, 其次就是路径 Path 6 ($R \rightarrow TS_7 \rightarrow IM_6 \rightarrow TS_{15} \rightarrow IM_{11} \rightarrow TS_{16} \rightarrow IM_{12} \rightarrow TS_{17} \rightarrow IM_{13} \rightarrow TS_{18} \rightarrow IM_{14} \rightarrow TS_{19} \rightarrow P_4$)。

(2) 计算结果表明, 噻吩结构与 O_2 反应的 4 种产物中, 产物 P_2 ($C_4H_4O + SO$) 是反应的主产物, P_3 ($2C_2H_2 + SO_2$) 是最难生成的产物。

(3) 煤结构中噻吩结构无需从外界吸收热量, 与氧气接触即可被氧化。

参考文献:

- [1] Gryglewicz G, Jasieńko S. Sulfur groups in the cokes obtained from coals of different ranks[J]. Fuel Process Technol., 1988, 19(1): 51-59.
- [2] Miura K, Mae K, Shimada M, et al. Analysis of formation rates of sulfur-containing gases during the pyrolysis of various coals[J]. Energ. Fuel, 2001, 15(3): 629-636.
- [3] 孙成功, 李保庆, Snape C E. 煤中有机硫形态结构和热解过程硫变迁特性的研究[J]. 燃料化学学报, 1997, 25(4): 358-362.
Sun Chenggong, Li Baoqing, Snape C E. Characterization of organic sulfur forms in some chinese coals by high pressure TPR and sulphur transfer during hydropyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1997, 25(4): 358-362.
- [4] 谢建军, 杨学民, 吕雪松, 等. 煤热解过程中硫氮分配及迁移规律研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(11): 1214-1218.
Xie Jianjun, Yang Xuemin, Lü Xuesong, et al. Progress on transformation behavior of sulfur and nitrogen during coal pyrolysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(11): 1214-1218.
- [5] Ling Lixia, Zhang Riguang, Wang Baojun, et al. Density functional theory study on the pyrolysis mechanism of thiophene in coal[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2009, 905(1): 8-12.
- [6] Ling Lixia, Zhang Riguang, Wang Baojun, et al. DFT study on the sulfur migration during benzenethiol pyrolysis in coal[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2010, 952(1): 31-35.
- [7] 邓存宝, 王继仁, 邓汉忠, 等. 氧在煤表面 $-CH_2-NH_2$ 基团上的

化学吸附[J]. 煤炭学报, 2009, 34(9): 1234-1238.

Deng Cunbao, Wang Jiren, Deng Hanzhong, et al. Chemical adsorption of O_2 adsorbed in the coal surface $-CH_2-NH_2$ group[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(9): 1234-1238.

- [8] 邓存宝, 王雪峰, 王继仁, 等. 煤表面含 S 侧链基团对氧分子的物理吸附机理[J]. 煤炭学报, 2008, 33(5): 556-560.

Deng Cunbao, Wang Xuefeng, Wang Jiren, et al. Physical adsorption mechanism of coal surface containing sulfur group adsorption to more oxygen molecule[J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(5): 556-560.

- [9] 邓存宝, 王继仁, 叶 兵, 等. 煤表面对单氧分子的物理吸附机理[J]. 中国矿业大学学报, 2008, 37(2): 171-175.

Deng Cunbao, Wang Jiren, Ye Bing, et al. Physical mechanism of a single oxygen molecule adsorbs to the coal surface[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2008, 37(2): 171-175.

- [10] 元 雪, 石秋杰, 谌伟庆, 等. Mo 对非晶态合金 Ni-B/薄水铝石催化剂上噻吩加氢脱硫性能的影响[J]. 催化学报, 2012, 33(3): 543-549.

Qi Xue, Shi Qiujie, Chen Weiqing, et al. Effect of Mo on performance of Ni-B/boehmite amorphous alloy catalyst for thiophene hydrodesulfurization[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(3): 543-549.

- [11] 高晓明, 付 峰, 武玉飞, 等. Co-BiVO₄ 光催化剂的制备及其用于光催化氧化噻吩[J]. 无机材料学报, 2012, 27(10): 1073-1078.

Gao Xiaoming, Fu Feng, Wu Yufei, et al. Preparation of Co-BiVO₄ photocatalyst and its application in the photocatalytic oxidative thiophene[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(10): 1073-1078.

- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03w, version 6.0, Gaussian[M]. Inc., Wallingford, CT, 2004.

- [13] Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, et al. A generalized synchronous transit method for transition state location[J]. Computational Materials Science, 2003, 28(2): 250-258.

- [14] Malick D K, Petersson G A, Montgomery Jr J A. Transition states for chemical reactions I. Geometry and classical barrier height[J]. The Journal of Chemical Physics, 1998, 108(14): 5704-5713.

- [15] Bakken V, Helgaker T. The efficient optimization of molecular geometries using redundant internal coordinates[J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 117(20): 9160-9174.

- [16] Ayala P Y, Schlegel H B. A combined method for determining reaction paths, minima, and transition state geometries[J]. The Journal of Chemical Physics, 1997, 107(2): 375-384.