

高正阳,李明晖,孙尧,等. 褐煤与水分子的吸附作用机理[J]. 煤炭学报, 2017, 42(S2): 505-511. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.0923

GAO Zhengyang, LI Minghui, SUN Yao, et al. Adsorption mechanism of lignite and water molecules[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(S2): 505-511. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2017.0923

褐煤与水分子的吸附作用机理

高正阳,李明晖,孙尧,赵霖

(华北电力大学(保定)能源动力与机械工程学院,河北保定 071003)

摘要:为探究褐煤吸附多层水分子的作用机理,运用 Gaussian 09 软件包建立了褐煤表面分子模型,应用密度泛函理论中的 B3LYP 方法,用 ORCA 程序计算得到 9 种不同的吸附构型及吸附能,应用波函数分析软件 Multiwfn 及 VMD 可视化程序,得到了吸附构型表面静电势分布及 RDG 等值面图,可视化地展示了弱相互作用的区域及类型,同时运用 AIM 理论分析电子密度的拓扑结构,分析原子间的成键类型及稳定性。结果表明:褐煤对水分子的吸附属物理吸附,以氢键为主,其余为范德华弱相互作用;褐煤分子的含氧官能团区域是发生吸附作用的活性位点,同时每个水分子的加入都为褐煤吸附下一层水分子提供了更多的活性位点;水分子二聚体、三聚体的形成与吸附极大地改变了褐煤的结构。

关键词:褐煤;吸附;密度泛函理论;水分子

中图分类号:TQ531

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2017)S2-0505-07

Adsorption mechanism of lignite and water molecules

GAO Zhengyang, LI Minghui, SUN Yao, ZHAO Lin

(School of Energy and Power Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: In order to explore the mechanism of multilayered water molecules adsorbed on lignite, Gaussian 09 software package was used to establish the surface model of lignite molecule. Based on the B3LYP method of density functional theory, nine different adsorption configurations and adsorption energies were calculated by using ORCA program. Using the wave function analysis software Multiwfn and VMD visualized program, the surface electrostatic potential distribution and RDG contours of the adsorbed configuration are obtained, visually reveal the regions and types of weak interaction. Meanwhile, the AIM theory was used to analyze the electronic density topological structure, and the bonding type and stability between atoms were quantitatively analyzed. Results show that the adsorption of water molecules on lignite belongs to physical adsorption. The adsorption is mainly hydrogen bond, and the rest is van der Waals weak interaction. The oxygen-containing functional groups region on lignite surface contains the active site where adsorption takes place. Meanwhile each water molecule provides more active sites for the adsorption of the next layer of water molecules by lignite. The formation and adsorption of dimer water molecules and trimer water molecules greatly alter the structure of lignite.

Key words: lignite; adsorption; density functional theory; water molecules

我国褐煤资源丰富,已探明储量超 1 300 亿 t,占全国煤炭储量的 13% 左右^[1]。褐煤成煤时期短,水分含量高,具有较多微孔结构,这些微孔结构发达,有较强的吸水和储水能力^[2]。褐煤的另一特点是含氧

量高,大约为 15% ~ 30%,大部分以含氧官能团的形式存在,含氧官能团以酚羟基为主,其次是羟基、羰基和羧基,以及少量甲氧基^[3-4]。

目前国内外大多研究都采用实验方法,对温度、

压力、煤的变质程度、煤中的水分及空间结构等影响因素已经有了相对一致的研究成果^[5-6],但这些实验无法从微观层面上了解煤吸附水的机理。采用量子理论计算从分子层面上进行研究,为今后探究煤与水的微观反应机理提供一种新的方法。WU^[7]和 LIU^[8]等应用密度泛函理论研究了低阶煤的脱水性能与含氧官能团的关系,计算表明含氧官能团具有很强的亲水性,去除含氧官能团后低阶煤结合水的能力显著降低。本文为从分子层面上研究褐煤表面吸附水分子的微观机理,应用密度泛函理论对褐煤吸附水分子的过程进行了理论计算,通过吸附水分子后静电势的分布,研究静电势在煤水结合、吸附构型中的影响,利用可视化程序展示出褐煤分子和水分子的相互作用区域,通过拓扑分析定性得到原子间的成键类型,揭示褐煤与水分子相互作用的微观机理。

1 计算方法

根据褐煤结构的化学特点,结合 Wender 模型^[9]与 Kumagai^[10]提出的褐煤基本结构单元,用截断和氢饱和方法适度简化,利用 Gaussian 09 软件包^[11]构建褐煤分子模型,如图 1 所示。利用 ORCA^[9]软件进行结构优化和能量计算,结构优化采用 B3LYP-D3-gCP 方法和 def2-SVP 基组^[12],能量计算采用 def2-QZVPP 基组^[13],其中 D3(BJ)方法^[14]用于色散相互作用校正,gCP^[15]方法用于获得基组重叠误差(BSSE)校正能,分别得到 9 种不同吸附构型。使用波函数分析软件 Multiwfn^[16]结合可视化软件 VMD^[17]分析褐煤分子表面静电势分布情况,应用约化密度梯度函数分析典型吸附构型中相互作用的类型及位置,同时,在 AIM 理论^[18-19]基础上对电子密度分布函数 $\rho(r)$ 做拓扑结构,定量分析原子间的成键类型及强度,探究含氧官能团的存在对褐煤吸附水分子的影响,以及水分子的加入对褐煤结构的影响。

煤水复合物的吸附能计算公式^[20]:

$$\Delta E_{\text{ads}} = [E_{\text{surf}+n\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{surf}} - nE(\text{H}_2\text{O})]/n$$

E_{surf} 和 $E(\text{H}_2\text{O})$ 分别为褐煤分子和水分子的能量,如果吸附能绝对值在 0 ~ 41.84 kJ/mol,吸附作用弱,为物理吸附;吸附能绝对值在 62.76 ~ 1004.16 kJ/mol,吸附作用较强,为化学吸附。

2 结果及分析

2.1 褐煤分子表面静电势

褐煤分子表面含氧官能团能够作为主要的吸附中心与水分子形成氢键^[21],因此研究分子表面静电势对于预测吸附反应位点及分子间结合模式具有重

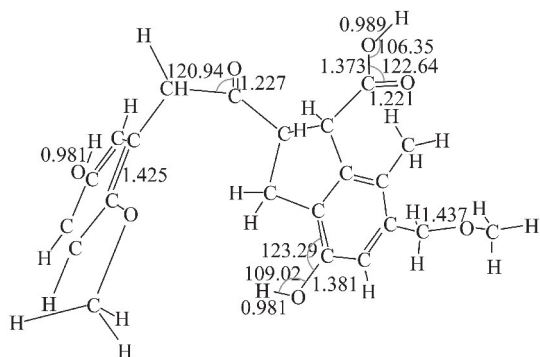


图 1 褐煤分子模型

Fig. 1 Lignite molecular model

要意义。

褐煤分子表面静电势如图 2 所示,图 3 为不同静电势区间内的分子表面积,可看出褐煤分子表面呈现较大的正电势和负电势,苯环周围出现负电势,其值在 -62.76 kJ/mol 左右,主要由 π 电子云的堆积产生。羟基、羧基、羰基、甲基等主要含氧官能团的氧原子由于孤电子对的存在,使得其周围呈现较大的负电势 (< -104.6 kJ/mol),而氢原子周围呈现较大的正电势 (> 104.6 kJ/mol),静电势的极值点均出现在含氧官能团的氧原子和氢原子附近,说明与苯环、甲基等结构相比,含氧官能团更易与水分子发生以静电力为主的吸附反应,且褐煤分子与其他煤阶相比存在更

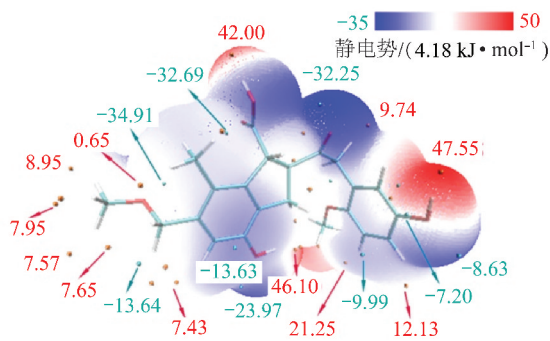


图 2 褐煤分子表面静电势

Fig. 2 Electrostatic potential of lignite molecule surface

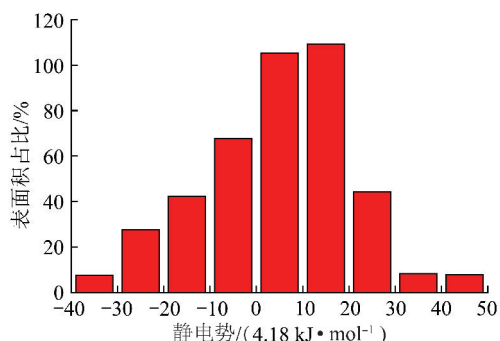


图 3 不同静电势区间的分子表面积

Fig. 3 Molecular surface area of different electrostatic potentials

多的含氧官能团,为褐煤分子表面静电势带来了更多极值点,从而为水分子提供了更多吸附位点。

2.2 吸附构型及相互作用能

图 4 中(a)~(c)为褐煤分别吸附 1~3 个水分子时的构型,可以看出水分子的吸附位点位于褐煤表

面分子模型中的侧链,水分子中的氢原子靠近静电势为负的区域,氧原子靠近静电势为正的区。表 1 给出了构型的相互作用能, ΔE_{ads} 为考虑了重叠基组误差修正后的相互作用能。表 2 为桥键两端苯环所在平面的二面角。

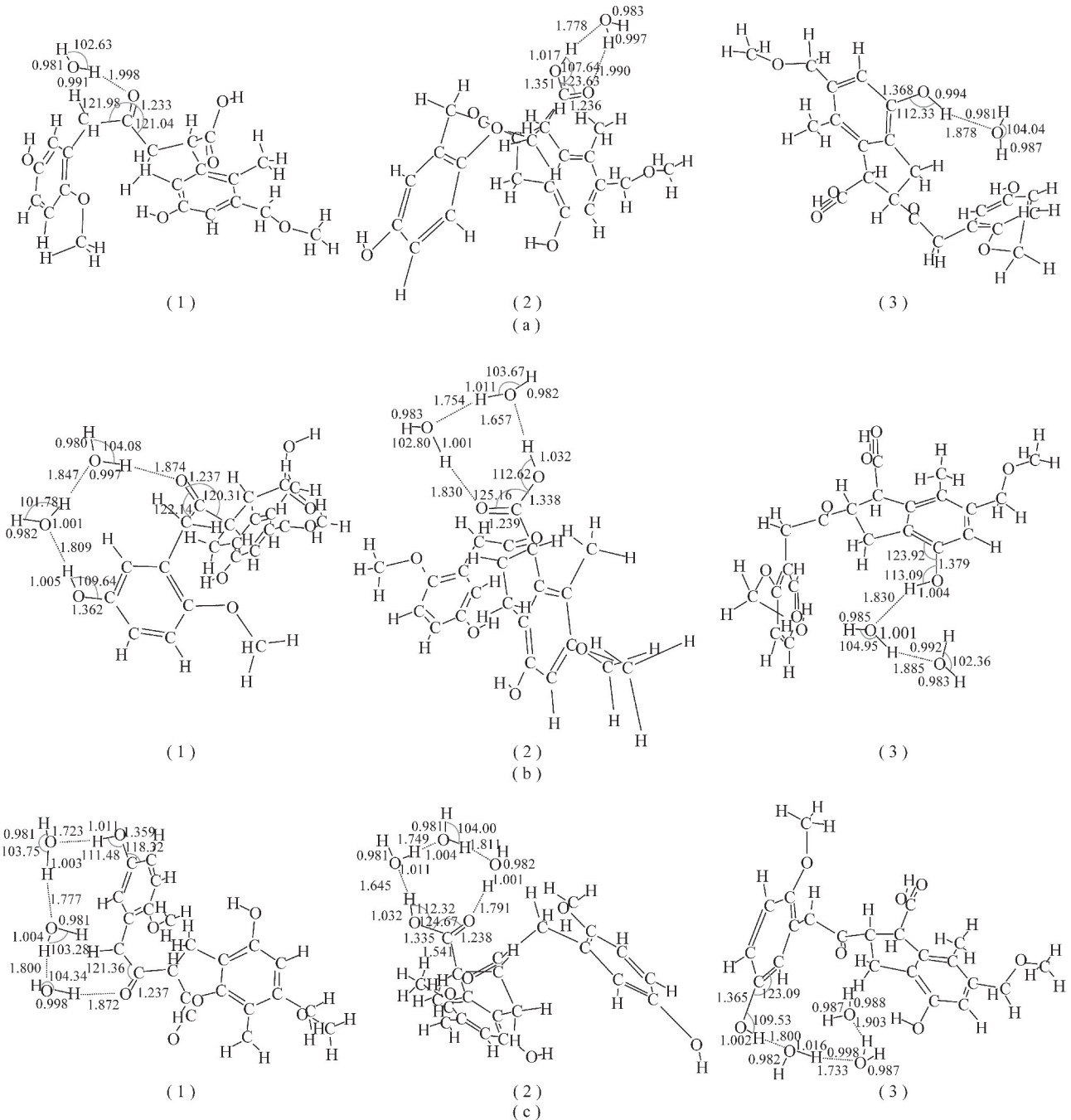


图 4 煤水吸附构型

Fig. 4 Lignite-water adsorption configuration

由表 1 看出水分子在褐煤表面的吸附均属于物理吸附。构型(a)中单个水分子分别吸附于羰基、羧基、羟基,吸附能绝对值为 38.24,49.96,43.14 kJ/mol,表明水分子吸附在羧基和羟基上时更加稳定,与构型(a1)和(a3)相比,构型(a2)水分子中

的氢原子和氧原子分别与羧基中的氧原子和氢原子存在相互作用,因此吸附稳定性最强。

构型(b1)中水分子二聚体与褐煤分子的羰基和酚羟基存在相互作用,并形成环状结构,吸附较为稳定,吸附能绝对值为 49.33 kJ/mol。(b2)中两层水分

子之间存在氢键作用,吸附能绝对值为49.45 kJ/mol。构型(b3)中水分子二聚体仅吸附在羟基的氢原子上,与其他吸附位点没有相互作用,所以稳定性与构型(b2),(b3)相比略有下降。

表1 煤水吸附构型的吸附能

Table 1 Adsorption energy of lignite-water adsorption configuration

构型	$\Delta E_{\text{ads}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
(a1) lignite ··· CO-H ₂ O	-38.24
(a2) lignite ··· COOH-H ₂ O	-49.96
(a3) lignite ··· OH-H ₂ O	-43.14
(b1) lignite ··· CO-2H ₂ O	-49.33
(b2) lignite ··· COOH-2H ₂ O	-49.45
(b3) lignite ··· OH-2H ₂ O	-42.84
(c1) lignite ··· CO-3H ₂ O	-44.64
(c2) lignite ··· COOH-3H ₂ O	-45.06
(c3) lignite ··· OH-3H ₂ O	-48.49

表2 桥键两端苯环所在平面的二面角

Table 2 Dihedral angle of two benzene rings

构型	$D/(\text{°})$	$\Delta D(D-D\text{lignite})/(\text{°})$
lignite	100.891 6	
(a1)	114.775 6	13.884 0
(a2)	107.304 0	6.412 4
(a3)	101.947 1	1.055 5
(b1)	114.265 9	13.374 3
(b2)	108.242 7	7.351 1
(b3)	97.560 6	-3.331 0
(c1)	107.887 1	6.995 5
(c2)	113.579 5	12.687 9
(c3)	86.002 7	-14.888 9

构型(c1),(c2),(c3)为褐煤表面吸附水分子三聚体的构型,构型(c1)和构型(c3)为链状三聚体,构型(c2)为环状三聚体。(c1)中水分子三聚体同时吸附于羰基及酚羟基上,构型(c3)中水分子吸附于两个酚羟基上,构型(c2)中水分子三聚体同时吸附于同一官能团(羧基)的氢原子及氧原子上,与褐煤分子的结合更加稳定。

由图4看出随着水分子的加入,各含氧官能团原子间的键长分别发生了不同程度的拉长,羰基侧 C=O 键键长由 0.122 7 nm 分别伸长为 0.123 3, 0.123 7, 0.123 7 nm, 羧基侧的 C=O 键键长由 0.122 1 nm 伸长为 0.123 6, 0.132 9, 0.123 8 nm, 羟基侧 O—H 键键长由 0.098 1 nm 伸长为 0.099 4,

0.100 4, 0.098 7 nm。由表3看出随着吸附水分子数目的增多,褐煤分子桥键两端苯环的二面角逐渐变大,吸附三层水分子时与原始褐煤分子的二面角差值分别达到 16.995 5°, 12.687 9°, -14.888 9°, 此时水分子三聚体吸附在一个或两个含氧官能团上,与褐煤分子形成环状结构,导致两苯环间二面角发生大幅度改变,可以推测在更多水分子加入后,分别与褐煤分子的多个含氧官能团发生吸附作用,将会极大地改变褐煤分子的构型,这也符合在褐煤深度干燥过程中,褐煤结构被不可逆地破坏的结论。

2.3 吸附构型静电势分析

图5为不同官能团吸附水分子后的分子表面静电势分布区间,可观察到吸附水分子前后,褐煤分子表面静电势为负的区域都远大于静电势为正的区间。图5(a)为水分子吸附在羰基侧的静电势分布,可得到褐煤表面静电势为负的区域占比为72.49%,吸附1~3个水分子后,静电势为负的区域占比分别为70.65%, 72.05%, 67.53%,图5(b)和5(c)中静电势为负的区域占比分别为71.45%, 71.64%, 71.98%和71.99%, 59.99%, 67.57%,表明在吸附

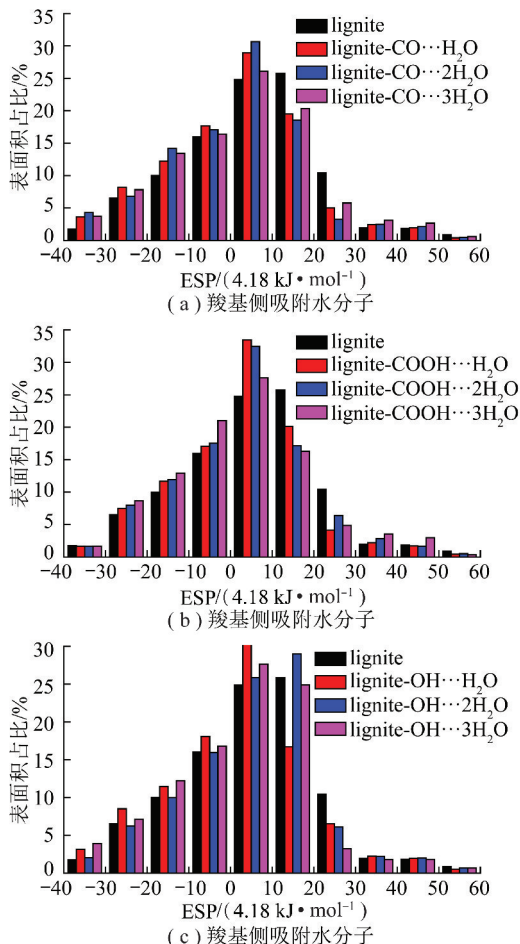


图5 不同静电势区间的表面积占比

Fig. 5 Surface area ratio of different electric potential area

水分子后,复合物表面静电势为负的区域减少,静电势为正的区域增加。由图 5(a)得到褐煤表面静电势绝对值较高($>104.5 \text{ kJ/mol}$)的区域占比 13.46%,羟基侧吸附水分子后,该区域占比分别增至 16.67%,16.24%,17.95%,图 5(b)中为 13.32%,14.43%,17.13%,图 5(c)中为 16.46%,13.28%,15.39%,表明水分子的加入使复合物的整体静电势水平有所提升,相对静电势较大值的区域比例增加。

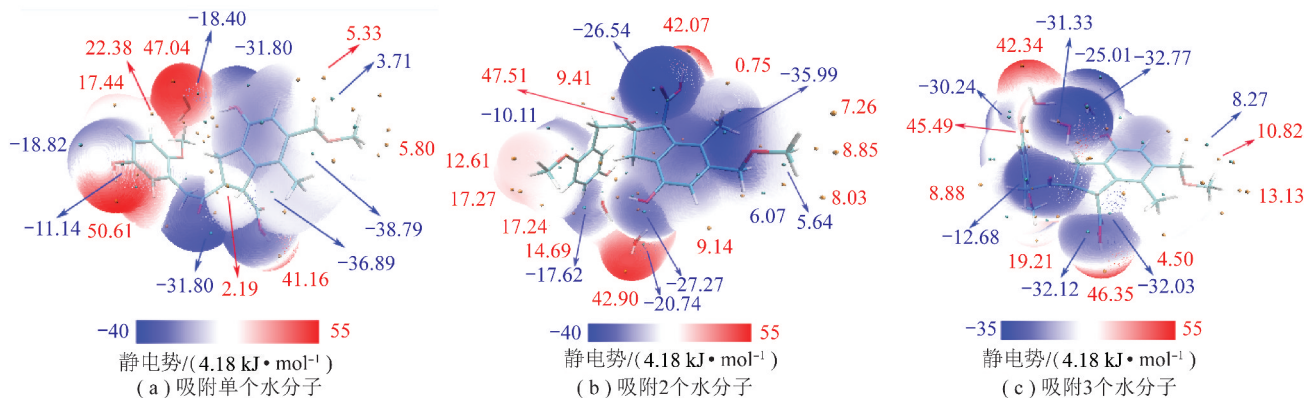


图 6 羟基侧吸附水分子的静电势分布

Fig. 6 Distribution of ESP of water molecules adsorbed on hydroxyl side

根据对吸附构型表面静电势分布和极值点的计算分析,随着吸附水分子数的增加,整个平衡构型的静电势极值点分布并无太大变化,只增加了静电势数值较大的区域。由于水分子属于极性分子,对于每个水分子的加入,水分子中的自由态 O—H 键的极性提高了构型的整体静电势水平,褐煤分子表面依靠静电作用吸附反应物的表面区域增加,复合物构型的极值点个数增多,从而为吸附反应提供了更多的活性位点。

2.4 弱相互作用图形化分析

杨伟涛课题组^[22]提出一种约化密度梯度函数(RDG)分析法,目的在于凸显出体系中涉及弱相互作用的区域,研究对象主要为氢键、静电、范德华作用。该方法定义了一个实空间函数,以空间上各点的约化密度梯度(RDG)函数和 $\text{sign}[\lambda_2(r)]\rho(r)$ 函数的计算值,做可视化的 RDG 等值面图。RDG 填色等值图中深蓝色的区域表示存在氢键作用,绿色区域表示存在范德华弱相互作用。散点图的左侧区域存在若干条垂直于横轴的“突刺”,“突刺”上的点正是弱相互作用区域所对应的点,对应的横轴数值越小,体系中相互作用能越大,选取构型(a2),(b2),(c2),(c3)作为分析对象绘制 RDG 填色等值面和散点,如图 7 所示。

RDG 填色等值面清晰的呈现出褐煤分子与水分子的相互作用区域。图 7(a)所示构型中水分子中的

同时可观察到水分子的吸附只对所在吸附区域的静电势极性分布产生影响,对其他区域的静电势极性分布影响极小。

图 6 为褐煤分子含氧官能团羟基侧分别吸附 1~3 个水分子后的表面静电势,随着吸附水分子个数的增加,吸附构型中出现了水分子二聚体、三聚体,与羟基形成环状结构,代表负静电势的蓝色区域增多,代表正静电势的红色区域明显减少。

氧原子与羧基之间存在深蓝色等值面,表明二者以氢键方式结合,氢原子与羧基中的氧原子之间存在绿色等值面,表明存在范德华弱相互作用;散点图中两条较为明显的突刺对应的横坐标分别为 -0.04 a. u. 及 -0.026 a. u. 。图 7(b)所示的构型中,水分子二聚体与羧基的氢原子和氧原子之间形成氢键作用,同时二聚体内水分子之间呈现深蓝色区域,表明水分子二聚体以氢键的形式结合,且氢键作用很强,散点图中最左侧“突刺”对应的横坐标为 -0.042 a. u. ,表明复合物构型中存在强氢键。图 7(c)所示的构型中,水分子以氢键结合并形成三聚体,同时水分子三聚体和羧基的氢原子及氧原子分别存在氢键作用,与羟基形成环状作用,从而形成稳定的吸附构型;散点图中左侧突刺对应的横坐标为 -0.042 a. u. 。观察图 7(d)可发现构型(c3)的散点图中存在多处突刺,且突刺对应的横坐标数值很小,为 -0.045 a. u. ,说明构型相互作用能很大,由 RDG 等值面图看出,水分子附近有三处区域呈现深蓝色,表明形成三处氢键作用,从而解释了吸附能大于构型(c1)和(c2)的原因。

2.5 AIM 电子密度分析

20 世纪 60 年代,BADER 等^[23]提出 Atoms in Molecules (AIM) 的理论方法,将电子密度分布 $\rho(r)$ 的拓扑结构运用于原子之间成键和结构稳定性的分析。 $\rho(r)$ 的拓扑特征和其关键点有关,通过 (ω, σ) 来标记不同类型的关键点,其中 ω 表示关键点处

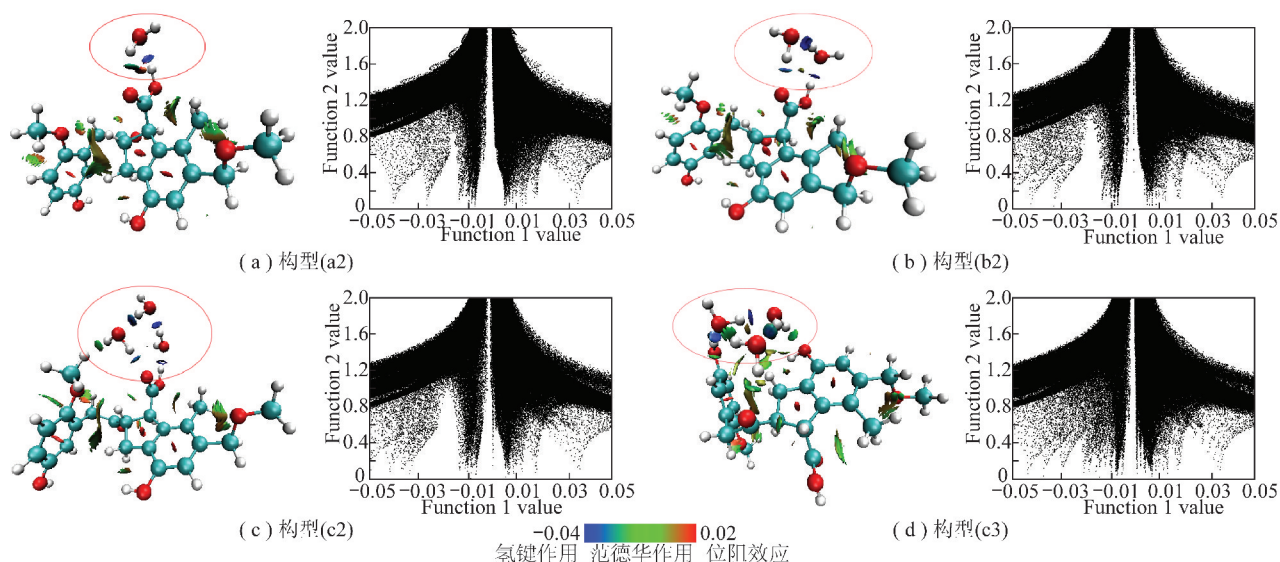


图7 RDG 填色等值面及散点

Fig. 7 RDG coloring contours and scatter plots

Hessian 矩阵的秩, σ 为矩阵所有本征值的符号差。将满足(3, -1)的关键点记为键鞍点, 键鞍点的存在表明两原子间有成键作用。Hessian 矩阵的轨迹称为电子密度拉普拉斯量: $\nabla^2\rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ 。根据 Popelier 等^[24-25] 提出的标准, 氢键键鞍点处的电子密度 ρ_c 值在 0.002 ~ 0.035 a. u., 电子密度的拉普拉斯量 $\nabla^2\rho_c$ 在 0.024 ~ 0.139 a. u.。

由表 3 看出所有构型中键鞍点处的 $\nabla^2\rho_c$ 值均为正值, 表明此处区域没有电子密度聚集, 此时原子间相互作用的本质是静电或范德华相互作用。构型(a1)中水分子与褐煤分子形成 2 个氢键, $\nabla^2\rho_c$ 值分别为 0.066 5, 0.032 4, 表明成键强度较弱, 而构型(a2)中 O54 和 H25 之间键鞍点处的 $\nabla^2\rho_c$ 值为 0.114 6, 表明此处氢键作用较强, 表现为吸附能绝对值的增大。构型(a3)中 O54 和 H19 之间键鞍点处的 $\nabla^2\rho_c$ 值为 0.020 3, 略小于氢键的成键范围, 由 RDG 填色图可得到此处为范德华相互作用。构型(b1)和(b2)中键鞍点处的 $\nabla^2\rho_c$ 值几乎都大于 0.1, 表明此处的氢键作用强, 相比之下构型(b3)中的 $\nabla^2\rho_c$ 值分别为 0.101 6, 0.088 9, 0.058 2, 因此在两层水吸附构型中的稳定性最差。同样在构型(c2)中得到 H25 和 O54 之间键鞍点处的 $\nabla^2\rho_c$ 值为 0.145 9, 氢键作用很强, 表现为吸附能数值较大。

3 结 论

(1) 水分子在褐煤分子表面的吸附属于物理吸附, 主要作用方式为氢键, 其余为范德华弱相互作用, 各水分子之间以氢键连接, 吸附构型的稳定性随着氢

表 3 键鞍点处的特征值

Table 3 Characteristic value of the saddle point

构型	键鞍点	ρ_c	$\nabla^2\rho_c$
(a1)	H(H ₂ O)—O(—CO)	0.011 7	0.066 5
	O(H ₂ O)—H(Benzene)	0.007 3	0.032 4
(a2)	O(H ₂ O)—H(—COOH)	0.020 2	0.114 6
	H(H ₂ O)—O(—COOH)	0.013 2	0.070 8
(a3)	O(H ₂ O)—H(—OH)	0.015 1	0.094 8
	O(H ₂ O)—H19(Benzene)	0.002 6	0.020 3
	O(H ₂ O)—O(—CO)—	0.014 9	0.092 1
(b1)	O(H ₂ O)—H(H ₂ O)	0.016 5	0.103 1
	O(H ₂ O)—H(—OH)	0.018 3	0.107 6
(b2)	O(H ₂ O)—H(—COOH)	0.026 4	0.139 2
	H(H ₂ O)—O(H ₂ O)	0.021 3	0.121 3
	H(H ₂ O)—O(—COOH)	0.016 5	0.104 9
(b3)	O(H ₂ O)—H(—OH)	0.017 8	0.101 6
	H(H ₂ O)—O(H ₂ O)	0.016 1	0.088 9
(c1)	H(H ₂ O)—O20(—OH)	0.010 7	0.058 2
	H(H ₂ O)—O(—CO)	0.015 5	0.092 8
	O(H ₂ O)—H(H ₂ O)	0.018 4	0.113 0
	O(H ₂ O)—H(H ₂ O)	0.019 1	0.122 1
(c2)	O(H ₂ O)—H(—OH)	0.022 3	0.130 9
	O(H ₂ O)—H(—COOH)	0.026 5	0.145 9
	H(H ₂ O)—O(H ₂ O)	0.021 0	0.123 8
	H(H ₂ O)—O(H ₂ O)	0.018 4	0.107 3
	H(H ₂ O)—O(—COOH)	0.016 9	0.117 5
(c3)	O(H ₂ O)—H(—OH)	0.018 6	0.113 0
	O(H ₂ O)—H(H ₂ O)	0.007 9	0.040 2
	O(H ₂ O)—H(H ₂ O)	0.014 8	0.087 7
	H(H ₂ O)—O(H ₂ O)	0.021 9	0.126 6

键的增多而提高。

(2)褐煤分子表面静电势为负的区域远大于静电势为正的区,含氧官能团附近存在大量静电势极值点,为水分子的吸附提供了活性位点,水分子的加入使复合物中相对静电势较大值的区域比例增加,并为褐煤分子提供了更多的静电势极值点,从而增加了吸附反应的活性位点。

(3)随着水分子数目的增加,逐渐形成水分子二聚体、三聚体,与褐煤分子的一个及多个含氧官能团发生吸附作用,与褐煤分子形成环状结构,极大地改变了褐煤的结构。

参考文献 (References):

[1] 傅雪海,路露,葛燕燕,等.我国褐煤资源及其物性特征[J].煤炭科学技术,2012,40(10):104-107.
FU Xuehai, LU Lu, GE Yanyan, et al. Lignite resources and their physical characteristics in China. [J]. Coal Science and Technology, 2012, 40(10):104-107.

[2] 王宝俊,凌丽霞,章日光,等.煤热化学性质的量子化学研究[J].煤炭学报,2009,34(9):1239-1243.
WANG Baojun, LING Lixia, ZHANG Riguang, et al. Quantum chemistry study on thermochemical properties of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(9):1239-1243.

[3] 王永刚,周剑林,陈艳巨,等. C13 固体核磁共振分析煤中含氧官能团的研究[J].燃料化学学报,2013,41(12):1422-1426.
WANG Yonggang, ZHOU Jianlin, CHEN Yanju, et al. Study on oxygen containing functional groups in coal by solid state nuclear magnetic resonance [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(12):1422-1426.

[4] 辛海会,王德明,戚绪尧,等.褐煤表面官能团的分布特征及量子化学分析[J].工程科学学报,2013,35(2):135-139.
XIN Haihui, WANG Deming, QI Xuyao, et al. Distribution and quantum chemistry analysis of surface functional groups of lignite. [J]. Chinese Journal of Engineering, 2013, 35(2):135-139.

[5] CHARRIÈRE D, BEHRA P. Water sorption on coals[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2010, 344(2):460-467.

[6] FENG Xiaofei, ZHANG Cheng, TAN Peng, et al. Experimental study of the physicochemical structure and moisture readsorption characteristics of Zhaotong lignite after hydrothermal and thermal upgrading [J]. Fuel, 2016, 185:112-121.

[7] WU Junhong, WANG Jie, LIU Jianzhong, et al. Moisture removal mechanism of low-rank coal by hydrothermal dewatering: Physicochemical property analysis and DFT calculation [J]. Fuel, 2017, 187:242-249.

[8] LIU Jianzhong, WU Junhong, ZHU Jiefeng, et al. Removal of oxygen functional groups in lignite by hydrothermal dewatering: An experimental and DFT study [J]. Fuel, 2016, 178:85-92.

[9] WENDER I. Catalytic synthesis of chemicals from coal [J]. Catalysis Reviews, 1976, 14(1):97-129.

[10] KUMAGAI H, HAYASHI J, CHIBA T, et al. Change in physical

and chemical characteristics of brown coal along with a progress of moisture release [J]. Fuel & Energy Abstracts, 1999, 43(10):2-5.

[11] GAO Zhengyang, DING Yi, YANG Weijie, et al. DFT study of water adsorption on lignite molecule surface [J]. Journal of Molecular Modeling, 2017, 23(1):27.

[12] WEIGEND F, AHLRICHS R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn; Design and assessment of accuracy. [J]. Physical Chemistry Chemical Physics; PCCP, 2005, 7(18):3297-3305.

[13] WEIGEND F A R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn; design and assessment of accuracy [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005, 7(8):3297-3305.

[14] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [J]. Journal of Computational Chemistry, 2011, 32(7):1456-1465.

[15] KRUSE H, GRIMME S. A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems [J]. Journal of Chemical Physics, 2012, 136(15):154101.

[16] LU Tian, CHEN Feiwu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5):580-592.

[17] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1):33-38.

[18] BADER R F W. A quantum theory of molecular structure and its applications [J]. Cheminform, 1992, 23(3):893-928.

[19] TAVAKOL H, MOLLAEI-RENANI A. DFT, AIM, and NBO study of the interaction of simple and sulfur-doped graphenes with molecular halogens, CH₃OH, CH₃SH, H₂O, and H₂S [J]. Structural Chemistry, 2014, 25(6):1659-1667.

[20] CHEN Jianhua, LONG Xianhao, CHEN Ye. Comparison of multilayer water adsorption on the hydrophobic galena (PbS) and hydrophilic pyrite (FeS₂) surfaces: A DFT study [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(22):11657-11665.

[21] ŠVÁBOVÁ M, WEISHAUPTOVÁ Z, PÍBYL O. Water vapour adsorption on coal [J]. Fuel, 2011, 90(5):1892-1899.

[22] JOHNSON E R, KEINAN S, MORISÁNCHEZ P, et al. Revealing Non-Covalent Interactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(18):6498-6506.

[23] BADER R F W, SLEE T S, CREMER D, et al. ChemInform abstract; Description of conjugation and hyperconjugation in terms of electron distributions [J]. Journal of the American Chemical Society, 1983, 105(45):5061-5068.

[24] POPELIER P L A. Characterization of a Dihydrogen Bond on the Basis of the Electron Density [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1998, 555(1):101-111.

[25] KOCH U, POPELIER P L A. Characterization of C-H-O hydrogen bonds on the basis of the charge density [J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(24):9747-9754.