

分子动力学模拟在煤结构及相关研究中的应用

王善彪,秦志宏,周婧兰,连露露,杨小芹,林 喆

(中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州 221116)

摘 要:随着计算机技术的深入发展和不同类型分子动力学模拟软件的开发运用,更多的煤科学科研人员从事煤大分子的动力学模拟计算领域研究,从煤的结构特征、孔径分布特性、热力学特性和基于孔径分布的吸附特性等方面,深入研究煤炭这一聚集体系所表现出的深层信息,理解其所能表现出的动力学行为特征,从而有效解决了实验室中无法解决的一些问题,为煤炭的高效综合利用提供了更多的基础理论支持。笔者综述了分子动力学模拟技术在煤大分子结构、煤炭吸附性质、油页岩干酪根分子结构及分子识别等方面的研究进展,简要介绍了相关的研究成果,指出利用计算机技术研究煤结构及其功能机制存在的不足,认为这种不足往往不是计算技术如分子动力学模拟本身的问题,而是复杂煤结构解析不到位的问题。若结合萃取反萃取之煤全组分分离方法以及由此建立的煤嵌布结构模型新理论,并通过分子动力学模拟技术深入研究煤族组分分子结构细节、热变化行为和性质演变等,不仅能验证相关理论的正确性,完成试验技术所不能完成的工作,而且有可能进一步推进煤结构和煤反应性机理的研究。

关键词:分子动力学;煤结构;计算机模拟;分子结构;分子识别;吸附

中图分类号:TQ53

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)01-0029-06

Application of molecular dynamics simulation in coal structure and related fields

WANG Shanbiao, QIN Zhihong, ZHOU Jinglan, LIAN Lulu, YANG Xiaoqin, LIN Zhe

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: With the further development of computer technologies and the application of different types of molecular dynamics simulation software, more and more coal scientists have devoted themselves into the field of dynamics simulation calculation for coal macromolecules. The deep information of the coal aggregation system were studied and their dynamic behavior characteristics were clarified in various aspects of structural characteristics, pore size distribution, thermodynamics characteristics and adsorption characteristics based on pore size distribution, etc. Therefore, the dynamics simulation calculation can effectively solve some problems that cannot be solved in the laboratory and provide more basic theoretical support for the efficient and comprehensive utilization of coal. In this paper, the progress of molecular dynamics simulation techniques in the studies of coal macromolecular structure, coal adsorption properties and kerogen molecular structure of oil shale were discussed. The related research results were briefly introduced and the disadvantage of using computer technologies to study coal structure, its function and mechanism were pointed out. This disadvantage is caused by inadequate analysis of complex coal structures instead of computational techniques such as molecular dynamics simulation. Combined with the new theory of coal embedded structure model that was established through the coal all-component separation method by extraction and reverse extraction, the detailed molecular structure, thermal change behavior and property evolution of coal group components can be studied intensively by the molecular dynamics simulation technologies. This will not only be able to verify the correctness of relevant theories and complete the work that cannot be done by experiments, but also be possible to push forward the research of coal structure and coal reactivity mechanism.

Key words: molecular dynamics; coal structure; computer simulation; molecular structure; molecular recognition; adsorption

收稿日期:2018-12-02; **责任编辑:**张晓宁 **DOI:**10.13226/j.issn.1006-6772.18120211

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51674260, 51274201)

作者简介:王善彪(1992—),男,江苏徐州人,硕士研究生,研究方向为煤分子结构模拟计算。通讯作者:秦志宏(1963—),男,安徽安庆人,教授,博士,研究方向为煤结构及煤组分分离与应用。E-mail: qinzh1210@163.com

引用格式:王善彪,秦志宏,周婧兰,等.分子动力学模拟在煤结构及相关研究中的应用[J].洁净煤技术,2019,25(1):29-34.

WANG Shanbiao, QIN Zhihong, ZHOU Jinglan, et al. Application of molecular dynamics simulation in coal structure and related fields[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 29-34.



移动阅读

0 引言

随着计算机技术及分子模拟技术的发展,计算机模拟技术在化学、材料及生物医药等领域得到了广泛应用,在煤化学领域也取得突飞猛进的发展,被广泛应用于煤的结构特征^[1]、孔径分布特性^[2]、热力学特性^[3-4]和基于孔径分布的吸附特性^[5-8]等研究中。要理解类似煤炭这种大分子聚集体的功能和机制,关键在于不仅要获得这些聚集体系结构中所表现出来的深层信息,而且在充分了解结构的基础上,理解其所能表现出来的动力学行为特征。但是,囿于常规实验室试验条件的限制,难以获得这些复杂分子架构的微观细节,更难以实时观测到分子结构随着外界条件的改变而发生的变化。计算机革命使这一制约得到了极大改善,现在可通过基于第一性原理的分子动力学模拟方法来研究复杂分子体系的微观细节变化,这是 Klaus Schulten 将分子动力学模拟方法称为计算式“显微镜”^[9]的最主要原因。通过分子动力学模拟方法,不仅可以得到原子实时的运动轨迹,而且可以充分联系理论计算与实验室试验。

分子动力学模拟的基本原理是:首先建立一个具有周期性边界条件的立方盒子,且这个盒子中只包含有限个原子;然后通过随机选点方式,选定该体系中的某一位能模型,通过不断求解经典力学中的牛顿运动方程,实时记录其在各不同时刻的位置、速度和受力等;最后运用统计学方法得到体系的热力学性质、结构特性以及体系的迁移性质^[10-11]。

用于分子动力学计算的模拟软件主要包括 Gromacs、AMBER、Materials Studio、CHARMM 和 LAMMPS 等。其中 LAMMPS 即 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator 是开源软件,由 Sandia 国家实验室研发,可以支持百万级别分子量的原子分子体系,包括气态、液态、固态等相形态在各种系综下的分子动力学模拟,并支持多种势函数,基本包含了分子动力学模拟的各个应用领域。Materials Studio 分子模拟计算软件是商业分析软件,由美国 Accelrys 公司开发,它提供了全面完善的模拟环境,可帮助研究者构建、显示和分析分子、固体及材料表面的结构模型,并在模型的基础上研究和预测材料的相关性质,其最大的优点是可直观地显示模拟的过程和结果。

1 分子动力学模拟在煤大分子结构研究中的应用

1991 年,计算机辅助分子设计(CAMD)技术被

Carlson^[12]首先应用于煤大分子结构研究中。他将 Shinn、Solomon、Given 和 Wiser 的 4 种烟煤大分子结构模型进行优化,寻找到最稳定的三维空间填充模型;然后利用分子力学方法在 Dreiding 力场条件下继续对这 4 种三维空间填充模型进行进一步优化,在得到能量最低构型的基础上,分别进行分子动力学模拟。计算结果表明,由于受到芳香结构间亚甲基桥键的束缚,Given 结构显得刚性很强,而 Shinn 和 Wiser 结构由于有较多的氢键和范德华力,在构象的能量极小化过程中,分子的形状发生了较大变化,且重叠部分较多。该模拟计算结果还发现范德华力和氢键力在煤大分子结构的稳定性中至关重要。

分子动力学模拟还可用来计算煤的宏观物理性质,如溶胀行为^[13]、密度等,以及在煤炭的微观性质方面表现出的其他特征信息。Nakamura^[14]与 Murata^[15]等通过计算机分子模拟技术,构建出煤的大分子结构模型,并在充分考虑分子间相互作用的基础上,采取改良的计算模拟方法对煤大分子结构模型的密度进行计算。模拟计算结果发现,结构模型的密度受桥键长度的影响很大。

马延平^[16]分别对柳林 3 号残煤和沥青质进行了元素分析、XPS 测试和¹³C 核磁共振测试,结合分析得到的结构参数,初步构建出残煤和沥青质的分子结构模型。通过运用 Materials studio 模拟软件,对初步构建成功的残煤和沥青质单分子结构模型进行分子动力学模拟计算,得到无周期边界条件下的最低能量构型。进一步添加周期边界条件,得到周期边界条件下的最低能量构型及其密度。模拟结果表明,在稳定状态下的柳林 3 号残煤大分子结构中,范德华能>键扭转能>键角能>键伸缩能;通过添加周期性边界条件,得到该煤的密度为 1.22 g/cm³。

在 Wiser、Given、Heredy 和 Solomon 构建完成经典的 4 种煤大分子结构模型后,Spiro^[17]基于 Pauling 理论提出原子半径和键解常数,将 4 种分子模型扩大 108 倍,建立了煤大分子结构三维立体模型,且基于上述煤大分子结构模型模拟计算结果,探讨了烟煤的热解和可塑性机理。

Jones 等^[18]将 Shinn 煤大分子结构模型进行结构优化处理,得到在特定条件下最稳定的煤大分子结构,并结合 Shinn 煤大分子结构完成了 Pittsburgh 8 号煤的大分子结构模型构建;同时在原煤结构模型的基础上构建了焦的结构模型,利用 Hyperchem 软件对所建模型进行分子力学优化模拟。模拟结果表明,所构建的煤大分子结构模型的微孔率和密度

值与实验室仪器分析结果一致,因此认为通过构建的煤大分子结构模型可准确预测焦的燃烧性能。

陈皓侃等^[19]通过分子动力学模拟技术构建出不同变质程度烟煤的三维分子构型,并进行了能量参数计算。模拟结果表明,在非成键作用能中,范德华作用能在煤中起重要作用,是模型分子团聚的重要驱动力,在烟煤分子的聚集过程中起决定性作用;随着煤阶的变化,煤大分子结构模型的总势能呈先降低后升高的趋势,这可能与煤的某些宏观性质有关。

Takanohashi 等^[20]通过计算机分子模拟软件 Cerius 2 的运用,计算分析了煤大分子结构在 Dreiding 力场下因温度变化而发生的弛豫性改变。研究表明,由加热引起的煤结构不可逆的弛豫现象是原煤大分子结构在加热过程中逐渐稳定的结果。文献^[21]利用分子力学和分子动力学对沥青烯的模型结构进行模拟,认为非共价键在结构的稳定性中起重要作用;并模拟计算了沥青烯大分子结构及结构中脂肪链和极性官能团在加热过程中的结构变化,以及对聚集体稳定性的影响;最后对优化后的 3 种最优构象结构的真密度和微孔率进行了计算,结果与实测值及镜质组成成分试验值吻合较好。

2 分子动力学模拟在煤炭吸附性能研究中的应用

马延平^[16]基于已经构建完成的柳林 3 号煤的残煤和沥青质大分子结构模型,模拟了原煤和残煤超分子在 303.15 K、0~25 MPa 条件下对 CH₄、CO₂ 的一元吸附和二元混合吸附,分析煤中不同组分的竞争吸附机制,以及在原煤大分子结构和残煤超分子结构中 CH₄ 和 CO₂ 的不同吸附特性。

邵长金等^[22]运用计算机分子模拟计算软件,模拟了体系中液态水存在与否时 CH₄、N₂、CO₂ 等煤层气中不同成分对煤层表面吸附性质产生的影响,并在 COMPASS 力场下,用分子动力学模拟了煤炭的吸附性。结果表明,在无液态水存在时,碳纳米管的表面吸附能为 CO₂>CH₄>N₂;而有液态水存在时,煤层中不同组分吸附能为 N₂>CH₄>CO₂>H₂O。模拟中还发现当液态水存在时,首先在碳纳米管表面吸附一层甲烷分子;随着时间推移,聚成水膜或水滴的水分子团会附着在甲烷分子层之上,产生大量吸附位点为后续气体附着提供机会。当向模型体系中加入 N₂ 后,相比加入 CO₂,促进了碳纳米管对甲烷吸附能的降低;且当体系中注入 N₂ 和 CO₂ 混合气体时,能置换出 CH₄ 分子。

王擎等^[23]通过 Materials Studio 分子模拟软件,分别构建出高岭石、蒙脱石、生石膏和方解石等 4 种不同矿物质的大分子结构模型,然后通过分子动力学模拟技术计算 4 种不同模型的吸附量和吸附热,分析等温吸附量、吸附热及 2 者间的关系。计算结果显示,在温度和压力不变的条件下,CH₄ 和 CO₂ 分子吸附量大小表现为蒙脱石>高岭石>生石膏>方解石;压力增大时,单组分的 CH₄ 和 CO₂ 分子吸附量随之增大,且符合 Langmuir 吸附定律;CH₄ 和 CO₂ 分子在高岭石、蒙脱石、生石膏和方解石中的等量吸附热均不大于 42 kJ/mol,属于物理吸附;伴随体系温度的升高,CH₄ 和 CO₂ 分子的吸附量和吸附热减小,且 2 个分子的等量吸附热和等温吸附量之间呈良好的正相关关系。

3 分子动力学模拟在油页岩干酪根研究中的应用

油页岩属于沉积岩,其结构内部包含固体有机质^[24],通过直接燃烧或干馏可产生页岩油^[25]。仅依靠单一的实验室技术研究手段很难改善现有油页岩综合开发和应用技术,分子动力学模拟在油页岩干酪根的分子结构研究中发挥着重要作用^[26-27]。

Guan^[28]、Faulon 等^[29]在研究桦甸油页岩基础上,构造出油页岩干酪根碳骨架同分异构体,并从各种同分异构体中得到较为稳定的油页岩干酪根大分子结构模型,通过优化得到最稳定结构的分子式为 C₈₇₃H₈₉₉O₃₅₈N₁₃。Collell 等^[30-31]通过运用计算机分子模拟计算软件,初步构建了油页岩干酪根大分子三维结构模型,其化学分子式为 C₂₄₂H₂₁₉O₁₃N₅S₂;并运用分子动力学退火算法进行优化得到最稳定的分子结构模型;最后根据仪器分析得到的干酪根分子基本特征数据,利用分子动力学和蒙特卡罗法模拟计算出干酪根分子结构模型的孔隙结构。Ungerer 等^[32]针对 3 种不同成熟度的干酪根,采用分子动力学模拟方法,构建了 6 个干酪根的三维分子结构模型。Gao 等^[33]对油页岩干酪根的分子模型和结构变化进行研究,发现随着干酪根的热解,脂肪结构裂解明显,且在裂解残渣中形成新的芳香结构,芳香碳代替脂肪族碳成为残留物中的主要碳。刘向君等^[34]利用等温吸附、XRD、FTIR 和 ¹³C NMR 分析检测了四川盆地地下志留统龙马溪组下段页岩中提取的干酪根,得到重要结构信息,从而建立龙马溪干酪根的平均分子结构模型。田守增等^[35]在构建腐泥型、混合型和腐植型 3 种不同的干酪根分子模型基础上,通过 Materials Studio 软件的 Sorption 模块模拟

分析了甲烷分子在干酪根分子中的吸附行为,并进行试验验证。模拟结果表明,腐植型、混合型和腐泥型 3 种不同干酪根分子对甲烷分子的吸附量依次减小;富含芳香族的干酪根对甲烷分子具有更强的亲和力,碳原子和硫原子对吸附影响较大;干酪根对甲烷分子的吸附属于物理吸附,温度越高,吸附量越小,平均等量吸附热均小于 42 kJ/mol。

4 分子动力学模拟在分子识别中的应用

近年来,分子动力学模拟在分子识别研究上得到快速发展。环糊精是药物载体,在 20 世纪已实现了工业化生产。Thompson 等^[36]基于分子动力学模拟技术,对 β -环糊精与药物分子间的相互作用机理进行深入研究;通过应用分子动力学模拟技术,再现了 β -环糊精与药物分子间的特异性结合,分子模拟结果准确说明了试验现象。Zhang 等^[37]基于分子动力学模拟技术分别对中药中的葛根素和黄豆苷与 β -环糊精的复合物进行研究,结果表明,这 2 种物质可引起 β -环糊精的大分子构像变化;模拟结果还证明介质和溶剂对 β -环糊精的形变产生影响。Sellner 等^[38]基于分子动力学模拟技术对水溶液中 β -环糊精和几种衍生物间的主客体相互作用进行研究,得到主客体分子间相互结合的最佳分子构象,通过角度分析和计算,获得聚合物的熵变化,与试验结果基本一致。杜文义等^[39]为了研究流感病毒 A 型核苷酸内切酶(influenza a endonuclease, IAE)与羟基嘧啶酮衍生物(hydroxy pyrimidine-ke-tone derivatives, HPD)抑制剂之间的分子识别机理,在 AMBER 软件里 AMBER 力场下进行了 2.1 ns 的分子动力学模拟计算。模拟结果表明,HPD 与 IAE 识别主要依靠双金属螯合作用力及周围残基的范德华力。于华^[40]对分别含有 NPF、DPF 和 GPF 模块的 3 条结构和序列相似,但对 EHD1 EH domain 的亲合力差别很大的肽链进行分子动力学模拟计算,结果发现,范德华作用力是引起 3 种复合物亲和力差距的最主要因素;肽链的侧面残基与蛋白质分子形成的氢键是提高范德华相互作用力的结构基础。潘龙强^[41]采用 NAMD 和 GROMACS 动力学模拟软件在国家超级计算济南中心的“神威蓝光”超级计算机上搭建了生物大分子 3D 显示与分析平台,并通过动力学模拟确定了 PGRN 与 TNFR2 的结合模式以及决定 2 者结合的关键氨基酸,加深了对 PGRN/TNFR2 分子识别过程的认识。

分子识别是生物分子信息传递过程中重要步骤,了解如何识别和在高度灵活的蛋白质之间相互

结合是非常复杂的工作。通过分子动力学模拟过程可直观观察到蛋白质表面的微观变化,利用其强大的计算功能可模拟蛋白质结构稳定性、氢键作用和静电相互作用。

5 研究展望

借助计算机技术发展起来的分子动力学模拟方法,摆脱了传统实验室试验条件的限制,在最微观的尺度和最理想的条件下分析和预测分子结构的变化及其所引发的物质物理性质的改变。

煤是一种非常复杂的混合物体系,既存在大分子结构,也存在小分子结构。通过现代分析技术解析煤中的小分子结构已不是难题,但关于煤中的大分子结构解析还相当困难。因此,基于结构解析法原理,依据煤的物理性质和化学结构的试验数据进行计算,求取煤平均结构单元的结构参数,再利用计算机技术并结合煤结构参数进行模拟,以构建煤的三维大分子结构模型,再通过分子动力学软件对构建的煤大分子结构模型进行优化,获得煤的物理性质和热力学性质等。目前的相关研究已对煤结构的深入认知和分析起到了巨大的促进作用,但存在许多不足,其往往不是计算技术如分子动力学模拟本身的问题,而是复杂煤结构解析方面的问题。

秦志宏等^[43]依据萃取、反萃取方法将复杂的煤分离成相对简单的重质组、轻质组、疏中质组和密中质组四大族组分,并在此基础上建立并完善了煤嵌布结构模型理论,将复杂的煤组成结构串为一体,同时深入研究了各族组分的结构特征及表现出来的特殊物理和化学性质^[42-50],如疏中质组的膨胀性及生成泡沫炭的性质、密中质组的流动性及生成中间相的性质、轻质组富含杂原子的性质、重质组的炼焦惰性等,特别是模拟出各族组分大分子骨架结构的分子结构模型^[51]。通过分子动力学模拟计算,将从模拟角度进一步认清这些骨架结构的详细细节,以及各种能量(如范德华能、键扭转能、键角能与键伸缩能)之间的相互关系,各族组分以微纳颗粒态存在及相互嵌布的基本原理、密中质组生成中间相小球体的化学机理及演变过程、疏中质组能够产生膨胀性的化学机理等,从而通过分子动力学模拟验证相关理论的正确性,并推动煤结构和煤反应性机理的研究。

参考文献(References):

- [1] 贾建波. 神东煤镜质组结构模型的构建及其热解甲烷生成机理的分子模拟[D]. 太原:太原理工大学,2010.

- [2] LIU Yu, ZHU Yanming, LIU Shimin, et al. A hierarchical methane adsorption characterization through a multiscale approach by considering the macromolecular structure and pore size distribution [J]. *Marine & Petroleum Geology*, 2018, 96: 1152–1160.
- [3] ZHENG M, LI X, LIU J, et al. Pyrolysis of Liulin coal simulated by GPU-based ReaxFF MD with cheminformatics analysis [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(1): 522–534.
- [4] 王海俊, 冯妍卉, 张欣欣. 兖州煤热解过程的分子动力学模拟 [C]//高等学校工程热物理第二十届全国学术会议. 青岛: [s. n.], 2014.
- [5] YANG Zhiyuan, HE Xiaoxiao, MENG Zhuoyue, et al. Molecular simulation of methane adsorption characteristics on coal macromolecule [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 121: 22–42.
- [6] ZHANG Bin, KANG Jianting, KANG Tianhe. Effect of water on methane adsorption on the kaolinite (001) surface based on molecular simulations [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 792–800.
- [7] HAN Jinxuan, BOGOMOLOV Alexander Kh, MAKAROVA Elena Yu, et al. Molecular simulations on adsorption and diffusion of CO₂ and CH₄ in moisture coals [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(12): 248–252.
- [8] YOU Xiaofang, WEI Henbin, ZHU Xianchang, et al. Role of oxygen functional groups for structure and dynamics of interfacial water on low rank coal surface: A molecular dynamics simulation [J]. *Molecular Physics*, 2018, 38: 1–7.
- [9] ERIC H Lee, JEN Hsin, MARCOS Sotomayor, et al. Discovery through the computational microscope [J]. *Structure*, 2009, 17(10): 1295–1306.
- [10] 文玉华, 朱如曾, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术 [J]. *力学进展*, 2003, 33(1): 65–73.
WEN Yuhua, ZHU Ruzeng, ZHOU Fuxin, et al. An overview on molecular dynamics simulation [J]. *Advances in Mechanics*, 2003, 33(1): 65–73.
- [11] 杨萍, 孙益民. 分子动力学模拟方法及其应用 [J]. *安徽师范大学学报(自然科学版)*, 2009, 32(1): 51–54.
YANG Ping, SUN Yinin. Method of molecular dynamics simulation and its application [J]. *Journal of Anhui Normal University (Natural Science)*, 2009, 32(1): 51–54.
- [12] CARLSON G A. Computer simulation of the molecular structure of bituminous coal [J]. *Energy & Fuels*, 1992, 6(6): 771–778.
- [13] TAKANOHASHI Toshimasa, IINO Masashi, NAKAMURA Kazuo. Simulation of interaction of coal associates with solvents using the molecular dynamics calculation [J]. *Energy Fuels*, 1998, 12(6): 1168–1173.
- [14] NAKAMURA Kazuo, MURATA Satoru, NOMURA Masakatsu. CAMD study of coal model molecules. 1: Estimation of physical density of coal model molecules [J]. *Energy Fuels*, 1993, 7(3): 347–350.
- [15] MURATA Satoru, NOMURA Masakatsu, NAKAMURA Kazuo, et al. CAMD study of coal model molecules. 2: Density simulation for four Japanese coals [J]. *Energy & Fuels*, 1993, 7(4): 469–472.
- [16] 马延平. 柳林3号煤的超分子构建及分子模拟 [D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- [17] SPIRO C L. Space-filling models for coal: a molecular description of coal plasticity [J]. *Fuel*, 1981, 60(12): 1121–1126.
- [18] JONES J M, POURKASHANIAN M, RENA C D, et al. Modelling the relationship of coal structure to char porosity [J]. *Fuel*, 1999, 78(14): 1737–1744.
- [19] 陈皓侃, 李保庆, 李文. 分子力学和分子动力学方法研究不同变质程度烟煤的分子结构 [J]. *燃料化学学报*, 2000, 28(5): 459–462.
CHEN Haokan, LI Baoqing, LI Wen. Modeling of molecular structure of various bituminous coals by molecular mechanics and molecular dynamics [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2000, 28(5): 459–462.
- [20] TAKANOHASHI Toshimasa, KAWASHIMA Hiroyuki, YOSHIDA Takahiro. The nature of the aggregated structure of upper freeport coal [J]. *Energy Fuels*, 2002, 16(1): 6–11.
- [21] TOSHIMASA Takanohashi, SHINYA Sato, IKUO Saito, et al. Molecular dynamics simulation of the heat-induced relaxation of asphaltene aggregates [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 17(1): 491–505.
- [22] 周婧, 邵长金, 杨振清, 等. 含液态水情况下碳纳米管吸附煤层气的分子动力学研究 [J]. *中国煤层气*, 2012, 9(2): 44–47.
ZHOU Jing, SHAO Changjin, YANG Zhenqing, et al. Study on molecular dynamics of adsorption of CBM by liquid water using carbon nano tube [J]. *China Coalbed Methane*, 2012, 9(2): 44–47.
- [23] 王擎, 李础安, 潘朔, 等. CH₄ 和 CO₂ 在油页岩中矿物质结构内部吸附的分子模拟 [J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(11): 1310–1316.
WANG Qing, LI Chu'an, PAN Shou, et al. A molecular simulation study on the adsorption of CH₄ and CO₂ on the mineral substances in oil shale [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(11): 1310–1316.
- [24] 战金辉, 赖登国, 许光文. 油页岩: 固体石油 [J]. *科学世界*, 2016(12): 68–73.
ZHAN Jinhui, LAI Dengguo, XU Guangwei. Oil shale: Solid oil [J]. *World Science*, 2016(12): 68–73.
- [25] 朱煜凯, 张宇哲. 国外油页岩资源的利用分析 [J]. *化工设计通讯*, 2016, 42(1): 152.
ZHU Yukai, ZHANG Yuzhe. Oil shale resources at home and abroad and analysis [J]. *Chemical Engineering Design*, 2016, 42(1): 152.
- [26] LIIV S, KAASIK M. Trace metals in mosses in the estonian oil shale processing region [J]. *J. Atmos. Chem.*, 2004, 49(1): 563–578.
- [27] ZHOU B, SHI L, LIU Q, et al. Examination of structural models and bonding characteristics of coals [J]. *Fuel*, 2016, 184: 799–807.
- [28] GUAN X H, LIU Y, WANG D, et al. Three-dimensional structure of a Huadian oil shale kerogen model: An experimental and theoretical study [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(7): 4122–4136.
- [29] FAULON J L, VANDENBROUCKE M, DRAPPIER J M, et al.

- 3D chemical model for geological macromolecules[J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(4): 981-993.
- [30] COLLELL J, UNGERER P, GALLIERO G, et al. Molecular simulation of bulk organic matter in type II Shales in the middle of the oil formation window[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(12): 7457-7466.
- [31] COLLELL J, GUILLAUME Galliéro, VERMOREL R, et al. Transport of multicomponent hydrocarbon mixtures in shale organic matter by molecular simulations[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 119(39): 1567-1574.
- [32] UNGERER P, COLLELL J, YIANNOURAKOU M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(1): 91-105.
- [33] GAO Y, ZOU Y R, LIANG T, et al. Jump in the structure of Type I kerogen revealed from pyrolysis and ^{13}C DP MAS NMR[J]. Organic Geochemistry, 2017, 112: 1632-1640.
- [34] 刘向君, 罗丹序, 熊健, 等. 龙马溪组页岩干酪根平均分子结构模型的构建[J]. 化学进展, 2017, 36(2): 530-537.
- LIU Xiangjun, LUO Danxu, XIONG Jian, et al. Construction of the average molecular modeling of the kerogen from the Longmaxi formation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(2): 530-537.
- [35] 田守崧, 王天宇, 李根生, 等. 页岩不同类型干酪根内甲烷吸附行为的分子模拟[J]. 天然气工业, 2017, 37(12): 18-25.
- TIAN Shouzheng, WANG Tianyu, LI Gensheng, et al. Molecular simulation of methane adsorption behavior indifferent shale kerogen types[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(12): 18-25.
- [36] THOMPSON D, LARSSON J A. Modeling competitive guest binding to β -cyclodextrin molecular print boards[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(33): 16640-16645.
- [37] ZHANG H Y, FENG W, LI C, et al. Investigation of the inclusion of puerarin and daidzin with β -cyclodextrin by molecular dynamic simulation[J]. Journal of Physical chemistry B, 2010, 114(14): 4876-4882.
- [38] SELNER B, ZIFFERER G, KORNHERR A, et al. Molecular dynamic simulations of beta-cyclodextrin-aziadamantane complexes in water[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(3): 710-714.
- [39] 杜文义, 梁立, 刘巍, 等. 流感病毒 A 型核酸内切酶与羧基嘧啶酮衍生物识别的分子动力学模拟[J]. 计算机与应用化学, 2015, 32(8): 926-932.
- DU Wenyi, LIANG Li, LIU Wei, et al. Molecular dynamics simulation of the recognition between influenza virus type A endonuclease and hydroxy pyrimidine-ketone derivatives[J]. Computers and Applied Chemistry, 2015, 32(8): 926-932.
- [40] 于华. 蛋白质-肽相互作用的分子动力学模拟研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [41] 潘龙强. 构建分子动力学模拟研究平台分析 RGRN 与 TNFR 的分子识别机理[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [42] 秦志宏. 煤嵌布结构模型理论[J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(5): 939-958.
- QIN Zhihong. Theory of coal embedded structure model[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(5): 939-958.
- [43] 陈冬梅, 秦志宏, 李新艳, 等. 基于煤沥青质族组分的陶瓷-炭复合膜制备[J]. 化工新型材料, 2012, 40(12): 40-42, 51.
- CHEN Dongmei, QIN Zhihong, LI Xinyan, et al. Preparation of ceramic-carbon composite membrane based on the coal asphaltene group component[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(12): 40-42, 51.
- [44] 陈娟, 秦志宏, 刘皓, 等. 煤的族组分形成机理研究[J]. 煤炭转化, 2013, 36(1): 1-4.
- CHEN Juan, QIN Zhihong, LIU Hao, et al. Study on formation mechanism in coal group component[J]. Coal Conversion, 2013, 36(1): 1-4.
- [45] 秦志宏, 陈航, 戴冬瑾, 李春生, 荣丽漫. 萃取反萃取法研究新峪焦精煤中有机硫的赋存规律[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(8): 897-905.
- QIN Zhihong, CHEN Hang, DAI Dongjin, et al. Study on occurrence of organic sulfur in Xinyu clean coking coal by extraction and stripping[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(8): 897-905.
- [46] 秦志宏, 单良, 刘旭, 等. 基于源质的煤基中间相小球体生成与可控演化[J]. 煤炭学报, 2015, 40(11): 2733-2740.
- QIN Zhihong, SHAN Liang, LIU Xu, et al. Formation and controllable evolution of coal-based mesophase spherule from coal dense medium component[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(11): 2733-2740.
- [47] 李祥, 秦志宏, 卜良辉, 等. 炼焦煤的官能团结构分析及其黏结性产生机理[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(4): 385-393.
- LI Xiang, QIN Zhihong, BU Lianghui, et al. Structural analysis of functional group and mechanism investigation of caking property of coking coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(4): 385-393.
- [48] CHANG P, QIN Z H. A novel kind of activated carbon foam electrode for electric double layer capacitors [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2017, 12(3): 1846-1862.
- [49] 卜良辉, 秦志宏, 李祥. 族组分对原煤流动性的影响及其作用机制[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(1): 38-44, 49.
- BU Lianghui, QIN Zhihong, LI Xiang. Effect of coal group components on pyrolysis fluidity of raw coal and its mechanism[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(1): 38-44, 49.
- [50] 秦志宏, 卜良辉, 李祥. 基于炼焦煤族组成和结构参数的焦炭质量预测模型及其成焦机理[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(12): 1409-1422.
- QIN Zhihong, BU Lianghui, LI Xiang. Prediction model for coke quality and mechanism based on coking coal composition and structure parameters[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(12): 1409-1422.
- [51] 李春生. 童亭煤族组分骨架结构的分子模拟研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015.