

煤表面含氧官能团吸附氮化物的模拟计算研究

孙潇镒, 唐克, 王聚财, 富添, 洪新

(辽宁工业大学 化学与环境工程学院, 锦州 121001)

摘要: 煤表面六种常见的官能团结构单元包括酚羟基 $\text{Ph}-\text{OH}$ 、羧基 $-\text{COOH}$ 、羰基 $-\text{C}=\text{O}$ 、醚键 $-\text{O}-$ 、醇羟基 $\text{R}-\text{OH}$ 和烷基 R , 采用巨正则蒙特卡洛 (GCMC) 和密度泛函理论 (DFT) 从原子层面模拟计算煤表面官能团对苯胺、吡啶、喹啉三种典型氮化物的吸附性能. 通过计算分析前线轨道、吸附能及分子间吸附距离等参数, 探究三种氮化物在煤表面不同官能团上的吸附机理, 结果表明煤表面模型上各官能团对三种氮化物的吸附强弱顺序均为: $-\text{COOH} > \text{R}-\text{OH} > \text{Ph}-\text{OH} > -\text{C}=\text{O} > -\text{O}- > \text{R}$, 三种氮化物在煤表面官能团的吸附强弱顺序为: 吡啶 > 喹啉 > 苯胺.

关键词: 煤; 官能团; 氮化物; 模拟; 吸附

中图分类号: O561.2

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.021001

Simulation calculation on the adsorption of nitrides by oxygen – containing functional groups on coal surface

SUN Xiao-Di, TANG Ke, WANG Ju-Cai, FU Tian, HONG Xin

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: Six common functional group structural units on the coal surface include phenolic hydroxyl $\text{Ph}-\text{OH}$, carboxyl $-\text{COOH}$, carbonyl $-\text{C}=\text{O}$, ether bond $-\text{O}-$, alcohol hydroxyl $\text{R}-\text{OH}$ and alkyl R . In this paper, the adsorption performances of these functional groups on the coal surface for aniline, pyridine and quinoline were calculated from the atomic level by using giant regular Monte Carlo (GCMC) and density functional theory (DFT). Based on calculating and analyzing the parameters such as frontline orbit, adsorption energy and inter-molecular adsorption distance, the adsorption mechanisms of the three nitrides on different functional groups on the coal surface were explored, and the results showed that the order of adsorption strength of the functional groups on the coal surface model for the three nitrides is: $-\text{COOH} > \text{R}-\text{OH} > \text{Ph}-\text{OH} > -\text{C}=\text{O} > -\text{O}- > \text{R}$, and the order of adsorption strength of three nitrides for the functional groups on the coal surface is: pyridine > quinoline > aniline.

Key words: Coal; Functional group; Nitride; Simulation; Adsorption

1 引言

成品油中的氮化物对环境会造成各种不利影响, 随之带来了日益严峻的环境污染和健康问题, 如酸雨、雾霾、光化学污染等^[1]. 柴油中的氮化物主要包括苯胺类、吡啶类、喹啉类等碱性

氮化物, 以及吡咯类、吡啶类、喹啉类等非碱性氮化物^[2]. 这些氮化物不仅会腐蚀设备, 燃烧后生成的 NO_x 还会严重污染大气. 因此, 如何降低乃至脱除这些氮化物对生产清洁柴油具有重大意义. 柴油脱氮主要包括加氢脱氮技术 (HDN) 和非加氢脱氮技术, HDN 是工业上常见的脱氮方法,

收稿日期: 2023-04-28

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (2019-ZD-0699)

作者简介: 孙潇镒 (1999—), 女, 汉族, 山东省济南市人, 硕士研究生, 研究方向为清洁燃料生产. E-mail: d1916235794@163.com

通信作者: 唐克. E-mail: tangke0001@163.com

但其耗氢量大,对设备要求高,投资较大,因而酸精制、溶剂萃取法、吸附精制、氧化精制等成本较低的非加氢脱氮技术^[3,4]逐步走进人们视野.目前研究较多的非加氢精制方法是吸附精制,吸附精制方法中的吸附剂种类五花八门,硅胶、氧化铝、分子筛^[5]和煤等都是常见的吸附剂.煤是由多种官能团和各类化学键组成的复杂有机大分子和低分子化合物组成的混合体^[6,7],具有良好的吸附性能,开发前景广阔^[8,9].王金鑫^[10]运用分子动力学理论,建立煤的非均匀势阱分布模型,研究了煤对甲烷的吸附,相建华^[11]模拟了煤表面官能团吸附 CH_4 和 CO_2 .但到目前为止,对煤吸附脱氮的研究还鲜有报道.随着电脑及软件的飞速发展,分子模拟技术日益成熟^[12,13].本文通过微量量子化学模拟计算研究煤表面的六种典型官能团对苯胺、吡啶、喹啉三种氮化物的吸附性能,利用前线轨道和吸附能的理论计算,研究其吸附机理,研究结果有望为吸附脱氮和脱氮吸附剂改性提供一定的理论参考.

2 煤表面官能团模型建立与模拟计算方法

煤的结构复杂多样,直接模拟会产生过多干扰因素,无法确定吸附脱氮机理,还会造成运算量过大,计算机难以负载等问题.因此实验选取煤表面的两类主要的含氧官能团:碳氧单键[羟基($-\text{OH}$)和甲氧基($-\text{OCH}_3$)]和碳氧双键[羧基($-\text{COOH}$)和羰基($-\text{C}=\text{O}$)]作为主要结构,构建了煤样中主要的六种煤结构单元^[7,14].模拟计算煤表面酚羟基、羧基、羰基、醚键、醇羟基和烷基($\text{Ph}-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $\text{R}-\text{OH}$ 和 R)吸附氮化物(苯胺、吡啶、喹啉),研究其吸附脱氮机理.

2.1 煤表面官能团和氮化物模型建立

采用 Materials Studio (MS) 软件建立煤表面 $\text{Ph}-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $\text{R}-\text{OH}$ 、 R 和三种氮化物(苯胺、吡啶、喹啉)模型^[7],并用 Dmol3 模块进行几何优化,得到六种电荷呈现电中性的煤表面官能团和三种氮化物的稳定构型,如图 1、2 所示.

2.2 模拟计算方法

模拟计算采用 MS 软件 Dmol3 模块中 DFT^[16] 的广义梯度近似 (GGA) 方法,计算使用 PW91 交

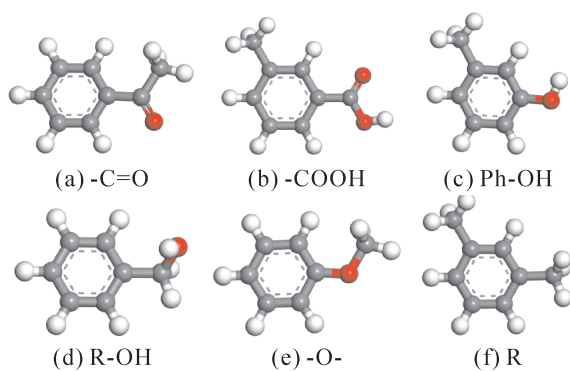


图1 几何优化后六种官能团结构单元的稳定构型

Fig. 1 Stable configurations of six coal surface functional groups after geometric optimization

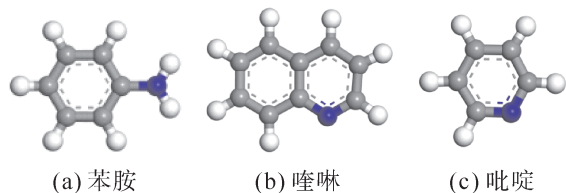


图2 三种氮化物几何优化后的稳定构型

Fig. 2 Stable configurations of three nitriles after geometric optimization

换相关函数和 DNP 双数值极化基组,总体精度设置为 fine. SCF 收敛控制、数字积分精度和轨道截断精度设置为 fine,密度多级展开采用 octupole,迭代步数设置为 300,系统设置自旋非限制^[17].

3 结果与讨论

3.1 煤表面官能团和氮化物的前线轨道分析

采用前线轨道的最高占据轨道 (HOMO) 和最低未占轨道 (LUMO) 描述氮化物的化学反应活性位点^[17].前线轨道决定着物质间的分子反应,对于研究官能团模型的稳定性及化学吸附活性具有较大优势.利用 MS 软件中的 Dmol3 模块,在等值面值为 0.03 electrons/ \AA 时,对六种官能团和三种氮化物进行前线轨道的模拟计算^[18],结果如图 3、图 4 所示.图中蓝色部分表示自旋中的 β 电子,黄色部分表示自旋中的 α 电子,二者具有等同性.由图 3 可知,除 $-\text{C}=\text{O}$ 外,其余官能团的 HOMO 轨道均出现在苯环的 π 轨道,除 $-\text{COOH}$ 和 R 外,其余官能团的 HOMO 轨道都出现在氧原子孤对电子构成的 σ 键上,即 $\text{Ph}-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 和 R 的 HOMO 轨道既出现在苯环的 π 轨道又出现在氧原子孤对电子构成的 σ 键上. LUMO 轨道几乎出现在了所有官能团的 π 轨道上,除了 $\text{Ph}-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 和 R , LUMO 轨道还出现在 σ 键上.氮化物

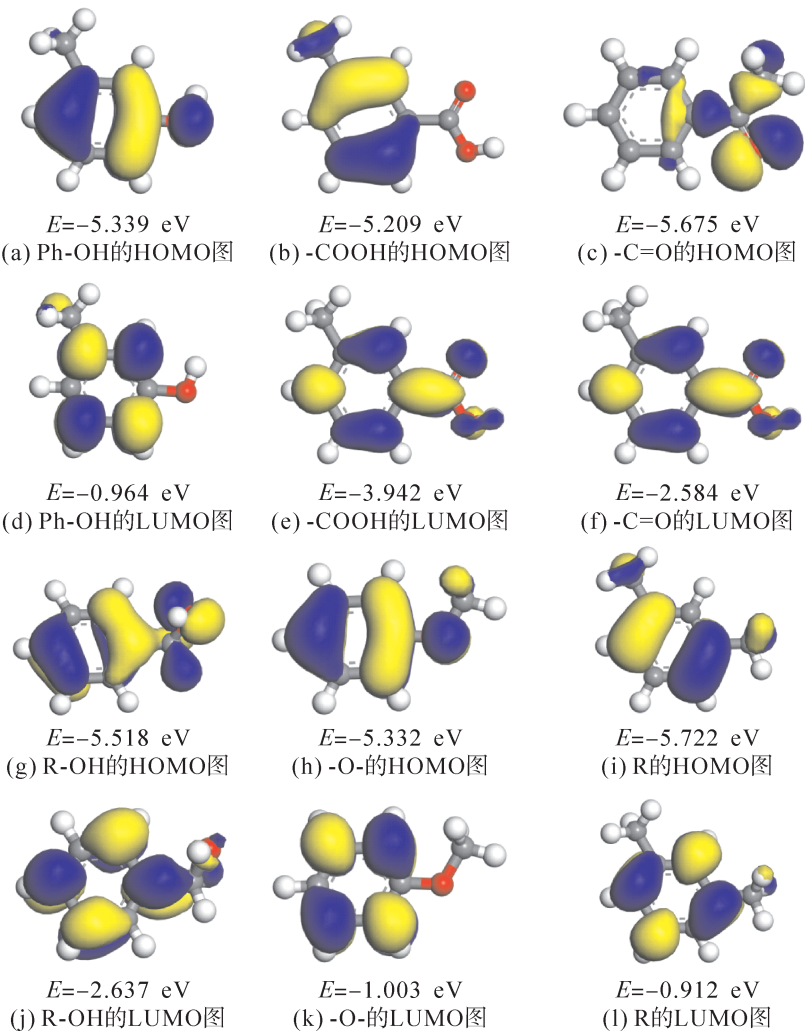


图 3 六种官能团的 HOMO 和 LUMO 图及对应能级值

Fig. 3 The HOMO orbitals and the LUMO orbitals of six coal surface functional groups and their energy values

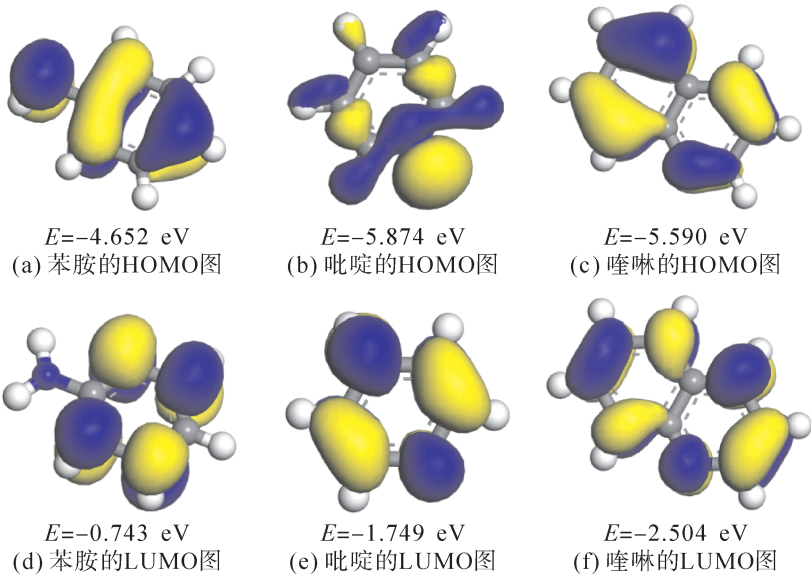


图 4 三种氮化物的 HOMO 和 LUMO 图及对应能级值

Fig. 4 The HOMO orbitals and the LUMO orbitals of three types of nitriles and their energy values

的反应活性主要体现在芳环的 π 体系，图 4 可以看出，三种氮化物的 HOMO 轨道较 LUMO 轨道相比都出现明显变化，说明氮化物极性均较强^[7, 17]。轨道中面积较大的区域主要在苯环和 N 原子上，苯胺的 LUMO 轨道只出现在 C 原子上，吡啶和喹啉的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道均出现在 C 原子和 N 原子上。

由以上结果可知，在煤表面官能团吸附氮化物过程中，官能团吸附苯胺时，很难与苯胺中 N 原子的孤对电子相互作用，而是与苯胺 π 轨道中的 π 电子作用。因此苯胺分子很可能与煤表面官能团发生 π 络合吸附。吡啶和喹啉与煤表面官能团发生吸附反应时，不仅是氮化物中的 π 轨道电子易与官能团发生 π 络合吸附，而且 N 原子的孤对电子也可发生络合反应，所以煤表面官能团对苯胺的吸附效果不如吡啶和喹啉^[19]。

煤表面六种官能团和三种氮化物进行前线轨道分析的 HOMO、LUMO 能级值如图 3、图 4。HOMO 对电子的束缚较为松弛，所以 HOMO 轨道的能级值越高，则说明分子越容易给予电子；LUMO 对电子的亲和力较强，所以 LUMO 轨道的能级值越低，则越容易接受外来电子。一个反应物的 HOMO 和另一个反应物的 LUMO 之间的能级值的差叫做能隙差 E_{GAP} ， E_{GAP} 的高低值与化学硬度有关，硬度越高，电子云越稳定，越难进行反应。能隙差的绝对值越小，则表示二者反应的更完全，吸附效果越好；能隙差的绝对值越大，则物质越稳定，不容易发生化学反应，吸附效果越差^[20, 21]。表 1 是六种官能团模型与三种氮化物的前线轨道能隙差总结。

表 1 六种官能团和三种氮化物的 HOMO、LUMO 能隙差
Table 1 HOMO, LUMO energy gap values of six types of functional groups and three types of nitrides

官能团	LUMO、HOMO 能隙差/eV		
	苯胺	吡啶	喹啉
Ph-OH	3.688	4.910	4.626
-COOH	0.710	1.932	1.648
-C=O	2.068	3.29	3.006
R-OH	2.015	3.237	2.953
-O-	3.649	4.871	4.587
R	3.740	4.962	4.678

由表 1 可知，六种官能团吸附三种氮化物时，能隙差最小的是 -COOH，说明 -COOH 的吸附活

性最好，吸附效果优良，其次是 R-OH 和 -C=O，吸附活性较好，R 的能隙差较高，稳定性最好，相比来说不容易发生反应。六种官能团吸附三种氮化物的活性从高到底均为：-COOH > R-OH > -C=O > -O- > Ph-OH > R。三种氮化物在六种煤表面官能团的吸附顺序均为：吡啶 > 喹啉 > 苯胺。

3.2 煤表面官能团的吸附能计算

吸附能计算公式为： $\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbent-adsorbate}} - E_{\text{adsorbent}} - E_{\text{adsorbate}}$ ，其中 $E_{\text{adsorbent-adsorbate}}$ 为吸附质分子和官能团模型的总能量， $E_{\text{adsorbent}}$ 为吸附质的能量， $E_{\text{adsorbate}}$ 为官能团模型的能量，根据公式计算得到的吸附能如果是负值，则是放热吸附，吸附能的绝对值越大，说明体系越稳定，吸附能力越强，吸附能如果是正值，则是吸热吸附，吸附过程不稳定。煤表面官能团模型与氮化物吸附后的距离记作 d ， d 是指氮化物的 N 原子与官能团的 O 原子之间的距离，对于官能团 R， d 是指官能团上的 C 原子与氮化物中 N 原子之间的距离。六种官能团对苯胺、吡啶、喹啉的吸附能及距离见表 2。图 5 是三种氮化物在不同官能团上的吸附能绝对值图。

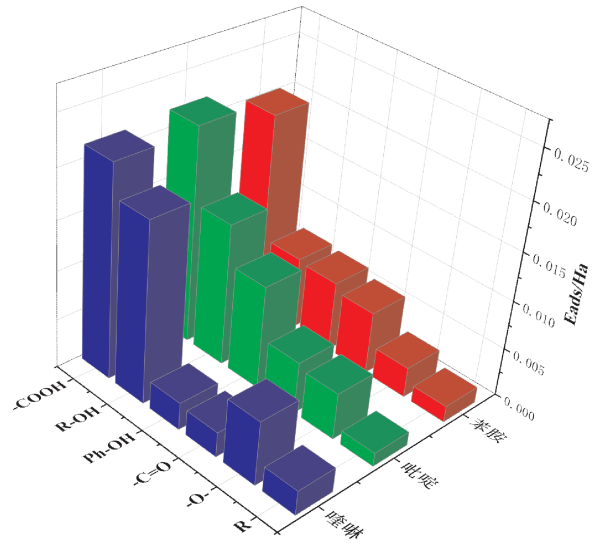


图 5 三种氮化物在不同官能团上的吸附能图
Fig. 5 Adsorption energies of three types of nitrides on different functional groups

研究表明^[22]，分子间作用力距离小于 3.5 Å 时，作用力的来源主要为化学键，超出 3.5 Å 的相互作用则主要来源于静电力和范德华力，当距离大于 5.0 Å 时，范德华力减弱，此时的相互作用力来自静电力。由表 2 各官能团与氮化物吸附

表 2 三种氮化物在不同官能团上的吸附能及距离

Table 2 Adsorption energies and distances of three types of nitrides on different functional groups

官能团	苯胺		吡啶		喹啉	
	E_{ads}/Ha	$d/\text{\AA}$	E_{ads}/Ha	$d/\text{\AA}$	E_{ads}/Ha	$d/\text{\AA}$
-COOH	-0.020225	3.201	-0.021994	3.626	-0.021562	3.318
R-OH	-0.007438	3.030	-0.014485	2.824	-0.018365	2.806
Ph-OH	-0.007174	4.024	-0.010544	4.007	-0.002769	3.740
-C=O	-0.006401	3.135	-0.005264	4.517	-0.002525	3.774
-O-	-0.003078	3.795	-0.004736	3.989	-0.006508	3.735
R	-0.001661	3.413	-0.001385	3.632	-0.002501	4.056

后之间的距离可知，煤表面官能团吸附氮化物后的距离大部分大于 3.5 Å，所以主要是物理吸附和 π 络合吸附，R-OH 和 -COOH 吸附氮化物后的距离小于 3.5 Å，存在化学键作用而发生化学吸附，吸附作用更强。

-COOH 对三种氮化物的吸附能最大，因为 -COOH 由 -C=O 和 -OH 构成，二者均为极性键和吸电子基团，O 原子电负性强，吸电子能力强，更容易与氮化物中 N 原子的孤对电子发生反应，所以对三种氮化物的吸附效果都很好。其次是 R-OH 和 Ph-OH，二者只有一种吸电子基团 -OH，极性较强，而 R-OH 连接的烷基基团有进一步增强极性的作用，因此 R-OH 对氮化物的吸附能更高，二者均具有良好的吸附效果。再次是 -C=O 和 -O-，二者极性一般，吸附能差距不大，吸附效果一般。最后是 R，吸附能最低，吸附效果相对较差。由于官能团 R 中无 O 原子，所以官能团 R 对氮化物的吸附效果较差。但 -O- 对喹啉吸附效果较好，吸附能为 -0.006508 Ha，根据表 2 可知，-O- 与喹啉之间的距离 d 比 Ph-OH 和 -C=O 与喹啉间的距离更短，在吸附过程中的范德华力和静电力更强，因此吸附效果较好。结合吸附能和吸附距离得出，煤表面六种官能团吸附氮化物强弱顺序为：-COOH > R-OH > Ph-OH > -C=O > -O- > R。与 HOMO、LUMO 能隙差规律相比，Ph-OH 由于自身良好的极性以及在吸附氮化物时，Ph-OH 与氮化物之间的分子间距离 d 最短，在吸附过程中存在化学键的作用，作用力更强，因此吸附效果更好。由图 5 吸附能图可知，三种氮化物在煤表面官能团吸附强弱顺序为：吡啶 > 喹啉 > 苯胺，与 HOMO、LUMO 能隙差规律一致。

4 结 论

采用分子模拟计算的方法，研究了煤表面六种常见官能团对柴油中苯胺、吡啶、喹啉三种典型氮化物的吸附性能，利用 MS 软件中的 Dmol3 模块对六种官能团和三种氮化物进行结构优化，对官能团和氮化物进行前线轨道分析，通过能隙值得出六种官能团吸附活性从高到底顺序分别为 COOH > R-OH > -C=O > -O- > Ph-OH > R。根据吸附能计算结果得出各类官能团对氮化物的吸附强弱的顺序大致为：-COOH > R-OH > Ph-OH > -C=O > -O- > R，三种氮化物在煤表面官能团的吸附强弱顺序为：吡啶 > 喹啉 > 苯胺。

致 谢：感谢辽宁石油化工大学辽宁省石油化工催化科学与技术重点实验室提供的分子模拟计算结果。

参考文献：

[1] Hunová I, Bäumelt V, Modlík M. Long-term trends in nitrogen oxides at different types of monitoring stations in the Czech Republic[J]. *Sci. Total Environment*, 2020, 699: 1.

[2] Chen Y X. *Effect of nitride and aromatics in feedstock on their catalytic cracking reaction performance* [D]. China University of Petroleum (East China), 2016 (in Chinese) [陈延新. 原料中的氮化物和芳烃对其催化裂化反应性能的影响[D]. 中国石油大学(华东), 2016]

[3] Li Y H. *Study on the separation of nitrogenous compounds with low eutectic solvents*[D]. Zhejiang University, 2018 (in Chinese) [李煜惠. 低共熔溶剂分离含氮化合物的研究[D]. 浙江大学, 2018]

- [4] Glaucia H C P, Yuan R, Arno D K. Nitrogen removal from oil: A review[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 31: 14.
- [5] Zhang J. *Theoretical calculation study on acidity and adsorption performance of P-type zeolite*[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2018 (in Chinese) [张继. P型分子筛酸性及吸附性能的理论计算研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2018]
- [6] Liu J Z, Sun H T, Lei Y, *et al.* Current situation and development trend of new technologies for the development and utilization of coalbed methane in coal mining areas[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45: 258 (in Chinese) [刘见中, 孙海涛, 雷毅, 等. 煤矿区煤层气开发利用新技术现状及发展趋势[J]. 煤炭学报, 2020, 45: 258]
- [7] Chang M, Dong X S, Li H L, *et al.* Simulation study on the adsorption characteristics of mine gas by oxygen-containing functional groups on coal surface[J]. *Safety in Coal Mines*, 2020, 51: 176 (in Chinese) [常明, 董宪姝, 李宏亮, 等. 煤表面含氧官能团对矿井气体吸附特性的模拟研究[J]. 煤矿安全, 2020, 51: 176]
- [8] Li S G, Zhou Y X, Hu B, *et al.* Structural characteristics of adsorption pore of low-rank coal and its influence on methane adsorption performance[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51: 127 (in Chinese) [李树刚, 周雨璇, 胡彪, 等. 低阶煤吸附孔结构特征及其对甲烷吸附性能影响[J]. 煤田地质与勘探, 2023, 51: 127]
- [9] Wang S, Chen M Y, Zhang X J, *et al.* Molecular simulation study on the adsorption of velocity of anthracite under the action of moisture[J]. *China Sciencepape*, 2023, 18: 109 (in Chinese) [王硕, 陈明义, 张雪洁, 等. 水分作用下无烟煤吸附瓦斯特性的分子模拟研究[J]. 中国科技论文, 2023, 18: 109]
- [10] Wang J X, Zhou D, Feng X J, *et al.* Study on the distribution of heterogeneous potential well in coal and its influence on methane adsorption/desorption[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48: 1499 (in Chinese) [王金鑫, 周动, 冯雪健, 等. 煤的非均匀势阱分布及其对甲烷吸附/解吸的影响研究[J]. 煤炭学报, 2023, 48: 1499]
- [11] Xiang J H, Lei L. Study on the influence of coal surface functional groups on the adsorption performance of CH_4 and CO_2 [J]. *Coal Science And Technology*, 2021, 49: 145 (in Chinese) [相建华, 雷蕾. 煤表面官能团对 CH_4 及 CO_2 吸附性能的影响规律研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49: 145]
- [12] Zhao J, Wu L, Zhan C, *et al.* Overview of polymer nanocomposites: Computer simulation understanding of physical properties[J]. *Polymer*, 2017, 133: 272.
- [13] Zhao Z, Wang R K, Ye X M, *et al.* Molecular dynamics simulation of phenol adsorption characteristics of oxygen-containing functional groups on adsorbent surfaces[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44: 296 (in Chinese) [赵振, 王睿坤, 叶学民, 等. 吸附剂表面含氧官能团对苯酚吸附特性的分子动力学模拟[J]. 煤炭学报, 2019, 44: 296]
- [14] Wang X F, Deng C B, Deng H Z, *et al.* Study on the effect of methane gas on the adsorption of carbon dioxide gas in coal[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2013, 30: 511 (in Chinese) [王雪峰, 邓存宝, 邓汉忠, 等. 甲烷气体对煤吸附二氧化碳气体的影响研究[J]. 计算机与应用化学, 2013, 30: 511]
- [15] Zhang J, Zhang D F, Huo P L, *et al.* Research progress on the adsorption performance of carbon dioxide and methane by surface functional groups of coal matrix[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2017, 36: 1977 (in Chinese) [张锦, 张登峰, 霍培丽, 等. 煤基质表面官能团对二氧化碳及甲烷吸附性能作用规律的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36: 1977]
- [16] Shu Q D, Min F F, Chen J, *et al.* Based on DFT, the effect of Ca^{2+} substitution on the crystal structure and surface properties of kaolinite was studied[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52: 406 (in Chinese) [束庆东, 闵凡飞, 陈军. 基于 DFT 研究 Ca^{2+} 取代对高岭石晶体结构及表面性质的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52: 406]
- [17] Chen J, Min F F, Liu L Y, *et al.* Density functional calculation of adsorption of different amine/ammonium cations on kaolinite (001) surface[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41: 3115 (in Chinese) [陈军, 闵凡飞, 刘令云, 等. 不同胺/铵阳离子在高岭石(001)面吸附的密度泛函计算[J]. 煤炭学报, 2016, 41: 3115]
- [18] Arabieh M, Azar Y T. Adsorption modes of molecular iodine on defected boron nitrides: A DFT study [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 434: 604.
- [19] Gao C. *Simulation optimization of nitride in oil adsorption and removal of modified Y-type zeolite products*[D]. Liaoning University of Technology, 2020 (in Chinese) [高畅. 改性 Y 型分子筛吸附脱除油品中氮化物的模拟优化[D]. 辽宁工业大学, 2020]
- [20] Fang F, Min F F, Liu L Y, *et al.* Adsorption of $\text{Al}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ ($n = 2 - 4$) on kaolinite (001) surfaces: A DFT study [J]. *Appl. Clay Sci.*, 2020, 187: 1.

[21] Bensiradj N E H, Timon V, Boussessi R, *et al.* DFT studies of single and multiple molecular adsorption of CH₄, SF₆ and H₂O in zeolitic – imidazolate framework (ZIF – 4 and ZIF – 6) [J]. *Inorgan. Chim. Acta*, 2019, 490: 272.

[22] Zhou R X. *Study on gas adsorption characteristics of hydrogen sulfide – containing coal seam based on molecular simulation* [D]. Chongqing University, 2021 (in Chinese) [周若茜. 基于分子模拟的含硫化氢煤层瓦斯吸附特性研究[D]. 重庆大学, 2021]

[23] Tong Z F, Hu B, Xiao C, *et al.* Molecular dynamics simulation of adsorption of polyacrylic acid on the surface of dicalcium silicate[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2016, 7: 25 (in Chinese) [佟志芳, 胡斌, 肖成, 等. 聚丙烯酸在硅酸二钙表面吸附的分子动力学模拟[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7: 25]