

张明旭,杜传梅,闵凡飞,等.外加能量场对煤中有机硫结构特性影响规律的量子化学研究[J].煤炭学报,2014,39(8):1478-1484. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2014.9016

Zhang Mingxu, Du Chuanmei, Min Fanfei, et al. Quantum chemistry investigation on influence regularity of the external energy fields to the organic sulfur structural characteristics in coal[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(8): 1478-1484. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2014.9016

## 外加能量场对煤中有机硫结构特性影响规律的量子化学研究

张明旭<sup>1</sup>, 杜传梅<sup>2</sup>, 闵凡飞<sup>1</sup>, 葛涛<sup>1</sup>, 蔡川川<sup>1</sup>, 马祥梅<sup>1</sup>, 刘松<sup>1</sup>

(1. 安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001; 2. 安徽理工大学 土木建筑学院, 安徽 淮南 232001)

**摘 要:**为分析煤中有机硫结构对微波的响应规律,采用密度泛函理论模拟研究了煤中几种典型含硫模型化合物的含硫键在不同外加能量场作用下的变化规律和断键特点,从而进一步理解其脱除机理。结果表明,外电场从 0 增加到 0.054 4 eV 时,体系的总能量随着外电场的增强而逐渐增大,最高占据轨道能量  $E_H$ 、最低空轨道能量  $E_L$ 、能隙  $E_G$  均随着外电场的增强而减小,电偶极矩随着外电场的增强而增加,表明外电场的加入使分子的活性和极性增加,分子中的 S—S 键长和 S 原子电荷数均随外加电场的增强而增大,各基团的谐振频率随外加电场的增强而减小,振动光谱强度也有所变化。因此,针对煤中的有机含硫结构在微波脱硫过程中,需要考虑外加能量场所导致的分子活性及极性等变化的影响。

**关键词:**含硫模型化合物;外加能量;分子活性及极性;微波

**中图分类号:**TQ533;O646.8 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2014)08-1478-07

### Quantum chemistry investigation on influence regularity of the external energy fields to the organic sulfur structural characteristics in coal

ZHANG Ming-xu<sup>1</sup>, DU Chuan-mei<sup>2</sup>, MIN Fan-fei<sup>1</sup>, GE Tao<sup>1</sup>, CAI Chuan-chuan<sup>1</sup>, MA Xiang-mei<sup>1</sup>, LIU Song<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** In order to analyze the response regularity of the organic sulfur structure in coal to microwave, the change rule and bond broken characteristics of the sulfur bond in several typical sulfur model compounds in coal were studied under the different external energy fields using the density functional theory simulation, thus it can make us understand the removal mechanism furtherly. The results show that the total energy of the system increases with the electric field from 0 to 0.054 4 eV, the highest occupied orbital energy  $E_H$ , the lowest empty orbital energy  $E_L$  and the energy gap  $E_G$  all decrease with the increase of the electric field, it indicates that the molecular activity and polarity increase with the electric field increasing for the electric dipole moment increasing with the electric field. The bond length of S—S in molecular and the charge of S atom increase with the electric field heightening, the resonance frequency of the each group decreases with the increase of applied electric field, the vibration spectrum intensity also change. It need to consider the changing influence of the molecular activity and polarity which the external electron fields lead to during the microwave

收稿日期:2014-05-25 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2012CB214900)

作者简介:张明旭(1955—),男,安徽淮南人,教授,博士生导师。Tel:0554-6668899, E-mail:mxzhang678@126.com

desulfurization process as the organic sulfur structure in coal.

**Key words:** sulfur model compounds; external energy; molecular activity and polarity; microwave

煤炭是我国主要的能源,主要用于燃烧发电,每年燃煤产生的  $\text{SO}_2$  排放量占总排放量的 85%,酸雨已覆盖国土面积的 40%<sup>[1]</sup>。基于微波的穿透性和高介电损耗介质的靶向吸收效应,微波技术是脱除煤中微细矿物和有机硫组分的一种方法。作为一种新型的加热技术,它不仅可以加快反应速率,而且可以促进一些难以发生的反应,在煤炭脱硫领域也有相关应用的报道<sup>[2]</sup>。微波脱硫主要利用微波的选择性加热,在对煤有机质主体结构破坏较小的情况下,脱除煤中硫分。微波脱硫反应条件温和,反应时间快,易于控制,是一种很有发展前景的煤炭脱硫技术。对于微波脱硫已有一些相关的研究,如周敏和陶秀祥等综述了煤中含硫组分的分类、赋存状态以及微波辐射作用下含硫化学结构对微波的断键响应,介绍了适用于煤炭微波脱硫的非热效应及煤炭微波脱硫影响因素等试验研究,并展望了煤炭微波脱硫技术的发展方向<sup>[3-5]</sup>。Silva A S V 和马双忱等对微波脱硫技术在柴油、石油及煤炭中的应用进行了研究<sup>[6-10]</sup>,但是对于微波脱硫,特别是脱除有机硫机理至今仍未获知。本文选择煤中常见有机硫对甲苯二硫醚和二苯并噻吩分子作为研究对象,基于密度泛函理论,从微观角度探讨了外加能量场对煤中有机硫结构的作用机理。

## 1 电磁特性测试

### 1.1 试验样品及实验方法

样品对甲苯二硫醚和二苯并噻吩购买于阿拉丁化学试剂有限公司。

图 1 为搭建的电介质的电磁特性测试平台,采用传输反射法测试化合物的介电常数,该方法是将待测试样的波导段作为传输系统的一部分来测量其特性参量,通过网络分析仪测量该网络的散射参数,输入计算机后,经测量软件计算即可获得被测材料的介电常数<sup>[11-12]</sup>。测试频率为 0.2~18.0 GHz,温度为 20 °C,测试仪器为 Agilent E8363A 矢量网络分析仪。首先打开矢量网络分析仪预热 30 min,然后针对所测试频段利用校准件进行校准,将待测样品连接到分析仪两端口间,此时计算机控制开始测量,由计算机采集的散射参数经过处理输出测试结果,记录数据。

### 1.2 结果分析

图 2 中,复介电常数虚部表示吸波材料对微波的吸收能力,电损耗角正切值代表入射电磁波的损耗。从图 2(a)可以看出,对甲苯二硫醚对微波具有响应,且复介电常数虚部和损耗角正切值具有很好的对应

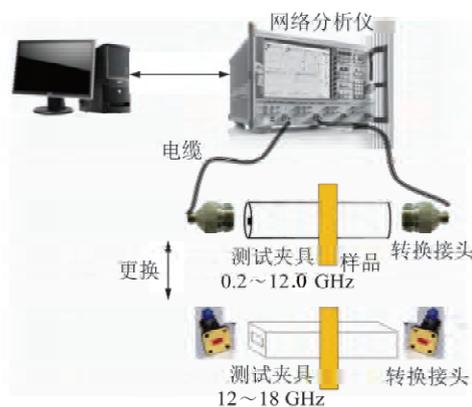


图 1 电介质的电磁特性测试平台

Fig 1 Test platform of the electromagnetic properties of the dielectric

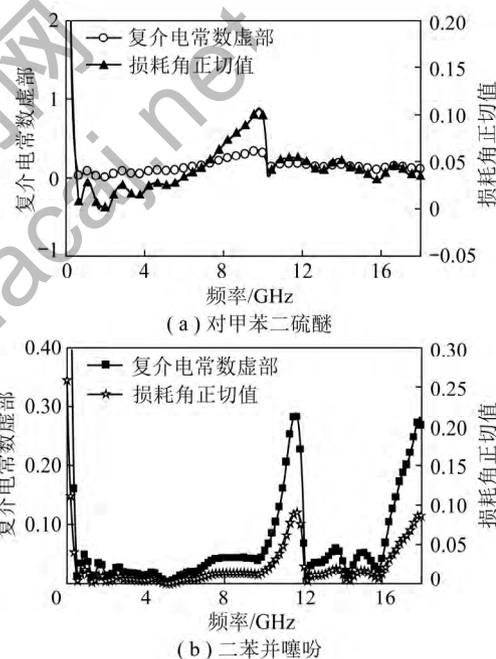


图 2 对甲苯二硫醚和二苯并噻吩复介电常数虚部、损耗角正切值随外场频率的变化曲线

Fig 2 Relative dielectric loss factor and loss tangent of p-toyl disulfide and dibenzothiophene

关系。对甲苯二硫醚的峰值出现在 9~10 GHz 频段。由图 2(b)可知,二苯并噻吩复介电常数虚部、电损耗角正切值随频率的变化规律具有一致性,在 10~11 GHz 频段有一个明显的波峰,因此二苯并噻吩对微波的最佳吸收频率在 10~11 GHz。

煤在微波辐照下脱硫是基于微波的穿透性和微观靶向能量作用,有机硫含硫键在外加能量作用下发生断裂是微波脱硫的基础。基于煤及各族组分中含硫小分子化合物的检测结果,选择对甲苯二硫醚为研究对象,探寻外加能量场作用下模型化合物中含硫键的断键机理。外电场作用下的分子涉及很多范围,例

如结晶环境、表面分子、电场诱导二阶谐波产生、弱电场产生振动频率位移、高压开关中用气体进行电弧控制、辐射场作用下材料的老化降解和高功率激光产生的强交变电场足以使分子离解或电离。理论计算主要是研究外场下原子分子的基态或激发态的性质,如分子几何构型、能量、偶极矩、电子和质子转移等<sup>[13-18]</sup>。电场的引入影响分子的几何构型和稳定性并导致断键;分子性质对外电场方向呈现不对称性。由于是极性分子,系统稳定性取决于诱导偶极矩与外电场作用的附加能量,在一定电场下,分子中的电子转移发生从局域到整个分子范围的变化,但当电场超出一定范围时,将出现化学键断裂。对于外电场作用下物质性能变化的理论计算已有一些相关报道,如 Ding J N 和 Surya V J 等对外电场作用下团簇的性能变化情况展开了相应的研究<sup>[19-25]</sup>。但与实验研究相比,理论研究相对滞后,因此开展外电场作用下含硫模型化合物行为研究对煤炭微波脱硫领域是重要的基础性工作,具有重要的理论与应用价值。

## 2 理论计算方法与结果

### 2.1 计算方法

DFT 理论应用计算是在 Materials studio 6.0 软件包中的 Dmol<sup>3</sup> 模块中进行,计算参数主要设置为:采用 GGA 方法,泛函形式为 BLYP,能量  $5.44 \times 10^{-3}$  eV,能量梯度  $1.028 \times 10^{10}$  eV/m,选用 DND 基组,采用非限制自旋极化,SCF 收敛控制、数字积分精度和轨道断点都设置为 Medium 关键字,密度多极展开采用 Octupole。采用密度泛函理论,研究外电场对对甲苯二硫醚分子的键长、红外光谱、各原子电荷分布、体系总能量、最高占据轨道能量、最低空轨道能量,以及 HOMO 和 LUMO 之间能隙的影响等。

### 2.2 结果与讨论

#### 2.2.1 模型化合物键长对外加电场的响应

图 3,4 为不同外加电场时对甲苯二硫醚和二苯并噻吩键长影响的模拟计算结果。从图 3,4 可以看出,随正向电场的逐渐增强,对甲苯二硫醚分子 S—S 键长逐渐增大,其变化规律如图 4 所示。说明随正向电场的加强,S—S 键容易断裂,当外电场超过 0.054 4 eV 时,分子不收敛。而对于二苯并噻吩分子 C—S 键长随着正向电场的逐渐增强也增长,但是变化的程度相对对甲苯二硫醚分子 S—S 键长的变化要小。从键长随外电场变化规律可以得到两种含硫模型化合物分子在外电场作用下,对甲苯二硫醚分子比二苯并噻吩分子对外电场的响应更强。

#### 2.2.2 模型化合物 HOMO 和 LUMO 对外加电场的响应

图 5 为外加电场对含硫模型化合物轨道分布影响的模拟计算结果。

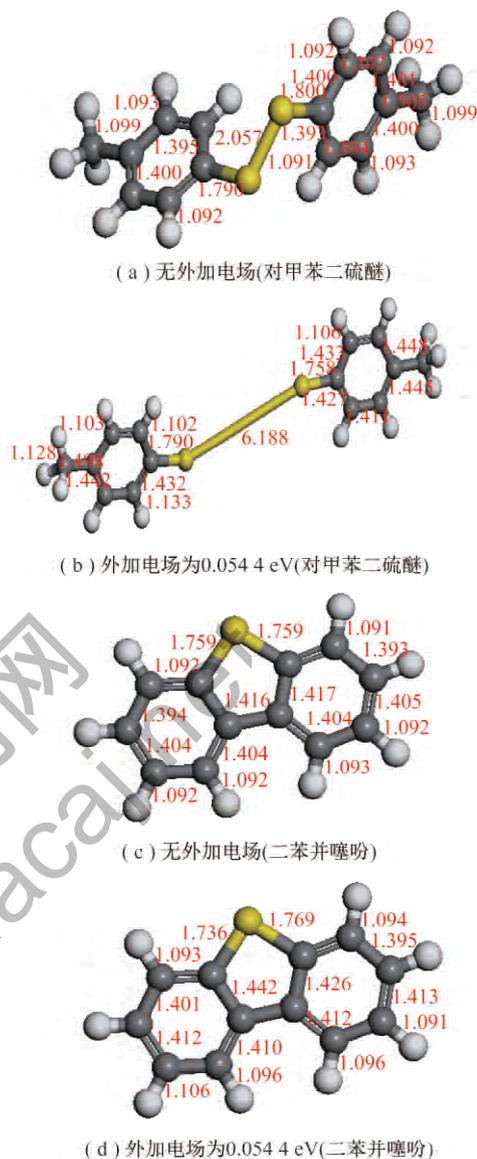


图 3 不同外加电场时对甲苯二硫醚和二苯并噻吩键长的分布情况

Fig 3 Bond length distribution of p-tolyl disulfide and dibenzothiophene under different external electric field

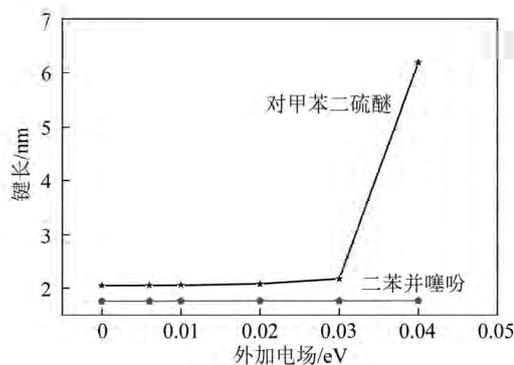


图 4 对甲苯二硫醚 S—S 键键长和二苯并噻吩 C—S 键键长随不同外加电场的变化情况

Fig 4 Bond length distribution of p-tolyl disulfide and dibenzothiophene under different external electric field

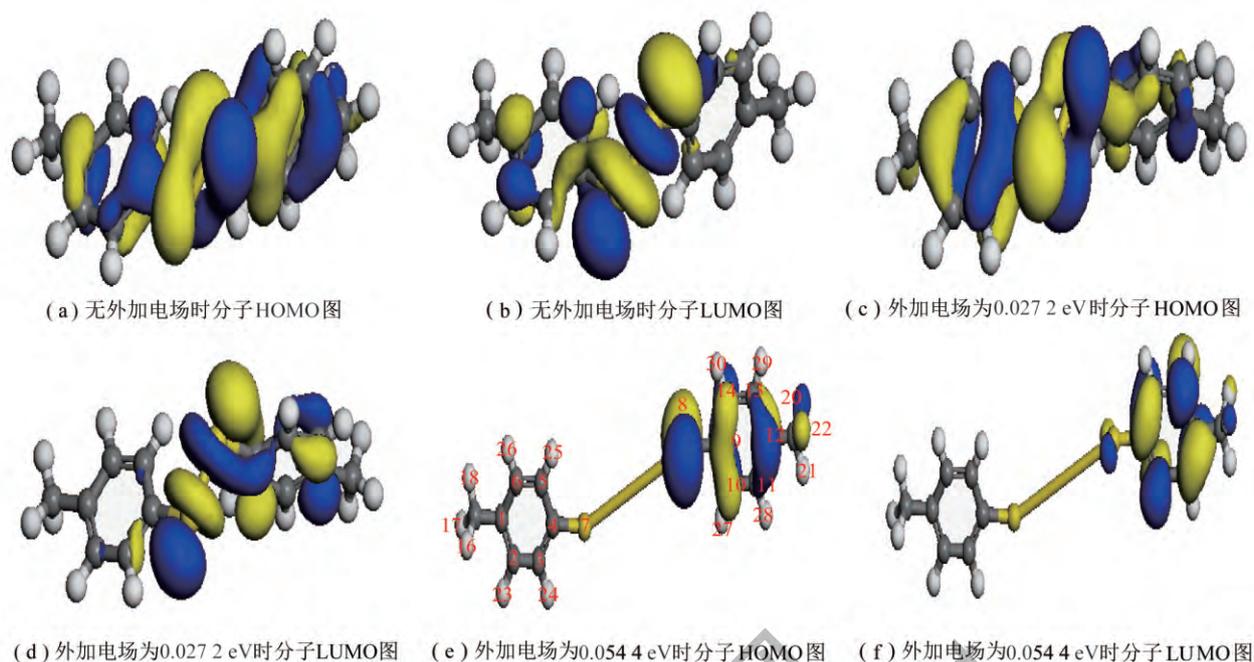


图 5 不同外电场对含硫模型化合物轨道分布的影响

Fig. 5 Influence of the frontier orbitals of the sulfur model compounds under different external electric field

前线轨道理论认为,最低未占分子轨道(LUMO)和最高已占分子轨道(HOMO)决定分子的电子得失和转移能力,即亲电试剂最易进攻 HOMO 最大电荷密度的原子(亲核活性点);亲核试剂最易进攻 LUMO 电荷密度最大的原子(亲电活性点)。能隙  $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$  的大小反映电子从占据轨道向空轨道发生电子跃迁的能力,在一定程度上可以代表其化学动力学反应活性。其差值越大,分子稳定性越强,反之,分子越不稳定,越易参与化学反应。由图 5 可知,随着外加电场的增强,对甲苯二硫醚的 HOMO 和 LUMO 分布发生了变化,最高已占分子轨道从主要分布在 C2, C3, C6, S7, S8, C9, C10, C12, C13 位置转移到 S8, C9, C10, C12, C14 位置,最低未占分子轨道在无电场时主要分布在 C2, C3, C5, S7, S8, C9 上,当外加电场为 0.054 4 eV 时,最低未占分子轨道主要分布在 C9, C11, C12, C13, C14, S8 上。

### 2.2.3 模型化合物振动光谱对外加电场的响应

图 6 为不同外电场对含硫模型化合物振动光谱影响的模拟计算结果。

在有机化合物的结构鉴定与研究工作中,红外光谱法是一种重要的手段,可用于确定化合物中某一特殊键或官能团是否存在。Roberto R C 等提出了一种新的研究噻吩类化合物的方法,即利用量子化学重头算 Hartree-Fock 方法,在 6-31g(d) 水平,计算得到了有机硫化物的红外光谱,根据红外光谱就可以确定有机硫化物中 C-S 键的振动类型,并且得

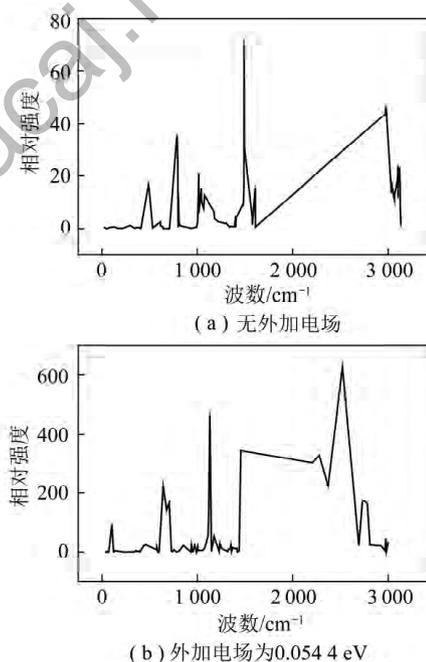


图 6 不同外电场对含硫模型化合物振动光谱的影响

Fig. 6 Influence of the vibration spectrum of the sulfur

model compounds under different external electric field

到了这些化合物相应的 C-S 键振动频率<sup>[26]</sup>。由图 6 可以看出,外电场的加入使对甲苯二硫醚分子中各基团振动光谱的强度及频率都有所改变,振动频率随外电场强度的增强逐渐向低频移动。

### 2.2.4 Mulliken 电荷对外加电场的响应

表 1 为对甲苯二硫醚分子中各原子 Mulliken 电荷随不同外电场作用的变化情况。

表 1 对甲苯二硫醚分子中各原子 Mulliken 电荷随不同外电场作用的变化情况

Table 1 Changes of Mulliken charge of each atom in p-tolyl disulfide under different external electric field

原子	外加电场强度/eV					
	0	0.008 16	0.013 60	0.027 20	0.040 80	0.054 40
C(1)	0.156	0.162	0.160	0.157	0.157	0.141
C(2)	-0.211	-0.205	-0.204	-0.202	-0.202	-0.196
C(3)	-0.198	-0.187	-0.188	-0.187	-0.181	-0.174
C(4)	0.130	0.122	0.122	0.122	0.123	0.149
C(5)	-0.203	-0.200	-0.200	-0.199	-0.200	-0.181
C(6)	-0.211	-0.206	-0.205	-0.203	-0.194	-0.194
S(7)	-0.085	-0.093	-0.098	-0.106	-0.119	-0.195
S(8)	-0.089	-0.098	-0.108	-0.133	-0.146	-0.207
C(9)	0.127	0.120	0.124	0.129	0.125	0.162
C(10)	-0.206	-0.203	-0.202	-0.195	-0.182	-0.177
C(11)	-0.209	-0.204	-0.205	-0.204	-0.199	-0.194
C(12)	0.154	0.162	0.163	0.164	0.166	0.157
C(13)	-0.210	-0.205	-0.206	-0.206	-0.206	-0.202
C(14)	-0.202	-0.185	-0.183	-0.181	-0.176	-0.179
C(15)	-0.632	-0.606	-0.606	-0.606	-0.609	-0.581
H(16)	0.193	0.185	0.184	0.184	0.190	0.189
H(17)	0.201	0.191	0.191	0.190	0.176	0.142
H(18)	0.194	0.185	0.185	0.185	0.185	0.192
C(19)	-0.631	-0.607	-0.607	-0.608	-0.615	-0.612
H(20)	0.200	0.190	0.190	0.190	0.189	0.189
H(21)	0.191	0.184	0.183	0.184	0.186	0.192
H(22)	0.195	0.187	0.188	0.189	0.189	0.184
H(23)	0.167	0.157	0.157	0.158	0.160	0.168
H(24)	0.175	0.162	0.162	0.162	0.164	0.179
H(25)	0.196	0.187	0.184	0.181	0.179	0.180
H(26)	0.167	0.158	0.158	0.158	0.160	0.172
H(27)	0.189	0.185	0.183	0.177	0.169	0.179
H(28)	0.167	0.158	0.158	0.159	0.160	0.170
H(29)	0.166	0.156	0.156	0.156	0.158	0.169
H(30)	0.174	0.162	0.163	0.164	0.166	0.178

由表 1 可知,随着外电场的增强,对甲苯二硫醚分子中各原子上的电荷有所变化,两个硫原子的电负性增强,在由电荷控制的反应中,原子的负电荷越多,其受亲电试剂进攻的可能性越大;反之,原子的正电荷越多,则受亲核试剂进攻的可能性越大。因此,对甲苯二硫醚分子中 S 原子随着外电场的增强,受亲电试剂进攻的可能性作用点越大。

### 2.2.5 模型化合物各种性能对外加电场的响应

表 2 给出了对甲苯二硫醚体系和二苯并噻吩体系总能、结合能、HOMO 和 LUMO 之间能隙等各种性能随不同外电场变化情况。

由表 2 可以知:随外加正向电场的增强,对甲苯二硫醚分子体系总能和结合能逐渐减小,对甲苯二硫醚分子体系最高占据轨道(HOMO)能量  $E_H$ 、最低空轨道(LUMO)能量  $E_L$ 、能隙  $E_G$  均逐渐减小,化合物电偶极矩随着外电场的增强而增加,说明分子的极性在逐渐增强。随着外电场的增强,二苯并噻吩分子体系总能、结合能、 $E_H$  增大,  $E_L$ 、 $E_G$  减小。两种化合物电偶极矩基本上都随着外电场的增强而增加,其中,对甲苯二硫醚的电偶极矩较大,二苯并噻吩较小,说明对甲苯二硫醚的极性比二苯并噻吩要强。该分析结果与微波实验测试结果相吻合。

表 2 对甲苯二硫醚和二苯并噻吩体系总能、结合能、HOMO 和 LUMO 之间能隙等随不同外电场的变化情况

Table 2 The total energy, binding energy, energy gap of p-tolyl disulfide and dibenzothiophene change with different external electric field

样品	外加电场/eV	总能/eV	结合能/ eV	最高占据轨 道能量/eV	最低空轨道 能量/eV	能隙/eV	电偶极矩/ (C·m)
对甲苯二硫醚	0	-36 401. 107	-149. 747	-3. 548	-1. 637	1. 911	5. 470 4×10 <sup>-30</sup>
	0. 008 16	-36 401. 134	-149. 774	-3. 641	-1. 787	1. 854	5. 508 1×10 <sup>-30</sup>
	0. 013 60	-36 401. 270	-149. 895	-3. 643	-1. 873	1. 770	5. 520 4×10 <sup>-30</sup>
	0. 027 20	-36 407. 390	-156. 018	-3. 654	-2. 090	1. 564	5. 530 8×10 <sup>-30</sup>
	0. 040 80	-36 407. 472	-156. 110	-3. 690	-2. 530	1. 160	5. 532 8×10 <sup>-30</sup>
	0. 054 40	-36 407. 608	-156. 224	-4. 019	-2. 929	1. 090	5. 533 8×10 <sup>-30</sup>
二苯并噻吩	0	-23 399. 562	-116. 008	-5. 228	-1. 826	3. 402	1. 722 9×10 <sup>-30</sup>
	0. 008 16	-23 399. 534	-115. 981	-5. 227	-1. 831	3. 396	1. 725 2×10 <sup>-30</sup>
	0. 013 60	-23 399. 507	-115. 954	-5. 226	-1. 844	3. 383	1. 727 2×10 <sup>-30</sup>
	0. 027 20	-23 399. 480	-115. 926	-5. 225	-1. 869	3. 356	1. 727 5×10 <sup>-30</sup>
	0. 040 80	-23 399. 398	-115. 872	-5. 225	-1. 908	3. 317	1. 728 9×10 <sup>-30</sup>
	0. 054 40	-233 99. 262	-115. 701	-5. 224	-1. 968	3. 261	1. 732 2×10 <sup>-30</sup>

### 3 结 论

(1)对甲苯二硫醚对微波具有响应,且复介电常数虚部和损耗角正切值具有很好的对应关系。对甲苯二硫醚的峰值出现在 9~10 GHz 频率段。

(2)随着外加正向电场的加大,对甲苯二硫醚分子中 S—S 键长增长,当外加电场超过一定强度时,分子已断裂。当外加正向电场逐渐增强时,对甲苯二硫醚分子的总能、结合能、能隙均减小。说明当加入外加电场时,分子的活性增强,分子越来越不稳定。随着外电场的加入,分子中各基团的谐振频率有所改变,向低频移动。化合物电偶极矩随着外电场的增强而增加,说明分子的极性在逐渐增强。

(3)二苯并噻吩随着外电场的增加,二苯并噻吩分子体系总能、结合能、分子的最高占据轨道(HOMO)能级  $E_H$  增大,最低空轨道(LUMO)能级  $E_L$ 、能隙  $E_G$  减小。

(4)两种化合物电偶极矩基本上都随着外电场的增强而增加,并且比较两种模型化合物,对甲苯二硫醚的极性比二苯并噻吩要强,在微波的辐照下更容易脱除,这与微波实验测试结果相吻合。

#### 参考文献:

- [1] 刘炯天. 关于我国煤炭能源低碳发展的思考[J]. 中国矿业大学学报(社会科学版),2011,12(1):5-12.  
Liu Jingtian. Reflection on low-carbon development of coal energy in China[J]. Journal of China University of Mining and Technology(Social Sciences),2011,12(1):5-12.
- [2] Thorns T. Developments for the precombustion removal of inorganic sulfur from coal[J]. Fuel Processing Technology,1995,

43:123-128.

- [3] 雷佳莉,周敏,严东,等. 煤炭微波脱硫技术研究进展[J]. 化工生产与技术,2012,19(1):43-46.  
Lei Jiali,Zhou Min,Yan Dong,et al. Research progress of desulfurization from coal with microwave technology[J]. Chemical Production and Technology,2012,19(1):43-46.
- [4] 严东,周敏. 煤炭微波脱硫技术研究现状与发展[J]. 煤炭科学技术,2012,40(7):125-128.  
Yan Dong,Zhou Min. Study status and development on coal microwave desulfurization technology[J]. Coal Science and Technology,2012,40(7):125-128.
- [5] 盛宇航,陶秀祥,许宁. 煤炭微波脱硫影响因素的试验研究[J]. 中国煤炭,2012,38(4):80-82.  
Sheng Yuhang,Tao Xiuxiang,Xu Ning. Experimental study on influence factors of coal desulfurization under microwave irradiation[J]. China Coal,2012,38(4):80-82.
- [6] Silva A S V,Weinschutz R,Yamamoto C I,et al. Catalytic cracking of light gas oil using microwaves as energy source[J]. Fuel,2013,106:632-638.
- [7] Shang H,Zhang H C,Du W,et al. Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2013,19:1426-1432.
- [8] Xia W C,Yang J G,Liang C. Effect of microwave pretreatment on oxidized coal flotation[J]. Powder Technology,2013,233:186-189.
- [9] Ge L C,Zhang Y W,Wang Z H,et al. Effects of microwave irradiation treatment on physicochemical characteristics of Chinese low-rank coals[J]. Energy Conversion and Management,2013,71:84-91.
- [10] 马双忱,金鑫,姚娟娟,等. 微波辐照活性炭脱硫脱硝过程中炭损失研究[J]. 煤炭学报,2011,36(7):1184-1188.  
Ma Shuangchen,Jin Xin,Yao Juanjuan,et al. Research on carbon loss in the process of desulfurization and denitrification u-

- sing activated carbon irradiated by microwave[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(7): 1184–1188.
- [11] 蔡川川, 张明旭, 闵凡飞, 等. 高硫炼焦煤介电性质研究[J]. 煤炭学报, 2013, 38(9): 1656–1661.  
Cai Chuanchuan, Zhang Mingxu, Min Fanfei, et al. Study on the dielectric properties of coking coal with high sulfur content[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(9): 1656–1661.
- [12] 冯秀梅, 陈 津, 李 宁, 等. 微波场中无烟煤和烟煤电磁性能研究[J]. 太原理工大学学报, 2007, 38(5): 405–407.  
Feng Xiumei, Chen Jin, Li Ning, et al. Study on electromagnetic properties of anthracite and soft coal in microwave field[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2007, 38(5): 405–407.
- [13] Hennico G, Delhalle J, Raynaud M, et al. An abinitio study of the electric field influence on the electron distribution of H CN, CH<sub>3</sub> CN, CH<sub>2</sub> CH CN, and CH<sub>2</sub> C(CN) [J]. Chemical Physics Letters, 1988, 152(2–3): 207–214.
- [14] Aschi M, Spezia R, Nola A D, et al. A first-principles method to model perturbed electronic wavefunctions: The effect of an external homogeneous electric field[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 344(3–4): 374–380.
- [15] Ana-Maria C C, Anna I K. Electronic structure of the  $\pi$ -bonded Al–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> complex: Characterization of the ground and low-lying excited states[J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 118(24): 10912–10918.
- [16] Bauernschmitt R, Ahlrichs R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory[J]. Chemical Physics Letters, 1996, 256(4–5): 454–464.
- [17] Adamo C, Barone V. Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: Assessing the PBE0 model for organic free radicals[J]. Chemical Physics Letters, 1999, 314(1–2): 152–157.
- [18] Grimme S. Density functional calculations with configuration interaction for the excited states of molecules[J]. Chemical Physics Letters, 1996, 259(1–2): 128–137.
- [19] Ding J N, Kan B, Yuan N Y, et al. The effect of external electric fields on the electronic structure of (5, 5)/(10, 0) metal-semiconductor single wall carbon nanotube intramolecule junction [J]. Physica E, 2010, 42: 1590–1596.
- [20] Surya V J, Iyakutti K, Mizuseki H, et al. First principles study on desorption of chemisorbed hydrogen atoms from single-walled carbon nanotubes under external electric field[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 13645–13656.
- [21] Kim C, Kim B, Lee S M, et al. Effect of electric field on the electronic structures of carbon nanotubes[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79: 1187–1189.
- [22] Shtogun Y V, Woods L M. Electronic structure modulations of radially deformed single wall carbon nanotubes under transverse external electric fields[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 4792–4796.
- [23] Kan B, Ding J, Yuan N, et al. Transverse electric field-induced deformation of armchair single-walled carbon nanotube [J]. Nanoscale Research Letters, 2010, 5: 1144–1149.
- [24] Liu W, Zhao Y H, Nguyen J, et al. Electric field induced reversible switch in hydrogen storage based on single-layer and bilayer graphemes[J]. Carbon, 2009, 47(15): 3452–3460.
- [25] Shi S, Huang J Y, Li X, et al. Enhanced hydrogen sorption on carbonaceous sorbents under electric field [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(2): 629–631.
- [26] Roberto Rodrigues Coelho, Ian Hovell, Krishnaswamy Rajagopal. Elucidation of the functional sulphur chemical structure in asphaltenes using first principles and deconvolution of mid-infrared vibrational spectra [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 97: 85–92.