

学校编码:

分类号_____ 密级_____

学号: 20520131151611

UDC_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

褐煤分子片段结构及其光谱性质的理论研
究

Theoretical Study of Structures and Spectroscopic
Properties of Lignite Structural Units

胡 薛

指导教师姓名: 曹泽星 教授

申请学位级别: 理 学 硕 士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2016 年 4 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2016 年 4 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录	
摘 要	1
第一章 绪论	1
1.1 煤结构与模型.....	1
1.2 煤的光化学研究.....	4
1.3 煤的自由基研究.....	4
1.4 量子化学在煤化学中的应用.....	5
1.5 本文拟开展工作.....	7
参考文献.....	9
第二章 光谱学概论与计算方法	13
2.1 光谱学概论.....	13
2.1.1 红外光谱.....	13
2.1.2 紫外光谱概论.....	17
2.2 量子化学计算方法.....	18
2.2.1 密度泛函理论 (DFT)	18
2.2.2 含时密度泛函理论 (TD-DFT)	23
参考文献.....	28
第三章 褐煤分子片段结构确定及其红外光性质	33
3.1 研究背景.....	33
3.2 计算细节.....	34
3.3 结果与讨论.....	35
3.3.1 单环结构模型.....	35
3.3.2 双环结构模型.....	38
3.3.3 三环结构模型.....	40

3.3.4	三种片段模型的红外光谱图对比.....	42
3.3.5	多分子体系.....	44
3.4	结论.....	47
	参考文献.....	48
第四章	褐煤分子片段电子吸收光谱.....	51
4.1	研究背景及意义.....	51
4.2	计算方法.....	51
4.3	结果与讨论.....	55
4.3.1	单环结构模型.....	55
4.3.2	多环结构模型.....	56
4.3.3	支链基团的影响.....	61
4.3.4	分子间作用力的影响.....	62
4.4	结论.....	63
	参考文献.....	67
第五章	褐煤分子片段自由基电子吸收光谱.....	69
5.1	研究背景.....	69
5.2	计算细节.....	71
5.3	结果与讨论.....	72
5.3.1	R1 型自由基.....	72
5.3.2	R2 型自由基.....	74
5.3.3	R3 型自由基.....	78
5.3.4	R4 型自由基.....	81
5.4	结论.....	83
	参考文献.....	85
	硕士期间发表的论文.....	88

致谢.....89

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Abstract.....	I
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Coal Structure and model.....	1
1.2 Photochemical study of coal.....	4
1.3 Study of coal radicals.....	4
1.4 Application of Quantum Chemistry to coal chemistry.....	5
1.5 Objectives of this paper.....	7
References.....	8
Chapter 2 Spectroscopy and computational methods.....	13
2.1 Introduction to spectroscopy.....	13
2.1.1 Infrared spectroscopy.....	13
2.1.2 UV-vis spectrum.....	17
2.2 Computational methods.....	18
2.2.1 Density Functional Theory (DFT).....	18
2.2.2 Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT).....	23
References.....	28
Chapter 3 The lignite structural units and their IR spectra.....	33
3.1 Research Background and Significance.....	33
3.2 Computational methods.....	34
3.3 Results and discussion.....	35
3.3.1 Monocyclic structural units.....	35
3.3.2 Bicyclic structural units.....	38
3.3.3 Tricyclic structural units.....	40

3.3.4	Comparison of IR spectra of selected structural units.....	42
3.3.5	Molecular aggregates.....	44
3.4	Conclusion.....	47
	References.....	48
Chapter 4 Theoretical Study of Electronic Spectra of Lignite		
	Structural Units.....	51
4.1	Research Background and Significance.....	51
4.2	Computational methods.....	51
4.3	Results and discussion.....	55
4.3.1	Monocyclic structural units.....	55
4.3.2	Polycyclic structural units.....	56
4.3.3	The effect of branched chain.....	61
4.3.4	The effect of Van der Waals forces.....	62
4.4	Conclusion.....	63
	References.....	67
Chapter 5 Theoretical Study of Electronic Spectra of Lignite		
	Radicals.....	69
5.1	Research Background and Significance.....	69
5.2	Computational methods.....	71
5.3	Results and discussion.....	72
5.3.1	R1-type radicals.....	72
5.3.2	R2-type radicals.....	74
5.3.3	R3-type radicals.....	78
5.3.4	R4-type radicals.....	81
5.4	Conclusion.....	83

References.....	85
List of Publication.....	88
Acknowledgements.....	89

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

煤炭主要包括无烟煤、烟煤、次烟煤以及褐煤四种，是我国最重要的化石能源之一，其中低品质褐煤约占总储量的14%。褐煤中的水分可达30%~60%，直接燃烧不仅热效率低，也会与含硫、氮、羧基等酸性官能团的挥发成分形成具有腐蚀性的污染物等，造成环境污染等一系列问题。同时，干燥提质后的褐煤易发生复吸、稳定性差，不宜储运。目前，由于缺乏对煤结构及其物理化学性质较深入的了解，还未形成低品质煤提质与优化利用技术发展的热力学与动力学依据。随着量子化学方法和计算机技术的快速发展，理论上可以对较大较复杂的分子体系开展计算模拟研究，理论与计算化学在许多学科领域已获得广泛应用。本文通过量子化学计算，对几类具有代表性褐煤分子片段与自由基的结构、紫外光谱、红外光谱性质等进行了较系统的计算研究，获得的主要结果如下：

(1) 基于密度泛函计算，预测了煤分子结构片段的红外光谱，对其特征红外吸收光谱进行了归属，丰富了褐煤分子结构的光谱数据，有助于更好地认识煤分子的结构特征。

(2) 选取六种与褐煤分子片段结构类似的化合物用于计算方法适用性的比较，测试了六种不同泛函对其结构和电子光谱的计算表征，结合相关的实验结果，讨论了这六种泛函对于煤分子紫外光谱计算的可靠性。计算结果表明，B3LYP 与 HSEH1PBE 这两种泛函的计算结果与实验符合得比较好。

(3) 在 B3LYP/6-311G(d, p) 的理论水平下，计算了含有双环，三环共轭体系煤分子片段结构的紫外光谱，探讨了煤结构与其紫外光谱之间的关系。计算表明，杂原子的类型及其在杂环中的位置对吸收光谱具有显著影响，获得的结果有助于煤分子结构的实验表征及其光化学行为的研究。

(4) 在煤分子片段结构的基础上，构建了不同褐煤分子片段自由基，通过密度泛函理论计算，确定了自由基的结构和相对稳定性，讨论了杂原子对分子片段自由基光谱性质的影响。

关键词：煤分子结构；密度泛函计算；红外光谱；电子光谱；自由基

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Coal, as one of the most important fossil fuels in our country, can be classified into anthracite, bituminous, and sub-bituminous coal, as well as lignite. The lignite is an abundant natural resource with 14% of the total coal reserves, and it can be upgraded to a clean fuel or converted to value-added chemicals. Owing to the high moisture in lignite (30~60%), its direct combustion will bring about many problems, such as low thermal efficiency, energy waste and serious environmental pollution. Coal has a quite complicated macro molecular network structure, and its physical and chemical properties are still less known up to now. With the rapid development of quantum-chemistry methodologies and computer technology, theoretical calculations and simulations can be applied to large and medium-sized systems. Here extensive density functional theory (DFT) calculations have been used to explore the structures and spectroscopic properties of lignite structural units and their radicals, and the main results are summarized as follows:

1. The equilibrium structure, stability, and vibrational analysis of lignite structural units have been discussed based on DFT calculations, and the infrared characteristic absorptions of structural units were assigned, which may enrich the structural and spectroscopic data of lignite.

2. Based on calibration calculations on six representative compounds by different functionals, the feasibility of both B3LYP and HSEH1PBE for this kind of lignite structural systems was validated.

3. Electronic absorptions of coal structural units containing bicyclic and tricyclic heterocycles have been investigated by B3LYP/6-311G(d, p) calculations, and the relationship between the structure and the corresponding UV spectrum was established. The types of hetero-atoms and their positions show remarkable effects on the absorption features, and the predicted spectroscopic properties are helpful for the structural characterization of lignite and its photochemical property.

4. In order to have an insight into possible pyrolysis and photolysis products of lignite, DFT calculations have been extended to the possible free radicals of lignite structural units, and the structural and spectroscopic properties have been studied.

Keywords: Lignite structural units; DFT calculations; Infrared spectrum;

Electronic absorption; Radicals.

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库