

金属有机框架材料力学、电学及其应变调控特性的第一原理研究

王晓媛 赵丰鹏 王杰 闫亚宾

First-principle studies of mechanical, electronic properties and strain engineering of metal-organic framework

Wang Xiao-Yuan Zhao Feng-Peng Wang Jie Yan Ya-Bin

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 178105 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.178105

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178105>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Hf-N 体系的晶体结构预测和性质的第一性原理研究

Novel compounds in the hafnium nitride system: first principle study of their crystal structures and mechanical properties

物理学报.2016, 65(11): 118102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118102>

CH₃NH₃I 在制备 CH₃NH₃Pb_(3-x)Cl_x 钙钛矿太阳能电池中的作用

Effects of CH₃NH₃I on fabricating CH₃NH₃Pb_(3-x)Cl_x perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038104>

不同加载条件下位错和溶质原子交互作用的数值模拟

Simulations of the interactions between dislocations and solute atoms in different loading conditions

物理学报.2014, 63(22): 228102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228102>

高压下 TiAl₃ 结构及热动力学性质的第一性原理研究

First-principles studies of the structural and thermodynamic properties of TiAl₃ under high pressure

物理学报.2013, 62(6): 068105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.068105>

金属有机框架材料力学、电学及其应变调控特性的第一原理研究*

王晓媛¹⁾ 赵丰鹏¹⁾ 王杰²⁾ 闫亚宾^{1)†}

1) (中国工程物理研究院总体工程研究所, 绵阳 621900)

2) (浙江大学航空航天学院应用力学研究所, 杭州 310027)

(2016年5月3日收到; 2016年6月10日收到修改稿)

本文利用基于密度泛函理论的第一原理方法研究了典型金属有机框架材料——MOF-5的力学、电学性质及其应变调控特性. 通过对MOF-5材料施加不同类型的应变, 系统地研究了MOF-5材料的力学特性, 获得了MOF-5的弹性常数、杨氏模量等基本力学参数. 另一方面, 通过分析能带结构等特征得到了MOF-5的本征电学特性, 计算得到的MOF-5的禁带带宽为3.49 eV, 属于宽禁带半导体. 对MOF-5电学性质的应变调控特性研究发现, 外界应变会显著降低MOF-5的禁带带宽, 提高其导电性. 通过进一步分析其电子态密度、共价键键长等的变化, 发现外界应变会引起MOF-5有机配体中共价键强度的降低, 继而导致材料禁带带宽的减小. 研究从理论上定量揭示了外部应变对MOF-5电学性质的调控行为, 为基于MOF-5的气氛传感器优化设计和性能评估等提供了重要的理论依据.

关键词: 金属有机框架材料, 力学性质, 电学性质, 应变调控**PACS:** 81.07.Pr, 87.15.La, 87.15.Pc, 77.65.-j**DOI:** 10.7498/aps.65.178105

1 引言

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料是一类由有机配体与金属中心经过自组装形成的具有可调节孔径的材料^[1-5]. MOFs材料是一种新型的有机-无机杂化材料, 与传统有机和无机多孔材料相比, MOFs材料具有结构和功能的多样性和可调性、多孔及高比面积特性、优异的热稳定性及化学稳定性等优点, 因此已经被广泛应用于气体吸附与分离、气氛检测、传感器、化学催化、药物缓释等领域^[6-9].

在众多的MOFs材料中, Eddaoudi等^[10]以及Rowsell和Yaghi^[11]合成的IRMOF是最早研制出, 也是迄今为止应用最为成熟的MOFs系列材料之一, 其中最具有代表性的材料即为MOF-

5(IRMOF-1)^[12]. MOF-5的孔容积大、比表面积高、孔道结构规则, 具有优异的气氛吸附性能和热稳定性. MOF-5的成功合成及其展现出的优异性能使人们的关注点从之前对配位聚合物新奇结构的认识拓展到了其所具备的优异物理性能方面, 现有的研究工作主要关注于MOF-5的储氢^[13-15]及气氛吸附等性能^[16,17].

MOFs材料的气氛吸附性及半导体电学特性使其在气体检测和传感等方面具有广泛的应用前景^[18,19]. 例如, MOFs材料在吸附/脱附客体分子时会产生膨胀/收缩从而将应变传递给压电片, 通过测试压电片振动频率的变化来确定是否吸附特定分子及其相应的浓度, 从而实现气体传感功能^[20]. 因此, 对基于MOFs材料的传感器的研发与应用而言, 亟需深入研究MOFs的力学、电学及其

* 中国工程物理研究院总体工程研究所科技专项(批准号: 2013KJZ02)、国家自然科学基金(批准号: 11302205)、中国工程物理研究院院长基金(批准号: 2014-1-097)和中国工程物理研究院重点学科项目“计算固体力学”资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yanyabin@gmail.com

应变调控特性.

由于材料制备的难度和环境因素的影响等, MOF-5 力学性质的实验研究工作极少^[21]. Bahr 等^[22]利用纳米压痕法研究了 MOF-5 的硬度和杨氏模量, 发现 MOF-5 是迄今为止测量到的最软的 MOFs 材料. 同时, 该研究还发现 MOF-5 的结构稳定性极易受大气中水分的影响. 在吸收水分后, 材料结构失稳, 显著降低了 MOF-5 的硬度和杨氏模量, 给实验结果带来了极大的误差. 目前, 在对 MOF-5 力学特性的研究中, 人们主要利用第一原理计算的方法开展研究工作. Mattesini 等^[23]利用第一原理计算发现 MOF-5 是一种柔软的韧性材料, 其杨氏模量与橡木相当. Samanta 等^[24]则发现 MOF-5 的剪切模量很小, 其结构抗剪切变形能力较差. Zhou 和 Yildirim^[25]以及 Bahr 等^[22]分别研究了 MOF-5 的弹性性质和振动特性. 然而, 由于实验研究和数值建模方面的复杂性, MOF-5 结构的本征力学特性尚未得到深入系统的研究.

在 MOF-5 的电学性质研究方面, 人们目前主要关注了 MOF-5 的禁带宽度, 发现 MOF-5 的禁带带宽约为 3.4—3.5 eV^[26,27], 属宽禁带半导体. 由于 MOF-5 材料是典型的具有复杂微纳结构的多孔材料, 其最大的特点之一就是具有较大的柔韧性, 因此, 外部载荷极易使其框架变形. 外部载荷导致的

结构变化势必会影响 MOF-5 材料的电学性质. 然而, 针对外部载荷对 MOF-5 电学性质的影响, 即其应变调控特性的研究仍处于空白状态.

针对 MOF-5 的力学和电学特性研究显著不足的现状, 本文利用第一原理计算的方法研究了 MOF-5 结构的力学和电学特性, 获得了其本征力学参数, 确定了 MOF-5 材料的能带结构等基本电学性质. 并且, 通过施加不同方向的外部载荷, 系统研究了 MOF-5 电学性质的应变调控特性并分析了其微观机理.

2 模型与计算

本文采用 VASP 软件包进行第一原理计算, MOF-5 的计算模型如图 1 所示. 其结构可以看作由苯二羧酸酯和 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 金属基团组装而成, 晶体结构为立方晶体. 考虑到结构的对称性, MOF-5 的最小周期结构为 $(\text{OZn}_4(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_3)_2$, 由 106 个原子组成. 对于第一原理计算程序的运算能力而言, 该模型是一个较大的计算模型, 需要较多的计算资源, 计算耗时也较长. 因此, 如何在保证计算精确性的同时提高计算效率是开展研究工作的前提. 这就需要对模型关键参数设置的准确性加以仔细验证.

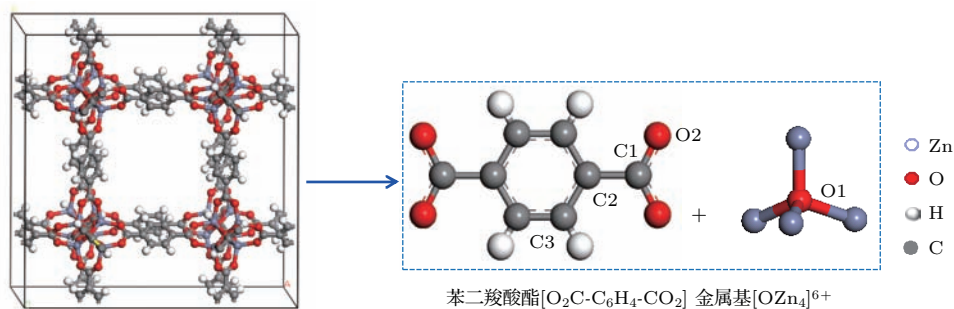


图 1 (网刊彩色) MOF-5 的原子结构及其计算模型

Fig. 1. (color online) Simulation model and atomic structure of MOF-5.

第一原理计算的关键参数之一即为平面波截断能的选取. 截断能太小可能会引入较大的计算误差; 而太大则会极大地增加计算量, 降低计算效率. 因此, 我们选取截断能分别为 400—1000 eV, 通过试算来确定其收敛性. 如图 2 所示, 当截断能约为 800 eV 时, 计算所得到的自由能误差已小于 1%, 因此, 在以下的计算中, 我们选取平面波的截断能为 800 eV. 采用类似的方法, 我们逐一验证了其他主

要计算参数的准确性和收敛性.

第一原理计算中另一个十分重要的参数就是赝势文件的选择. 赝势文件可以理解为分子力学模拟中的力场文件, 但包含的信息更多. 赝势根据交换关联函数的不同可分为 LDA (local density approximation) 和 GGA (generalized gradient approximation), 其中 GGA 又包含 PW91 和 GW 势. 为了保证第一原理模拟结果的可靠性, 我们分别

选取这四种不同的势函数计算了MOF-5的晶格常数、禁带带宽等基本物理性质,并与实验值相比较,如表1所示.由LDA, GGA, GW及PW91等交换关联势所得的MOF-5的晶格常数与实验值的相对误差均极小(<1%),而PW91给出的能带带宽与实

验值最为接近.综合考虑,在随后的计算中选取PW91为赝势的交换关联势.同时,在上述检验过程中,发现第一原理计算所得的材料参数与实验值均十分一致,表明了第一原理计算方法及所选取相关参数的可靠性.

表1 由不同交换关联势所得的MOF-5晶格常数(a)、禁带带宽(E_{gap})及与实验值的比较
Table 1. Calculated lattice constants (a) and band gap (E_{gap}) of MOF-5 by using LDA, GGA, GW and PW91 methods and the comparison with experiments.

	LDA	GGA	GW	PW91	实验值
$a/\text{\AA}$	25.614 (-0.94%)	26.103 (+0.96%)	25.819 (-0.14%)	26.076 (+0.85%)	25.856 [12]
E_{gap}/eV	3.26 (-6.86%)	3.35 (-4.28%)	3.28 (-6.28%)	3.49 (-0.28%)	3.5 [27]

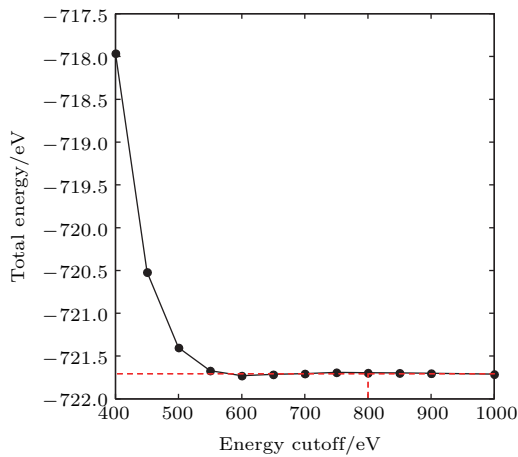


图2 结构总能量的收敛性随平面波截断能的变化
Fig. 2. The convergence of the total energy as a function of cutoff energy.

化具有拉压不对称性.需要注意的是,即使材料发生较大变形时(应变为 ± 0.1 时),结构仍然具有较大的内聚能,表明MOF-5具有较强的抗变形的能力.

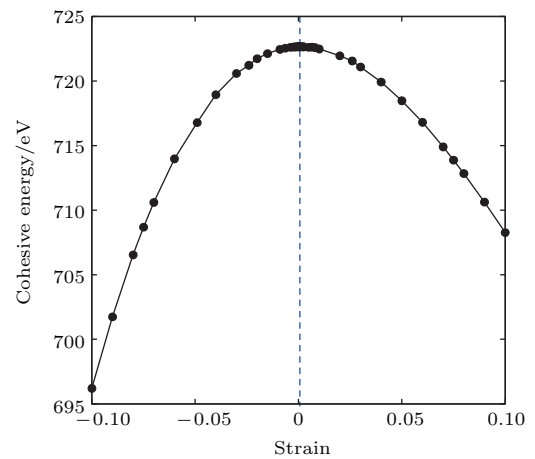


图3 MOF-5的内聚能随外界应变的变化趋势
Fig. 3. Variation of the cohesive energy of MOF-5 with external strain.

3 结果与讨论

3.1 MOF-5的结构稳定性

MOF-5结构内聚能的计算公式为

$$E_{\text{coh}} = (N_{\text{Zn}}E_{\text{Zn}} + N_{\text{C}}E_{\text{C}} + N_{\text{H}}E_{\text{H}} + N_{\text{O}}E_{\text{O}}) - E_{\text{MOF}}, \quad (1)$$

其中 E_i 和 N_i 分别代表元素 i (Zn, C, H, O)的自由能及其在MOF-5中的个数, E_{MOF} 为处于稳态结构的MOF-5的自由能. E_{coh} 代表MOF-5结构的内聚能.经计算,MOF-5结构的内聚能为722.66 eV.

图3为MOF-5的内聚能随外界应变的变化趋势.随着应变的连续增大,MOF-5结构的内聚能随之减小,即材料的稳定性降低.内聚能随应变的变

3.2 MOF-5的本征电学特性

图4给出了MOF-5材料平衡态时的能态密度.MOF-5的禁带带宽为3.49 eV,处于半导体和绝缘体材料之间,属于宽禁带半导体材料,与实验结果一致(实验值为3.5 eV [27]),表明了第一原理计算方法对MOFs材料电学性质研究的适用性及其计算结果的可靠性.MOF-5的整体电学特征主要由 $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ 金属团簇决定. Zn_4O 金属团簇的电学性质与氧化锌(ZnO)类似 [26]. ZnO的禁带带宽约为

3.2 eV, 为宽禁带半导体. 另一方面, MOF-5 中的苯二羧酸酯有机配体的加入和晶体结构的改变则削弱了其导电性, 从而使 MOF-5 整体呈现出了较 ZnO 更为明显的宽禁带半导体的电学特性.

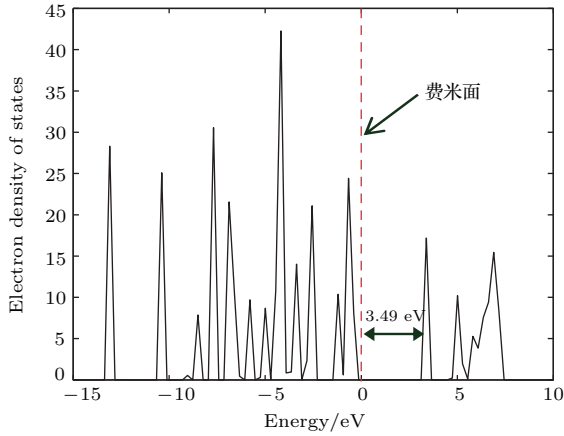


图4 MOF-5的电子态密度图

Fig. 4. Calculated electron density of state of MOF-5.

3.3 MOF-5的本征力学特性

MOFs 材料在吸附/脱附气体分子时, 其框架结构的稳定性会显著降低. 因此, 基于 MOF-5 气氛传感器等功能材料的设计需要建立在深刻理解其力学性质的基础之上. 根据连续介质力学弹性本构理论中最一般的应力应变关系—广义 Hooke 定律, 有

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

式中 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 和 $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ 分别是三个正交方向上的正应力和正应变; $\tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy}$ 和 $\gamma_{yz}, \gamma_{zx}, \gamma_{xy}$ 分别是相应平面上的剪切应力和剪切应变; C 为材料的刚度矩阵. 通过施加不同类型的应变, 获得相应的应力, 从而得到材料的刚度矩阵和力学参数. 例如, 通过施加单轴拉伸或压缩应变, 可以获得材料的杨氏模量和泊松比; 通过剪切变形, 可以得到材料的剪切模量.

对于均匀材料, C_{mn} 为常数. 对于一般的各向异性体, 由于应变能的存在, 有 $C_{mn} = C_{nm}$, 所以只有 21 个独立的弹性常数. 由于 MOF-5 属于 $Fm\bar{3}m$ 空间群的面心立方晶体, 其 (001), (010), (100) 面是相互正交的对称面, 是正交各向异性材料, 因此有 $C_{14} = C_{15} = C_{16} = C_{24} = C_{25} = C_{26} = C_{34} = C_{35} = C_{36} = 0, C_{45} = C_{46} = C_{56} = 0$, 所以只剩下 9 个独立的弹性常数 ($C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}$). 另外, 由于 $\langle 001 \rangle, \langle 010 \rangle, \langle 100 \rangle$ 三个方向的轮换等效性, 存在 $C_{11} = C_{22} = C_{33}, C_{12} = C_{23} = C_{31}, C_{44} = C_{55} = C_{66}$. 因此, MOF-5 具有三个独立的弹性常数. 第一性原理计算得到的弹性刚度矩阵如下:

$$C = \begin{pmatrix} 26.57 & 5.47 & 5.47 & 0 & 0 & 0 \\ 5.47 & 26.57 & 5.47 & 0 & 0 & 0 \\ 5.47 & 5.47 & 26.57 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4.17 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 4.17 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4.17 \end{pmatrix}.$$

通过该弹性刚度矩阵可以换算得到 MOF-5 的杨氏模量为 24.70 GPa、剪切模量为 4.17 GPa、泊松比为 0.17, 与之前的研究结果极为一致^[22]. 可见, 第一原理的计算结果与实验值的误差很小, 证明了计算的准确性.

本文系统研究了 MOF-5 的力学行为, 获得了其关键力学参数, 为相关传感器研发设计提供了重要的理论参考.

3.4 MOF-5 电学性质的应变调控特性

通过施加预应变, 可以调节材料的能带宽度, 继而改变材料的电学性质. 图 5 为 MOF-5 结构的禁带带宽随外界应变的变化曲线. 可以发现, 在初始零应变状态时, MOF-5 的禁带带宽为 3.49 eV, 为宽禁带半导体. 在压缩应变的作用下, 禁带带宽类似于线性状态随压应变的增大而减小. 在压缩应变约为 0.1 时, 禁带带宽降低为 2.76 eV, 材料由宽禁带半导体趋近于常规半导体, 材料的导电性得到了显著提升. 另一方面, 在三维膨胀变形时, MOF-5 的禁带带宽随应变首先缓慢降低, 当应变增加至 0.06 时, 材料的禁带带宽减小为 3.41 eV. 而随着应变的继续增大, 禁带带宽随应变的增大而急

剧减少,并在应变为0.1时禁带带宽减小到2.39 eV,变为常规半导体.

为了从电子层面分析MOF-5电学性质变化的机理,我们又研究了应变对MOF-5态密度的影响.图6分别给出了不同应变状态下MOF-5态密度的变化规律,其中能量为零处代表费米能级,价带位于费米能级的左侧,导带位于费米能级的右侧.随着膨胀和压缩应变的不断增大,MOF-5的导带的能量不断降低,能态分布变宽,从而导致了禁带宽度减小.

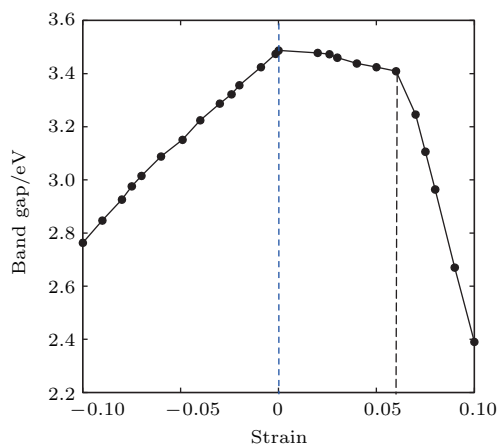


图5 MOF-5材料的禁带带宽随所施加应变的变化
Fig. 5. Variation of the band gap of MOF-5 with the applied strains.

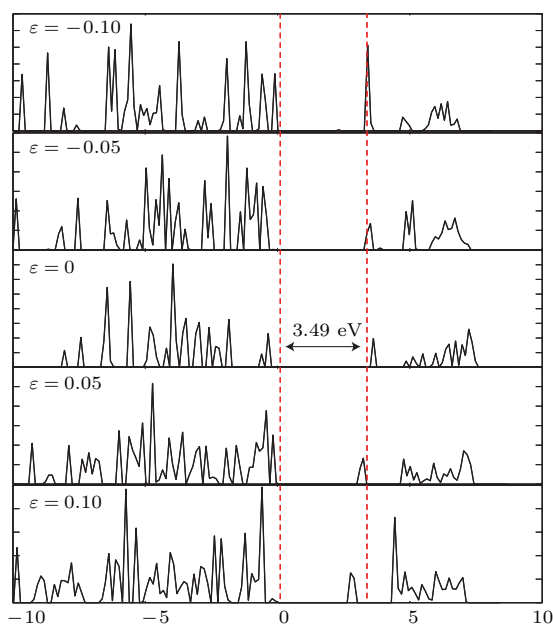


图6 应变对MOF-5态密度的影响
Fig. 6. Effect of mechanical strain on the density of states of MOF-5.

为了进一步研究MOF-5材料的成键特性及其对材料电学性质的影响,图7给出了自由态MOF-5

中各原子的分态密度图,由此可分析碳、氧、氢及锌等原子的不同轨道对MOF-5电子结构的贡献,其中能量为零处为费米能级.在MOF-5的价带附近,碳原子的态密度主要由p轨道贡献,且C2和C3原子p轨道态密度的形状非常相似,表明两者之间电子的共用程度很高并形成了很强的共价键.同时,在费米能级附近,C1和C2原子p轨道的态密度同样重合度较高,二者也形成了较强的共价键.O2原子的p轨道与C1,C2及C3原子的p轨道在价带附近均有较明显的重叠,但C2及C3原子与O2原子在空间上的分离避免了它们之间共价键的形成,因此,O2原子主要与C1原子形成了共价键.另外,在-7.5—-2.5 eV的能量范围内,H原子的s态与C3原子的p态重叠并形成较强的共价键.Zn的d轨道主要为局域化分布,导致了Zn和O原子之间离子键的形成.前期研究发现,MOF-5的本征宽禁带半导体特性主要由具有与ZnO相似性质的 $[Zn_4O]^{6+}$ 金属基团决定^[26,28],但是,有机配体的引入及其结构的变化也会显著改变材料的导电性^[29].因此,为了研究MOF-5电学性质应变调控的物理本质,还需要分析应变对有机配体中的共价键的影响.

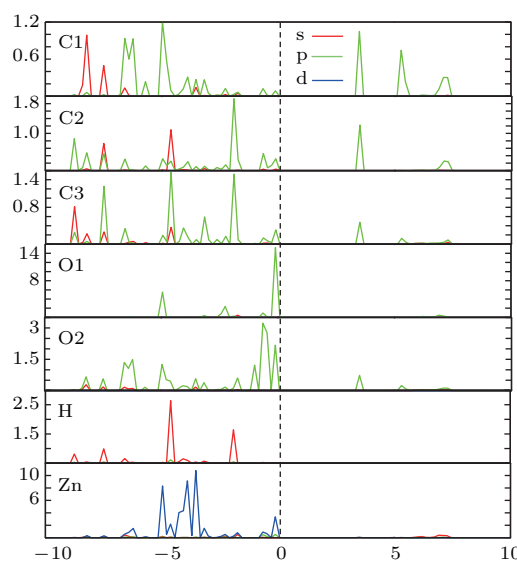


图7 (网刊彩色) MOF-5材料中C, O, H及Zn原子分轨道态密度
Fig. 7. (color online) The calculated partial density of states (PDOS) for C, O, H and Zn atoms in MOF-5.

表2列出了不同应变条件下MOF-5苯二羧酸酯配体中共价键的键长,其中括号中的百分数为相较于自由态时键长的变化.对有机配体中的C1—C2,C2—C3,C3—H及C1—O2等共价键而言,外界应变对键长的影响主要反应在了C1—C2

键上, 对其他键的影响并不明显. 例如, 当压应变增加到0.1时, C1—C2键的键长较之自由态时的键长减小了7.83%, 而C2—C3键的键长仅减小了1.28%. 由应变导致的共价键键长的变化会对MOF-5材料的电学性质产生明显的影响. 当应变线性增加至0.1时, C1和C2原子之间的间距由1.495 Å 增加至1.639 Å, 键长增加了9.43%. 这就造成了在零应变状态下C1和C2原子的p轨道电子

之间原本较强的共价键变弱. 外界应变的作用会导致系统总能量的上升, 因此, 为降低系统的总能量, 增强其稳定性, 电子将弛豫并重新分布, 使得电子活性明显增大, 从而提高材料的导电性. 类似地, 压缩应变导致C1—C2共价键的较大变形也会导致电子的重新分布并使其活性增大, 能态分布区域变宽, 禁带宽度减小, 从宏观上表现为使材料的导电性增强.

表2 MOF-5中共价键键长随所施加应变的变化
Table 2. Variation of covalent bond with the applied strain of MOF-5.

	$\varepsilon = -0.1$	$\varepsilon = -0.05$	$\varepsilon = 0$	$\varepsilon = 0.05$	$\varepsilon = 0.1$
C1—C2	1.378 (-7.83%)	1.431 (-4.28%)	1.495	1.571 (+5.08%)	1.639 (+9.43%)
C2—C3	1.383 (-1.28%)	1.390 (-0.76%)	1.401	1.413 (+0.86%)	1.419 (+1.28%)
C3—H	1.080 (-0.64%)	1.084 (-0.27%)	1.087	1.089 (+0.18%)	1.090 (+0.27%)
C1—O2	1.253 (-1.80%)	1.265 (-0.86%)	1.276	1.285 (+0.71%)	1.288 (+0.94%)

4 结 论

本文利用第一原理方法研究了典型MOFs材料——MOF-5的力学、电学及其应变调控特性. 通过对MOF-5施加不同方向的应变, 系统研究了MOF-5的力学特性. 通过分析不同方向上的应力-应变曲线, 得到了MOF-5杨氏模量、剪切模量等关键力学参数. 另一方面, 通过分析能带结构等研究了MOF-5的本征电学特性, 并通过施加应变获得了外部应变对MOF-5电学性能的影响规律, 发现应变会使MOF-5的禁带带宽明显降低, 并从原子和电子层面揭示了应变调控的微观机理. 研究从理论上定量证明了通过应变调控可实现MOF-5从宽禁带半导体到常规半导体的转变, 为气氛检测和传感器设计等提供了重要的理论依据.

参考文献

- [1] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, Chae H K, Eddaoudi M, Kim J 2003 *Nature* **423** 705
- [2] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2334
- [3] Mueller U, Schubert M, Teich F, Puetter H, Schierle-Arndt K, Pastre J 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 626
- [4] Farha O K, Yazaydin A O, Eryazici I, Malliakas C D, Hauser B G, Kanatzidis M G, Nguyen S T, Snurr R Q, Hupp J T 2010 *Nature Chem.* **2** 944
- [5] Zhong C L, Liu D H, Yang Q Y 2013 *Constitutive relation of Metal-organic Frameworks and Its Design* (Beijing: Science Press) pp1-12 (in Chinese) [仲崇立, 刘大欢, 阳庆元 2013 金属-有机骨架材料的构效关系及设计(北京: 科学出版社) 第1-12页]
- [6] Jacoby M 2008 *Chem. Eng. News* **86** 13
- [7] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, McDonald T M, Bloch E D, Herm Z R, Bae T H, Jeffrey R, Long J R 2012 *Chem. Rev.* **112** 724
- [8] Cui Y, Yue Y, Qian G, Chen B 2012 *Chem. Rev.* **112** 1126
- [9] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak D T, Kim J, O'Keeffe M, Yaghi O M 2015 *Science* **300** 1127
- [10] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, Vodak D, Wachter J, O'Keeffe M, Yaghi O M 2002 *Science* **295** 469
- [11] Rowsell J L C, Yaghi O M 2004 *Micropor. Mesopor. Mater.* **73** 3
- [12] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, Yaghi O M 1999 *Nature* **402** 276
- [13] Xiang H, Liu D H, Yang Q Y, Mi J G, Zhong C L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 093602 (in Chinese) [向辉, 刘大欢, 阳庆元, 密建国, 仲崇立 2011 物理学报 **60** 093602]
- [14] Sagara T, Klassen J, Ganz E 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 12543

- [15] Sillar K, Hofmann A, Sauer J 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 4143
- [16] Schrock K, Schroder F, Heyden M, Fischerb R A, Havenitha M 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 4732
- [17] Britt D, Tranchemontagne D, Yaghi O M 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105** 11623
- [18] Silva C G, Corma A, Garca H 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 3141
- [19] Kreno L E, Leong K, Farha O K, Allendorf M, van Duyne R P, Hupp J T 2012 *Chem. Rev.* **112** 1105
- [20] Ellern I, Venkatasubramanian A, Lee J H, Hesketh P, Stavila V, Robinson A, Allendorf M 2013 *Micro Nano Lett.* **8** 766
- [21] Tan J C, Cheetham A K 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 1059
- [22] Bahr D F, Reid J A, Mook W M, Bauer C A, Stumpf R, Skulan A J, Moody N R, Simmons B A, Shindel M M, Allendorf M D 2007 *Phys. Rev. B* **76** 184106
- [23] Mattesini M, Soler J M, Yndurain F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094111
- [24] Samanta A, Furuta T, Li J 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 084714
- [25] Zhou W, Yildirim T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 180301
- [26] Bordiga S, Lamberti C, Ricchiardi G, Regli L, Bonino F, Damin A, Lillerud K P, Bjorgen M, Zecchina A 2004 *Chem. Commun.* **20** 2300
- [27] Alvaro M, Carbonell E, Ferrer B, Llabres i Xamena F X, Garcia H 2007 *Chem. Eur. J.* **13** 5106
- [28] Civalleri B, Napoli F, Noel Y, Roetti C, Dovesi R 2006 *Cryst. Eng. Comm.* **8** 364
- [29] Lin C K, Zhao D, Gao W Y, Yang Z, Ye J, Xu T, Ge Q, Ma S, Liu D J 2012 *Inorg. Chem.* **51** 9039

First-principle studies of mechanical, electronic properties and strain engineering of metal-organic framework*

Wang Xiao-Yuan¹⁾ Zhao Feng-Peng¹⁾ Wang Jie²⁾ Yan Ya-Bin^{1)†}

1) (Institute of Systems Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (Department of Engineering Mechanics, School of Aeronautics and Astronautics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 3 May 2016; revised manuscript received 10 June 2016)

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) have attracted a great deal of interest from both academia and industry due to their extensive potential applications. The tunable physical properties through the manipulation of composition have led to increasing attention to the exploration of the MOF applications. However, the tunability of physical property of MOF with external mechanical load, which usually steams from actual fabrication and application processes, has been rarely investigated. Here, *ab initio* (first-principles) density functional theory calculations are performed to investigate the mechanical, electrical properties and strain engineering of a typical metal-organic framework, MOF-5. Preliminary calculations by using different pseudopotentials and cut-off energies are performed to verify the adopted critical parameters in subsequent simulations. Both the structural stability of MOF-5 and the effect of applied strain are investigated from an energetic point of view. With the increase of applied strain, the cohesive energy of MOF-5 decreases, inducing the reduction of structural stability. In addition, the variation of cohesive energy of MOF-5 shows an asymmetry under expansive and compressive conditions. By applying strain along different directions, the mechanical properties of MOF-5 are systematically investigated, and mechanical constants including Young's modulus, Poisson ratio and elastic constants are obtained. In addition, by analyzing the band gap of MOF-5, the intrinsic electrical property of MOF-5 is clarified. The band gap of MOF-5 is 3.49 eV, indicating that MOF-5 is a wide bandgap semiconductor, which is represented by the combination effect of both $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ metal clusters and organic linkers. Analysis on the strain engineering of electrical properties of MOF-5 reveals that the applied strain induces the decrease of band gap of MOF-5, and thus leading to the increase of conductivity. This transition is induced by the decrease of conduction energy-level. Further studies on the variations of PDOS and covalent bond show that the strain engineering of electrical property of MOF-5 intrinsically originates from the variation of covalent bond in the organic linker. The applied strain apparently weakens the covalent bond, and thus inducing the relaxation and redistribution of electrons, which increases the activities of electrons, and finally leads to the overall increase of conductivity of MOF-5. This theoretical study quantitatively clarifies the tunability of electronic band gap of MOF-5 with external strain, and provides a theoretical guidance in the design optimization and property evaluation of gas sensors based on MOF-5.

Keywords: metal-organic frameworks, mechanical property, electrical property, strain engineering

PACS: 81.07.Pr, 87.15.La, 87.15.Pc, 77.65.-j

DOI: 10.7498/aps.65.178105

* Project supported by the Special Fund from Institute of Systems Engineering of China Academy of Engineering Physics (CAEP) (Grant No. 2013KJZ02), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11302205), the Foundation of President of CAEP (Grant No. 2014-1-097), and the Key Subject "Computational Solid Mechanics" of CAEP.

† Corresponding author. E-mail: yanyabin@gmail.com