

金属-有机骨架材料二聚铜-苯-1,3,5-三羧酸酯中 烷烃扩散机理的分子模拟研究*

王冬一 薛春瑜 仲崇立†

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

(2008 年 7 月 28 日收到, 2009 年 3 月 6 日收到修改稿)

采用分子动力学方法研究了直链烷烃 C_1-C_4 在二聚铜-苯-1,3,5-三羧酸酯(Cu-BTC)中的扩散机理. 首先计算了 4 种烷烃的自扩散系数, 并进一步通过质心分布图与分子轨迹图详细讨论了主、次孔道中各种类型的扩散路径. 研究结果表明, 不同烷烃在 Cu-BTC 中表现出的不同或近似的宏观扩散速率, 是由微观上受到不同的扩散路径阻力并偏好不同的扩散路径所造成的. 这些信息可提高人们对该类材料的认识, 并为材料的实际应用以及新材料设计提供理论指导.

关键词: 分子模拟, 二聚铜-苯-1,3,5-三羧酸酯, 烷烃, 扩散机理

PACC: 6120J, 8715H, 3450D

1. 引 言

金属-有机骨架(metal-organic frameworks, MOF)材料是一种具有较大的比表面积和孔隙率、热稳定性好、结构组成具有多样性的新型纳米多孔材料, 在储能、分离以及催化等领域有着广阔的应用前景^[1-7]. 目前, 已有大量关于气体在该类材料中的吸附性质的实验^[8-13]和理论^[14-27]研究发表, 而关于气体在其中的扩散性质^[28-37]的研究相对较少, 特别是扩散机理^[34, 37]方面. 在前人对扩散性质的实验研究中, Stallmach 等^[28]对一系列碳氢化合物在 MOF-5 材料中的自扩散系数进行了测定. Kortunov 等^[29]对甲醇在 $Mf(HCO_2)_2$ 中的扩散进行了研究. Salles 等^[30]研究了氢气在两种 MIL 材料(Materials of the Institut Lavoisier, MOF 材料的一种)中的扩散, 并通过分子动力学研究了其微观扩散机理. 在模拟研究领域, 研究者主要通过研究不同材料中客体分子的自扩散系数或传质扩散系数来讨论不同气体的扩散性质, 按照选择的客体分子大体上可以归为小分子气体^[31-34]与碳氢化合物^[35-37]两类. 在研究扩散机理方面, Skoulidas^[34]通过对单个 Ar 原子扩散轨迹图和能量剖面图的观察, 研究了 Ar 在二聚铜-苯-1,3,5-三羧

酸酯(copper(II) benzene-1,3,5-tricarboxylate, Cu-BTC)中的扩散机理. Amirjalayer 等^[37]通过质心分布(center of mass probability distribution)图, 对苯在 MOF-5 中的扩散机理进行了研究. 研究扩散机理, 对于多孔材料的吸附、分离等实际应用以及指导新材料的合成至关重要. 因此, 开展对 MOF 材料中气体扩散机理的研究有着重要的现实意义.

Cu-BTC^[24, 38]材料除了与 MOF-5^[39]一样具有三维正交的孔道(channel)外, 由于其具有独特的面对主孔道开放的兜状(pocket)结构, 使得其孔结构变得相对复杂, 具有较高的研究代表性. 而烷烃作为化工的基础原料, 很有必要研究其在多孔材料中的扩散机理. 因此, 本文采用分子动力学, 通过质心分布图与分子轨迹图, 研究 300 K 时直链烷烃 C_1-C_4 在 Cu-BTC 中的扩散机理, 以期从微观角度了解烷烃在 Cu-BTC 中的扩散性质, 为材料的实际应用以及新材料的设计提供指导.

2. 模型与计算方法

2.1. 模 型

在本模拟研究中, Cu-BTC 采用刚性结构模型,

* 国家杰出青年科学基金(批准号 20725622)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhongel@mail.buct.edu.cn

使用 X 射线衍射数据^[38]通过 Materials Visualizer 软件^[40]构建.图 1(a)所示为 Cu-BTC 的单元晶胞结构,其边长均为 2.6343 nm.在 Cu-BTC 中,每个二聚铜单元与 4 个 BTC 兜单元连接,而每个 BTC 兜单元又与 3 个二聚铜单元连接.图 1(b)所示为 Cu-BTC 的呈八面体结构的次级结构单元,由 4 个 BTC 兜单元通过 6 个二聚铜单元连接而成,其结构由于类似于网兜可称之为 BTC 兜.这种 BTC 兜单元互相连接构成了包含空腔的 Cu-BTC 晶体. BTC 兜有 4 个壁面(由 BTC 兜单元构成)和 4 个出口,按照与 BTC 兜连通与

否,Cu-BTC 中的空腔分为两类,分别命名为 A 孔和 B 孔.图 1(a)中所示位于单元晶胞中心位置的空腔为 B 孔,其与周围的 6 个 A 孔相连,并与 8 个 BTC 兜共用 BTC 兜壁面,而 A 孔与周围 6 个 B 孔和 8 个 BTC 兜均相连,连通性较好.从整体上,A,B 孔互相连通,组成了三维正交的主孔道 AB,两孔接口大致呈正方形,边长约为 0.8 nm. BTC 兜与 A 孔互相连通,形成了一种特殊的次孔道 AP,两孔接口大致呈正三角形,边长约为 0.8 nm.

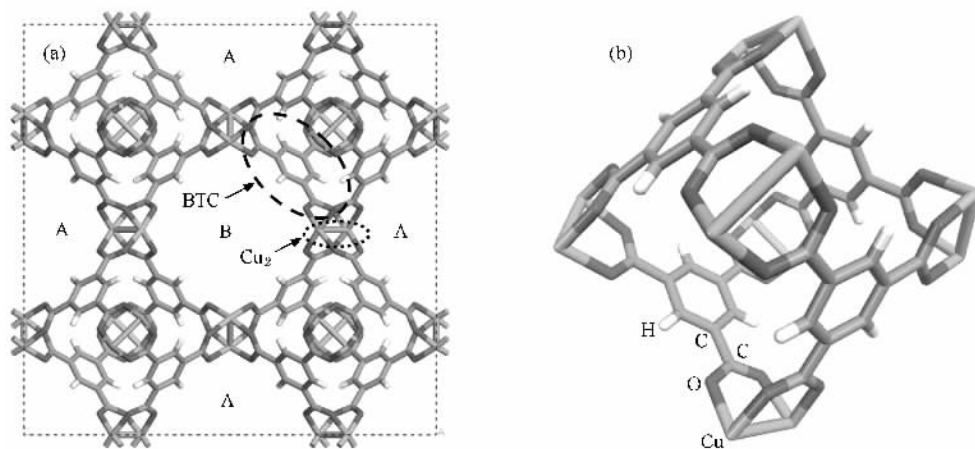


图 1 Cu-BTC 的晶体结构 (a) Cu-BTC 的单元晶胞结构,(b) BTC 兜

2.2. 力场参数

本文中,烷烃分子与 Cu-BTC 之间的相互作用由 Lennard-Jones(L-J)12-6 势能模型描述.其中,烷烃分子采用联合原子(united-atom)模型的 TraPPE 力场^[41]参数,其将 CH_x 基团看作为无电荷的单一 LJ 作用点.此外,在该模型中烷烃 C—C 键的键长固定为 0.154 nm,C—C—C 平衡键角为 114° ,C—C—C—C 二面角使用 OPLS 联合原子扭力势能模型^[42]描述.对于 Cu-BTC 中的原子采用全原子(all-atom)模型的通用力场(UFF)^[43]参数.本文所使用的 L-J 力场参数见表 1,所有 L-J 作用点的交互作用参数均使用 Lorentz-Berthelot 混合规则计算.

由于目前关于气体在 MOF 材料中扩散性质的实验研究^[28-30]较少,尚无烷烃在 Cu-BTC 中扩散的实验和理论研究.因此在缺少模拟值与实验值对比的情况下,本文选用已有文献中能够较好地反映烷烃在 Cu-BTC 中吸附性质的力场参数. Garberoglio 等^[17]曾使用上述力场,对 295 K, $0 < p < 0.1$ MPa 下

表 1 本文中所使用烷烃与 Cu-BTC 的 L-J 相互作用参数

L-J 参数	σ/nm	$\epsilon/k_B^{-1}/\text{K}$	力场类型
CH_4	0.373	148	TraPPE
CH_3 (乙烷)	0.375	98	TraPPE
CH_3 (烷烃)	0.375	98	TraPPE
CH_2	0.395	46	TraPPE
MOF-Cu	0.3114	2.517	UFF
MOF-O	0.3118	30.21	UFF
MOF-C	0.3431	52.86	UFF
MOF-H	0.2571	22.15	UFF

的甲烷在 Cu-BTC 中的吸附等温线进行过模拟计算,并与 Wang 等^[8]的实验结果进行了对比,发现所得的结果比实验值高出约 10%.而 Liu 等^[22]的研究最近指出,Wang 等制备的 Cu-BTC 样品的晶体孔体积比理想晶体和仔细制备的晶体样品的孔体积要小很多,所以 Wang 等的实验结果很可能被低估.故本文认为使用这套力场能够较好地反映甲烷在 Cu-

BTC 中的吸附情况.同时,UFF 是具有普适性的通用力场,而 TraPPE 力场曾被广泛用于研究沸石中烷烃的吸附与扩散性质,在已知的关于烷烃在 MOF 材料中扩散的模拟研究^[32,35,36]中,均对烷烃使用该力场并证明具有较好的适用性.基于这些原因,本文将这套力场用于烷烃在 Cu-BTC 中扩散的研究.

2.3. 计算方法

本文采用分子动力学模拟方法,各个体系为单组分体系(共 4 个),选择 NVT 系综,模拟盒子大小选择为 $2 \times 2 \times 2$ 个单元晶胞,平均每个单元晶胞放入 10 个同类直链烷烃,L-J 势能截断半径取为 1.7 nm,使用 Nosé-Hoover 恒温技术保持温度在 300 K.在进行分子动力学运算之前,各个体系使用 NVT 系综下的构形偏倚蒙特卡罗(Configurational Bias Monte Carlo, CBMC)^[44-46]模拟方法获得初始构形.同时,考虑到 BTC 兜出口可能出现的瓶颈作用, C_3 与 C_4 的初始位置避免出现在 BTC 兜内部.在接下来的分子动力学运算中,每个体系的运算步数均为 5×10^6 步,其中前 2.5×10^6 步用于使体系达到平衡,余下的 2.5×10^6 步用来为扩散机理的研究取样.时间步长为 1 fs 并且每隔 0.1 ps 保存一下体系构形,这样各体系均保存了 25000 个平衡状态下的构形样本用于本次分析研究.自扩散系数 D_s 使用粒子均方位移(MSD)法计算,质心分布图使用 XcrystDen 软件^[47]绘制,分子轨迹图从构形样本中分析统计得出,每个体系包含 80 个.

3. 结果与讨论

3.1. 自扩散系数

经过模拟运算,得出直链烷烃 C_1-C_4 在 Cu-BTC 中的自扩散系数 D_s .如图 2 所示,其值呈现出随链长的增加逐渐降低的趋势,并且降低的幅度也逐渐减小,使得 C_3 与 C_4 的值大致相当.作为进一步的分析,我们估算了两种孔道的局部扩散系数.从图 2 可以看出,AB 孔道的局部扩散系数要大于总体的扩散系数,而 AP 孔道正好相反.两种孔道自扩散系数的变化趋势均与总体自扩散系数相同,即随链长的增加逐渐降低,并且降低的幅度逐渐减小.

理论上,总自扩散系数是由各孔道的局部自扩散系数 D_{local} 以及分子在各个孔道的摩尔分数 p_{local}

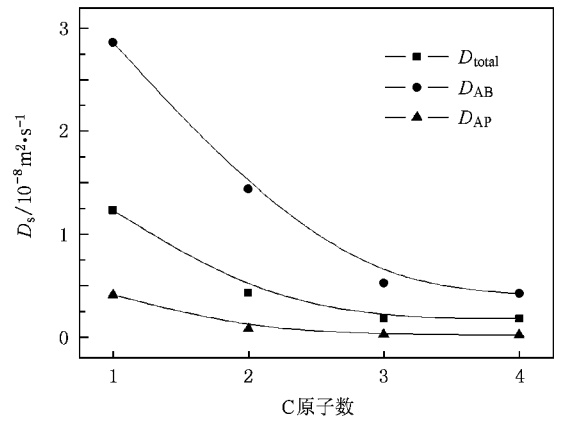


图 2 直链烷烃 C_1-C_4 在 Cu-BTC 中的总体及局部扩散系数

决定的.所以为了直观表现出两种孔道对总自扩散系数变化的影响,我们将相对扩散系数 D_{AB}/D_{total} 与 D_{AP}/D_{total} 分别乘以摩尔分数 p_{AB} 和 p_{AP} ,如图 3 所示.从图 3 可以看出,直链烷烃 C_1-C_4 在 Cu-BTC 中的总自扩散系数 D_s 主要受 AB 孔道的影响,而随着烷烃链长的增加,AB 孔道对总自扩散系数的影响进一步加大,AP 孔道的影响则进一步降低.

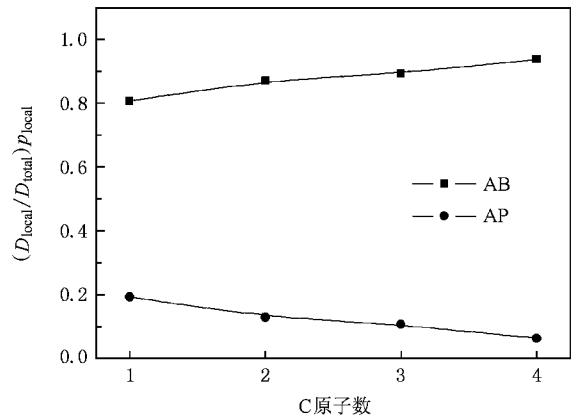


图 3 直链烷烃 C_1-C_4 在 Cu-BTC 中的相对扩散系数

3.2. 扩散机理

3.2.1. 质心分布图

质心分布图通过对各体系平衡阶段的所有构形样本进行统计叠加而绘制,以分子数密度的形式表现了材料某一横截面上各个位置气体分子运动出现的概率.本文中的质心分布图选取两种截面,第一种截面水平通过 A, B 孔接口,用来研究烷烃在主孔道的扩散路径;另一种截面水平通过 A 孔和 BTC 兜之间的孔口,用以研究烷烃在次孔道的扩散路径.材料

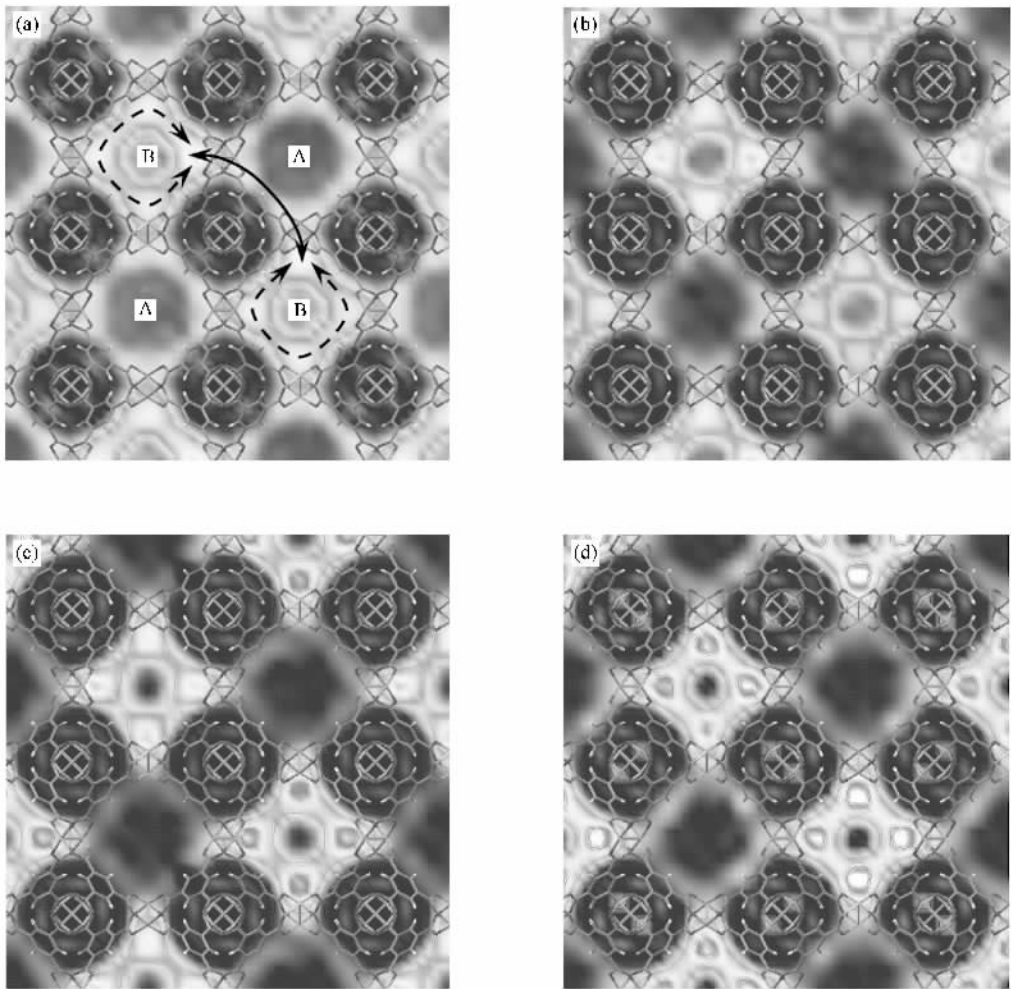


图4 截面水平通过 A、B 孔接口中心的质心分布图 图中最大值为 0.00060, 最小值为 0.00000。(a) CH_4 , (b) C_2H_6 , (c) C_3H_8 , (d) C_4H_{10}

中所有的扩散路径都是基于这两种路径的组合。

图 4 所示为通过 A、B 孔接口的质心分布图,选取的截面水平通过接口中心处靠近氧原子的位置,选取这个位置是由于该截面最能清楚地表现气体分子在两个区域中的分布。从图 4 可以看出, A、B 孔中烷烃分子均分布在孔内的边缘处,分布区域大致呈现出倾斜 45° 的正方形形状,正方形的顶点分别正对着 A、B 孔的出口。同时, B 孔的密度远大于 A 孔的密度,可见 B 孔中烷烃的分子数较多。此外, B 孔中靠近接口处的分子密度极大,表现出 B 孔中的分子较容易聚集在接口处。这些现象是由 A、B 孔各自的结构特点决定的。对于 A 孔,因为其与所有相邻的 B 孔和 BTC 兜均连通而且不存在孔壁,使得其成为了一个全开放的结构,分子在 A 孔中能够较容易地进入相邻的区域;对于 B 孔,由于其与 BTC 兜共用 BTC 壁面,使得其仅与相邻的 A 孔相通,连通性远

不如 A 孔。同时,由于 B 孔内二聚铜与相邻 4 个氧原子组成的金属簇二面角以及苯环平面对气体分子的吸附作用,使得气体分子容易停留在 B 孔,而金属簇二面角相对较强的吸附作用使得气体分子更容易在孔的接口处聚集。

通过对比质心分布图可以发现,随着烷烃链长的增加, B 孔中的密度逐渐增大,说明 B 孔内聚集的烷烃数量逐渐增加。这是因为随着链长的增加,烷烃分子的体积与质量均增加,导致 B 孔对分子的吸附作用增强,同时使分子通过 A、B 孔接口时遇到的空间形体阻力加大。

综合分析图 4 并结合上述讨论可以得出,首先,在材料的主孔道存在着气体分子从 B 孔通过 A 孔“跳跃”到周围 B 孔这样一种 $A \rightleftharpoons B$ 型的孔间扩散路径; B 孔中的气体分子沿着正方形分布区域运动,在接近顶点(B 孔出口)的时候进入 A 孔,然后沿着 A

孔的分布区域运动并较容易地从 A, B 接口重新进入 B 孔, 如图 4(a) 中实线箭头所示. 同时, 这种“跳跃”类型路径的阻力随着烷烃链长的增加而增大. 其次, 在 B 孔内部, 也存在着气体分子在各个出口区域之间“跳跃”而形成的孔内扩散路径, 如图 4(a) 中虚线箭头所示.

图 5 所示为截面水平通过孔口中心的质心分布图. 从图 5 可以发现, 随着烷烃链长的增加, A 孔和 BTC 兜中的密度均呈现出从 C_1 到 C_3 逐渐下降, C_4 相对于 C_3 又突然升高的现象. 对于 C_1 — C_3 的体系, A 孔中密度的逐渐下降, 与 B 孔对分子越来越强的束缚作用有关. 而 BTC 兜中密度的逐渐下降, 有以下几个原因: 由于 BTC 兜的空间狭小, 随着链长的增加, 分子的体积变大, 使得 BTC 兜能够容纳的分子数逐渐降低; 同时, 孔口的口径较小, 随着链长的增加, 分子越来越不容易通过孔口进入 BTC 兜; 此

外, 由于 A 孔的密度逐渐下降, 使得分子从 A 孔进入 BTC 兜的机会进一步降低, 这些因素共同导致了 C_1 — C_3 在 BTC 兜中密度逐渐下降.

对于 C_4 的体系中 A 孔和 BTC 兜的密度突然升高的现象, 这里需要先阐述一下质心分布图的绘制原理. 以上已提到过质心分布图通过统计叠加构形样本的方法绘制, 其实际上就是对平衡阶段所有分子的运动轨迹进行统计叠加. 因此, 可以将质心分布图上表现的某区域的密度理解为分子轨迹在该区域的叠加程度, 共由两种因素共同决定, 即不同分子的轨迹在该区域的叠加程度和相同分子的轨迹在该区域的叠加程度. 对于主孔道中的烷烃 C_1 — C_4 以及次孔道中的 C_1 — C_3 , 由于其分子的扩散通道均能够保持畅通或基本保持通畅, 分子运动自由度较大, 使得质心分布图中的密度主要取决于不同分子轨迹的叠加程度, 从而能够反映各区域分子数的多少. 而对于

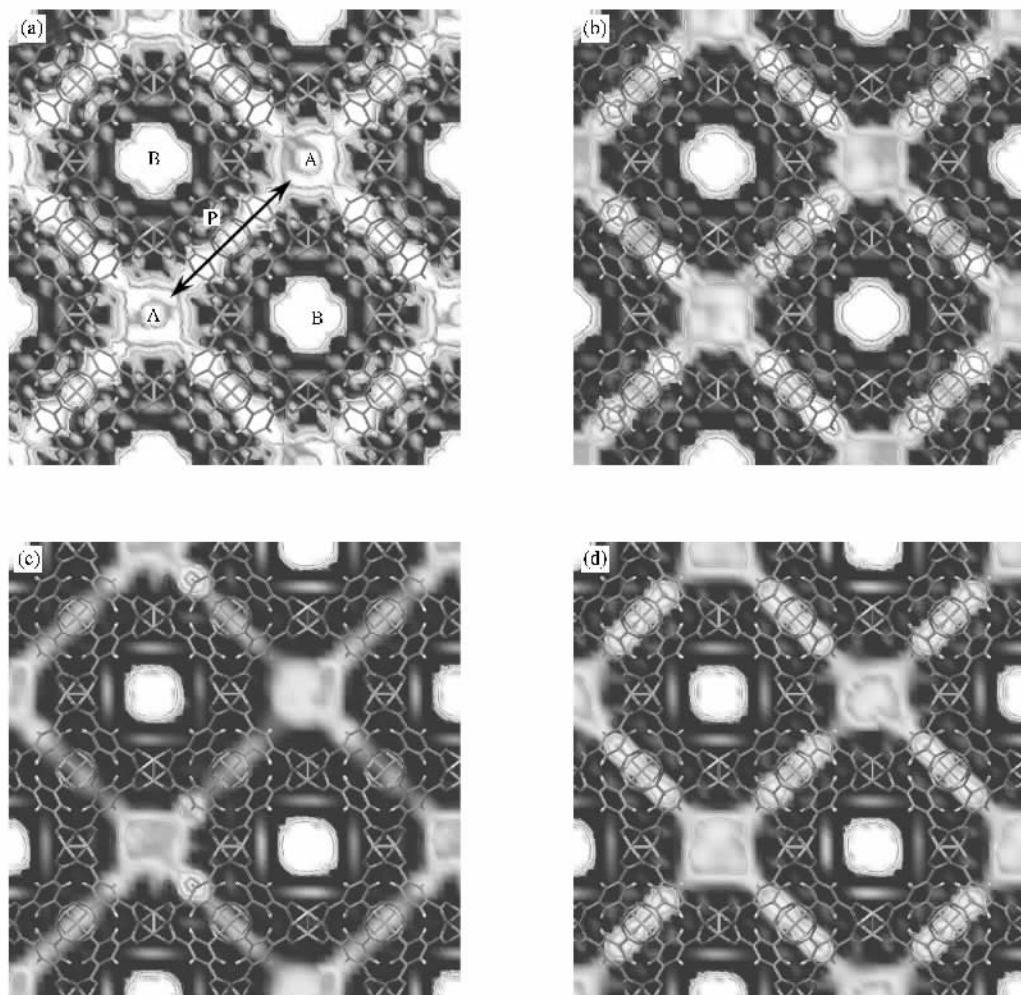


图 5 截面水平通过孔口中心的质心分布图 图中最大值为 0.0001, 最小值为 0.0000. (a) CH_4 , (b) C_2H_6 , (c) C_3H_8 , (d) C_4H_{10}

次孔道中的 C_4 , 由于孔口对 C_4 的阻碍要强于 C_3 , 加上 BTC 兜内部的金属簇与苯环对 C_4 的吸附作用也强于 C_3 , 导致进入的 C_4 长期在狭小的 BTC 兜中占据, 自由度下降, 使得质心分布图中的密度主要反映了相同分子轨迹的叠加程度, 而密度的突然升高实际上是由相同分子反复在 BTC 兜中运动所造成的。

图 5 清晰地展示出了气体分子沿着次孔道扩散形成的交叉网状的 $A \rightleftharpoons P$ 型孔间扩散路径, 如图 5 (a) 中实线箭头所示. 结合以上分析可以知道: 该扩散路径的阻力随着链长的增加越来越大, 而这种阻力主要来自 BTC 兜, 到 C_4 的时候 BTC 兜被严重堵塞, 导致这个扩散路径被基本阻断。

3.2.2. 分子轨迹图

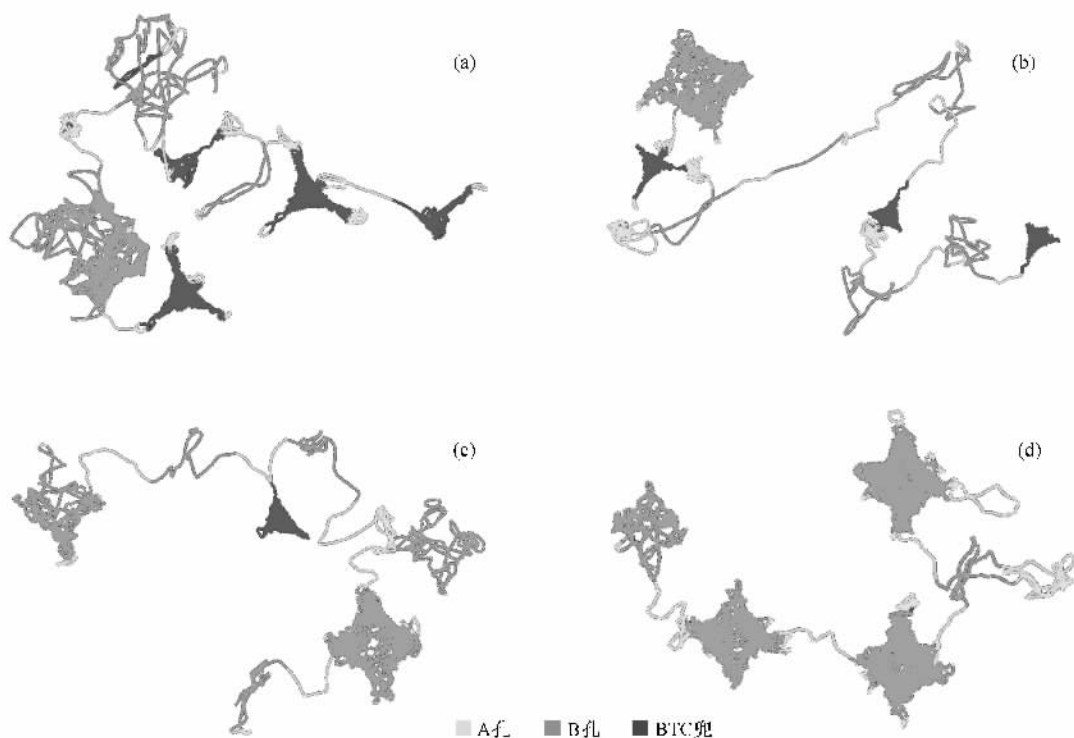


图 6 四种烷烃在 Cu-BTC 中的运动轨迹 (a) CH_4 , (b) C_2H_6 , (c) C_3H_8 , (d) C_4H_{10}

图 6 示出了 4 种烷烃在各自体系中具有代表性的分子轨迹, 表现时间为最后 0.5 ns (模拟的最后 5000 步). 从图 6 能够较直观地看到上述各种类型的扩散路径, 首先对于主孔道, 存在着气体分子从 B 孔通过 A 孔“跳跃”到周围 B 孔的 $A \rightleftharpoons B$ 型孔间扩散路径; 同时 B 孔内存在着分子“跳跃”于孔内各个出口区域之间而形成的孔内扩散路径, 这也描绘出了 B 孔内分子分布区域的立体形状. 其次对于次孔道, 存在着 $A \rightleftharpoons P$ 型的孔间扩散路径 (C_1-C_3), 同时

为了验证并进一步分析上述的扩散机理, 本研究通过统计平衡阶段各体系中 80 个分子的运动轨迹, 得出了两种孔道的孔间扩散路径在各个体系中出现的概率. 经过统计发现: 对于 $A \rightleftharpoons B$ 型扩散路径, 其在 C_1-C_4 各个体系中出现的概率分别为 36%、42%、66%、92%, 相对应的 $A \rightleftharpoons P$ 型的扩散路径出现的概率为 64%、58%、34%、8%. 由此可见, 随着烷烃链长的增加, $A \rightleftharpoons B$ 型扩散路径的比重逐渐增大, $A \rightleftharpoons P$ 型扩散路径的比重逐渐减小. 这也说明, 尽管两种路径的阻力均增加, 但是 $A \rightleftharpoons P$ 型扩散路径的阻力要增加快一些. 而且在 C_4 的时候 $A \rightleftharpoons P$ 型路径出现的概率极低 (8%), 这也充分验证了以上的论述, 即该路径在 C_4 时基本被阻断。

BTC 兜内分子的运动轨迹也描绘出了立体的分子分布区域, 而在 C_4 的时候几乎没有发现 $A \rightleftharpoons P$ 型的路径, 大部分是 $A \rightleftharpoons B$ 型的路径和分子在 BTC 兜出不来的情形. 这些观察到的现象均是对以上相关论述的有力证明。

通过以上讨论我们已经知道, 随着烷烃链长的增加, $A \rightleftharpoons B$ 型和 $A \rightleftharpoons P$ 型扩散路径的阻力均增加, 但是后者增加较快. 由此导致了烷烃对路径的偏好向 $A \rightleftharpoons B$ 型路径的方向移动. 这种路径阻力的变化

以及路径偏好的移动造成了 AB 孔道对总自扩散系数的影响逐渐增加, AP 孔道的影响逐渐减小, 从而使 AB 孔道主要决定了总自扩散系数先急剧下降, 然后趋于平缓的变化趋势。

以上的研究结果可以为 Cu-BTC 材料的潜在应用提供指导。首先, 不同链长的烷烃分子在材料中受到不同的扩散路径阻力并表现出不同的路径偏好, 使得该材料能够在烷烃分离的相关领域中获得应用。比如, 在天然气的净化方面用于回收天然气中混有的乙烷、丙烷等。其次, 在催化反应中, 反应物和产物在催化剂内的局部扩散系数以及扩散路径偏好等都是必须要考虑的因素。通过对烷烃在 Cu-BTC 中扩散机理的研究, 能够为该材料在催化领域上的应用提供初步的资料。同时, 通过本次扩散机理的研究我们可以了解到, 如果在某一材料内部, 不同分子受到的扩散路径阻力以及对扩散路径的选择性差异很大, 那么这种材料将是非常适用于分离体系的。在催化方面, 如果反应物在催化剂中能够经过合适的扩散路径(如扩散速率高、对其他不相关的反应物和产物干扰小等)到达催化位, 然后产物再通过合适的扩散路径离开, 这样的催化剂将是非常高效的催化剂。因此, 研究扩散机理将有助于指导我们设计出更好更有效的新材料。

4. 结 论

本文通过分子动力学方法, 并结合质心分布图与分子轨迹图, 研究了直链烷烃 C_1 — C_4 在 Cu-BTC

中扩散机理。

1) 烷烃的总自扩散系数与两孔道的局部自扩散系数均表现出随链长的增加逐渐降低, 且降低的幅度逐渐减小的趋势。其中总自扩散系数的变化主要受 AB 孔道的影响, 并且随着链长的增加, AB 孔道的影响进一步加大, AP 孔道的影响则进一步降低。

2) 烷烃在 Cu-BTC 的主孔道中存在着从 B 孔通过 A 孔“跳跃”到周围 B 孔的 $A \rightleftharpoons B$ 型的孔间扩散路径, 并且随着烷烃链长的增加, 扩散路径的阻力增大。其次, 在 B 孔内部也存在着分子“跳跃”于孔内各个出口区域之间而形成的孔内扩散路径。

3) 烷烃在 Cu-BTC 的次孔道中存在着 $A \rightleftharpoons P$ 型的孔间扩散路径, 这个路径的阻力主要来自 BTC 兜到 C_4 的时候 BTC 兜被严重堵塞, 导致这个扩散路径被基本阻断。

4) 随着烷烃链长的增加, 由于 $A \rightleftharpoons P$ 型扩散路径的阻力增加较快, 导致 $A \rightleftharpoons B$ 型扩散路径的比重逐渐增大, $A \rightleftharpoons P$ 型扩散路径的比重逐渐减小。

通过对结果的综合分析, 得出烷烃自扩散系数所呈现出的先急剧降低, 然后趋于平缓的变化趋势, 主要是由 $A \rightleftharpoons B$ 和 $A \rightleftharpoons P$ 两种路径的阻力增加快慢的不同以及所占比重的不同所造成。这可以使我们了解到, 在宏观上不同烷烃在 Cu-BTC 中表现出不同或近似的扩散速率, 在微观上是由不同烷烃遇到不同的扩散路径阻力并偏好不同的扩散路径所造成。这些信息可以指导我们将材料应用到烷烃的分离、催化等领域中, 也能够指导我们设计更好更有效的新材料。

- | | |
|--|--|
| <p>[1] Snurr R Q, Hupp J T, Nguyen S T 2004 <i>Aiche J.</i> 50 1090</p> <p>[2] Schlichte K, Kratzke T, Kaskel S 2004 <i>Micropor. Mesopor. Mater.</i> 73 81</p> <p>[3] Pan L, Adams K M, Hernandez H E, Wang X, Zheng C, Hattori Y, Kaneko K 2003 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 125 3062</p> <p>[4] Ohmori O, Kawano M, Fujita M 2005 <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 44 1962</p> <p>[5] Dybtsev D N, Chun H C, Yoon S H, Kim D, Kim K 2004 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 126 32</p> <p>[6] Fletcher A J, Cussen E J, Bradshaw D, Rosseinsky M J, Thomas K M 2004 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 126 9750</p> <p>[7] Rowsell J L C, Yaghi O M 2005 <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 44 4670</p> <p>[8] Wang Q, Shen D M, Bulow M, Lau M L, Deng S G, Fitch F R, Lemcoff N O, Semanscin J 2002 <i>Micropor. Mesopor. Mater.</i> 55 217</p> | <p>[9] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak D T, Kim J, O'Keeffe M, Yaghi O M 2003 <i>Science</i> 300 1127</p> <p>[10] Kubota Y, Takata M, Matsuda R, Kitaura R, Kitagawa S, Kato K, Sakata M, Kobayashi T C 2005 <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 44 920</p> <p>[11] Kesanli B, Cui Y, Smith M R, Bittner E W, Bockrath B C, Lin W 2005 <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 44 72</p> <p>[12] Dincă M, Long J R 2005 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 127 9376</p> <p>[13] Li Y, Yang R 2006 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 128 726</p> <p>[14] Sagara T, Klassen J, Ortony J, Ganz E 2005 <i>J. Chem. Phys.</i> 123 14701</p> <p>[15] Mueller T, Ceder G 2005 <i>J. Phys. Chem. B</i> 109 17974</p> <p>[16] Bordiga S, Vitillo J G, Ricchiardi G, Regli L, Cocina D, Zecchina A, Arstad B, Björger M, Hafizovic J, Lillerud K P 2005 <i>J. Phys. Chem. B</i> 109 18237</p> |
|--|--|

- [17] Carberoglio G , Skoulidas A I , Johnson J K 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 13094
- [18] Yang Q , Zhong C 2006 *ChemPhysChem* **7** 1417
- [19] Yang Q , Zhong C 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 655
- [20] Yang Q , Zhong C 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17776
- [21] Jung D H , Kim D , Lee T B , Choi S B , Yoon J H , Kim J , Choi K , Choi S H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 22987
- [22] Liu J , Culp J T , Natesakhawat S , Bockrath B C , Zande B , Sankar S G , Garberoglio G , Johnson J K 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 9305
- [23] Düren T , Snurr R Q 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 15703
- [24] Vishnyakov A , Ravikovitch P I , Neimark A V , Bülow M , Wang Q M 2003 *Nano Lett.* **3** 713
- [25] Yang Q , Xue C , Zhong C , Chen J 2007 *Aiche J.* **53** 2832
- [26] Han S S , Goddard III W A 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8422
- [27] Han S S , Deng W Q , Goddard III W A 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 6289
- [28] Stallmach F , Gröger S , Künzel V , Kärger J , Yaghi O M , Hesse M , Müller U 2006 *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 2123
- [29] Kortunov P V , Heinke L , Arnold M , Nedellec Y , Jones D J , Caro J , Kärger J 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8041
- [30] Salles F , Jobic H , Maurin G , Koza M M , Llewellyn P L , Devic T , Serre C , Ferey G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 245901
- [31] Yang Q , Zhong C 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 11862
- [32] Skoulidas A I , Sholl D S 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 15760
- [33] Liu J , Lee J Y , Pan L , Obermyer R T , Simizu S , Zande B , Li J , Sankar S G , Johnson J K 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 2911
- [34] Skoulidas A I 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1356
- [35] Sarkisov L , Duren T , Snurr R Q 2004 *Mol. Phys.* **102** 211
- [36] Keskin S , Sholl D S 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 14055
- [37] Amirjalayer S , Tafipolsky M , Schmid R 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 463
- [38] Chui S S Y , Lo S M F , Charmant J P H , Orpen A G , Williams I D 1999 *Science* **283** 1148
- [39] Li H , Eddaoudi M , O'Keeffe M , Yaghi O M 1999 *Nature* **402** 276
- [40] Accelryg Inc. 2003 *Materials Studio Version 3.0* (San Diego : Accelryg Inc.)
- [41] Martin M G , Siepmann J I 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 2569
- [42] Jorgensen W L , Madura J D , Swenson C J 1984 *J. Am. Chem. Soc.* **106** 813
- [43] Rappé A K , Casewit C J , Colwell K S , Goddard III W A , Skiff W M 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10024
- [44] Vlucht T J H , Krishna R , Smit B 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 1102
- [45] Smit B , Siepmann J I 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 8442
- [46] Smit B , Karaborni S , Siepmann J I 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 2126
- [47] Kakalj A 2003 *Comp. Mater. Sci.* **28** 155

A molecular simulation of diffusion mechanism of n-alkanes in copper(II) benzene-1,3,5-tricarboxylate metal-organic framework^{*}

Wang Dong-Yi Xue Chun-Yu Zhong Chong-Li[†]

(College of Chemical Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

(Received 28 July 2008 ; revised manuscript received 6 March 2009)

Abstract

Molecular dynamics simulation was performed to study the diffusion mechanism of n-alkanes C₁—C₄ in copper(II) benzene-1,3,5-tricarboxylate(Cu-BTC). The self-diffusivities of n-alkanes were calculated , and the diffusion paths of different types in the main and second channels were discussed by means of center of mass probabilities and trajectories . The simulation results indicate that the diffusion of various n-alkanes in Cu-BTC follows their preferential paths , which have distinct diffusion resistance , leading to the difference in diffusivity . The information obtained provides a better understanding of the diffusion of n-alkanes in metal-organic frameworks(MOFs) , as well as to guide the practical applications and future design of new MOFs .

Keywords : molecular simulation , copper(II) benzene-1,3,5-tricarboxylate , n-alkanes , diffusion mechanism

PACC : 6120J , 8715H , 3450D

* Project supported by the National Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 20725622).

† Corresponding author. E-mail : zhongcl@mail.buct.edu.cn