

骨架柔性对短链烷烃分子在金属-有机骨架材料中扩散的影响*

向辉 刘大欢[†] 阳庆元 密建国 仲崇立

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

(2010年11月2日收到; 2010年12月7日收到修改稿)

采用分子动力学方法,对短链烷烃在柔性和刚性具有相似拓扑结构的金属有机骨架材料(isoreticular metal-organic frameworks, IRMOFs)中的分子扩散进行了研究. 结果表明,分子在柔性骨架中的自扩散系数大于在刚性骨架中的自扩散系数,在柔性骨架中的活化能小于在刚性骨架中的活化能. 骨架的柔性对自扩散系数的影响随着温度的升高而增加,随着扩散分子数目以及扩散分子链长的增长而降低. 因此,在利用分子模拟方法研究烷烃在金属-有机骨架材料中的扩散行为时,尤其对于较高温度以及较短的烷烃分子,使用柔性力场可以得到更合理的结果.

关键词: 分子模拟, 金属-有机骨架材料, 柔性骨架, 扩散

PACS: 36.40.Sx, 83.10.Rs, 05.10.Ln, 34.20.-b

1. 引言

金属-有机骨架材料(MOFs)具有孔隙率高、比表面积大、结构可控制性等特点,因此在储气、分离和催化方面得到广泛应用,被认为是一类新型多孔的纳米材料^[1-3]. 而客体分子在其中的扩散是影响MOFs实际应用(如混合物分离等)的重要因素之一^[4]. 但由于金属有机骨架(MOF)材料的结构非常复杂,采用实验的方法来表征分子在MOF材料中的扩散行为非常困难,同时,不同的实验手段测定出的结果差异较大^[5]. 因此,目前关于分子在MOF材料中扩散的实验研究很少^[6-8],与分子在MOF材料中的扩散行为相关的信息几乎均来自于分子动力学(molecular dynamic, MD)模拟^[9-11]. 已有的结果表明,如果分子力场选择的合适,可以得到比较准确的分子扩散系数.

近年来,MOF材料骨架的柔性受到越来越多的关注. 例如,具有相似拓扑结构的金属有机骨架(IRMOF)材料的负膨胀性^[12]和MIL(Materials of Institut Lavoisier)系列的“呼吸”(breathing)现象^[13]

都展现出材料柔性的特殊之处,其性质相对于刚性骨架来说,有了很大的差异. 而在以往的分子模拟中,MOF材料的骨架通常被当作刚性处理. 为了对骨架柔性进行准确的描述,Greathouse^[14]和Dubbeldam^[15]等分别开发了IRMOFs中的一种IRMOF-1材料的柔性力场,用于研究该材料柔性的一些性质. 由于骨架柔性的存在,客体分子在材料中的吸附和扩散有着比较明显的区别. Amirjalayer等^[16]研究了IRMOF-1材料的骨架柔性对苯分子扩散的影响. 王三跃等^[17]研究了MOF材料骨架柔性对甲醇吸附和扩散的影响. 但目前研究人员们对MOF材料骨架柔性影响分子扩散行为的理解尚不深入. 因此,本工作拟以重要的化工基础原料(短链烷烃)为例子,系统探讨骨架柔性对其在MOF材料中扩散的影响,并从活化能的角度来理解柔性和刚性骨架中扩散的差异,为后期这方面的研究提供参考信息.

2. 模型与计算方法

2.1. 模型

本工作研究的IRMOF-1材料的结构模型分为

* 国家杰出青年科学基金(批准号: 20725622),国家自然科学基金(批准号: 20706002, 20876006, 20821004, 20906002)和北京市科技新星计划(批准号: 2008B15)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: liudh@mail.buct.edu.cn

两类,一类是刚性骨架,另一类是柔性骨架. 两类骨架采用的模拟盒子是相同的; $a = b = c = 25.8320 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 金属簇为 Zn_4O 单元,有机配体

(linker)为对苯二酸. 在此材料中,每个 Zn_4O 单元与 6 个有机配体单元连接,而每个有机配体与 2 个 Zn_4O 单元连接. 如图 1 所示.

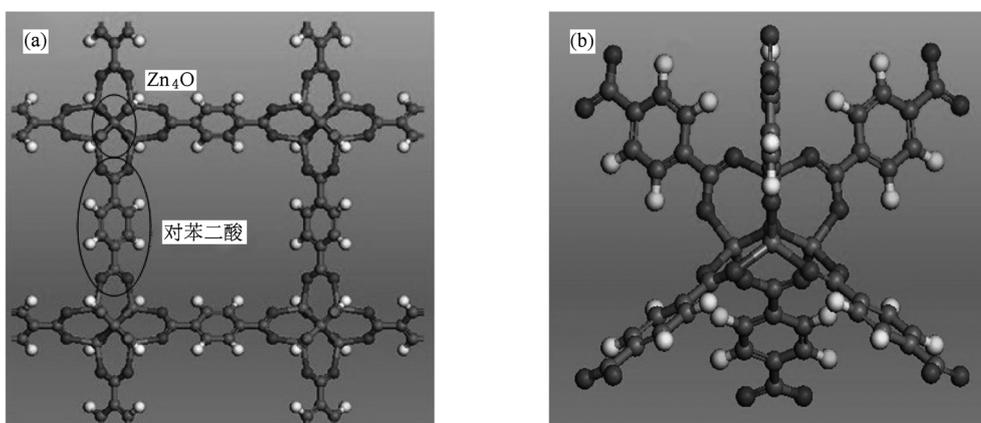


图 1 IRMOF-1 的晶体结构 (a) IRMOF-1 的单元晶胞结构; (b) 有机金属簇

材料骨架采用全原子模型来处理,力场参数取自 Dubbeldam 等人^[15]开发的 IRMOF-1 力场. 其中把骨架的原子固定即当做刚性骨架处理^[14].

烷烃分子的势能参数取自 TraPPE 力场^[4, 18],此力场已被广泛应用于研究烷烃在介孔材料包括 MOF 材料中的吸附与扩散性质^[16]. 甲烷分子被看作一个无电荷的单一作用点,其余烷烃都采用联合原子来处理^[19–21],即将 CH_x 基团看作为无电荷的单一 Lennard-Jones (L-J) 作用点^[22],参数见表 1. 在该模型中烷烃 C—C 键的键长固定为 1.54 \AA , C—C—C 平衡键角为 114° , C—C—C 二面角使用 OPLS 联合原子扭力势能模型描述^[23]. 骨架采用全原子模型来处理,其参数取自 Dubbeldam 等人^[15]开发的 IRMOF-1 柔性力场. 烷烃的联合原子与材料之间的相互作用由 L-J 12-6 势能模型描述,L-J 作用点的交互作用参数可以通过 Lorentz-Berthelot 混合规则计算获得. 当骨架为刚性时不考虑静电的作用,为柔性时骨架原子之间需要考虑静电力,电荷取自文献^[14],静电力采用 Ewald 方法处理.

表 1 本文中所使用烷烃的 L-J 势能参数

碳原子	L-J 势能参数		力场
	$(\epsilon/k_B) / \text{K}$	$\sigma / \text{\AA}$	
CH_4	148	3.73	TraPPE
CH_3	98	3.75	TraPPE
CH_2	46	3.95	TraPPE
CH	10	4.68	TraPPE

2. 2. 模拟方法

本工作计算采用分子动力学模拟 (MD) 方法,对不同种类烷烃分子在 IRMOF-1 中的扩散性质进行研究. 使用正则 (NVT) 系综^[24], Nosa-Hoover 热浴法控温,时间步长为 1 fs ,并且每隔 0.1 ps 保存一个体系构型. 初始构型使用 NVT 系综下的构型偏倚蒙特卡罗 (configurational-bias Monte Carlo, CBMC)^[25, 26] 模拟方法获得. 在前 500 ps 的结构趋向平衡后作为初始构型模拟 2.5 ns 作为分析之用. 为保证模拟的精确性,采用 $2 \times 2 \times 2$ 个单元晶胞为模拟盒子. 其中自扩散系数 D_s 使用粒子均方位移法 (mean-square displacements, MSD) 计算^[27, 28].

3. 结果与讨论

3. 1. 力场验证

我们首先确认力场和模拟方法的可靠性. 本文选用已有文献中能够较好地模拟烷烃在 IRMOF-1 中扩散性质的力场做对比. 对 CH_4 在刚性 IRMOF-1 骨架中的扩散行为进行了模拟,结果见图 2. 从图中可以看出模拟结果与文献^[4]中的结果符合较好. 在相同条件下用甲烷,乙烷和正丁烷三种烷烃对柔性力场也进行了验证,从表 2 中的数据可以看出本工作的结果与文献值^[29]基本符合. 这说明该工作中所使用的柔性和刚性力场以及模拟方法可以应

用于 IRMOF-1 中气体扩散行为的动力学研究.

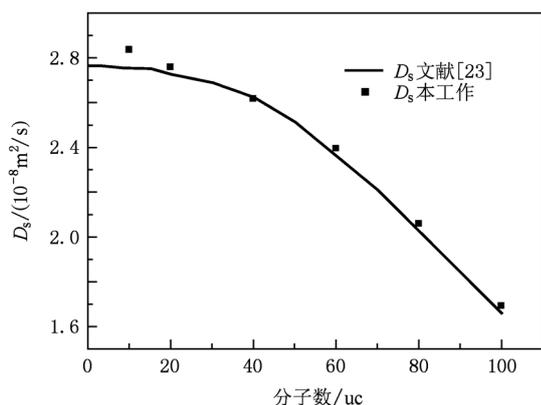


图2 在 298 K 下, CH₄ 在 IRMOF-1 中的自扩散系数与文献值比较(uc 为单位晶胞)

表2 比较柔性骨架 IRMOF-1 中三种烷烃的自扩散系数

	本工作 D_s ($10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$)	文献[29] D_s ($10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$)
CH ₄	3.05	3.22
C ₃ H ₈	1.10	0.96
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0.73	0.55

3.2. 自扩散系数

所研究烷烃分子在不同温度下,材料骨架为柔性和刚性的情况下的自扩散系数如图3所示.从图中可以看出:1)各个温度下,在 IRMOF-1 材料中,所研究烷烃的自扩散系数 D_s 均是当材料骨架为柔性时大于骨架为刚性时^[14],这主要是由于当骨架为柔性时,骨架的有机配体可以摆动,为分子的扩散提供了更多的扩散路径,减少了扩散分子与骨架之间的碰撞,因而提高了 D_s . 2)在各个温度下,柔性骨架和刚性骨架的 D_s 都是随着扩散分子链长的增加而减小的.这主要是由于当分子链长增加时,分子之间以及分子和材料之间的相互作用都增加,碰撞增强,但是分子的运动空间减小,从而阻碍了分子的扩散. 3)在较低温度如 200 K 时,分子动能较小,而材料对分子的吸附作用较强,导致扩散分子自扩散系数 D_s 会随所吸附的分子数增加而增加,达到一个极大值后又由于分子间相互阻碍开始降低,如图3(a)所示.在较高温度如 300 K 和 500 K 时,分子的动能随温度的升高而增加,这时分子的运动能够在一定程度上克服 MOF 材料骨架优先吸附位置对其吸附限制作用,所以此时分子以扩散为主.当分子数增多时,由于分子阻碍作用 D_s 降低.从图中

可以看出,骨架柔性对短链烷烃分子自扩散系数随温度、压力以及链长等的变化趋势影响不大,只是在一定程度上提高了自扩散系数.

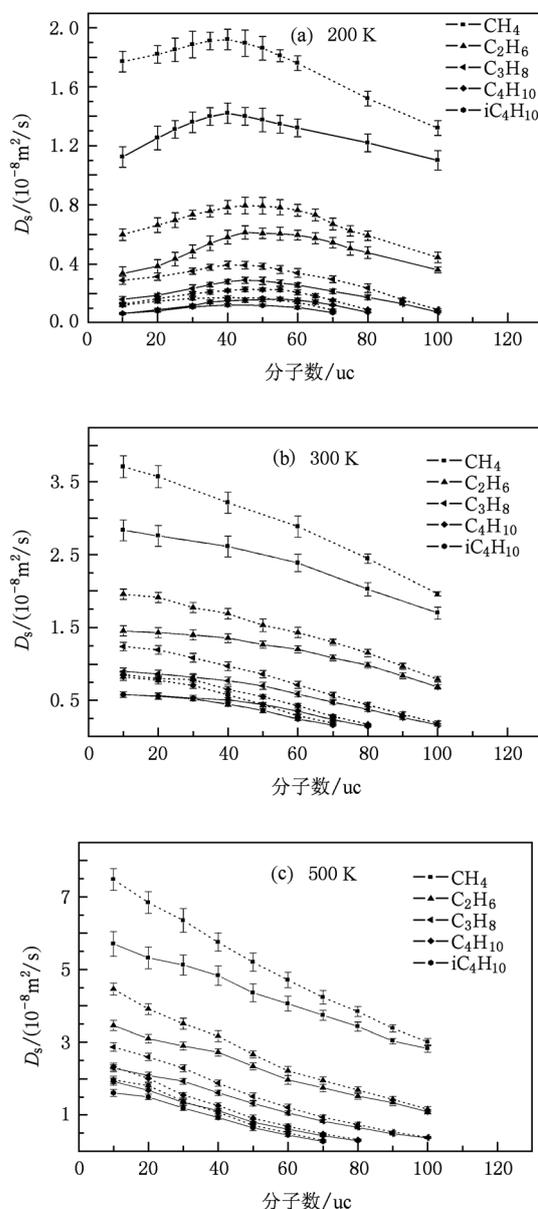


图3 200 K,300 K 和 500 K 温度下烷烃的自扩散系数数值的比较和自扩散系数的误差棒(其中,实线代表刚性骨架,虚线代表柔性骨架)

为了进一步说明骨架柔性对分子扩散系数的影响,我们计算了烷烃在柔性和刚性 IRMOF-1 中的自扩散系数的差值,如图4所示.从图中可以看出,在 200 K 时,骨架柔性对 D_s 影响随着分子数的增加而减小.这是因为随着扩散分子数的增加,分子之间的阻碍作用也随之增大,柔性骨架中分子扩散比较快,分子间的阻碍作用也较之刚性骨架大,故而柔性骨架的 D_s 所受影

响也就越大. 同理随着链的增长, 骨架柔性对分子的 D_s 影响降低. 另外, 柔性和刚性骨架自扩散系数的差值随着温度的升高而增大, 当温度升高后, 扩散分子的扩散速度加快, 柔性骨架更有利于分子的扩散, 自扩散系数增大, 因此差值也增大. 即骨架柔性对 D_s 的影响随着温度的升高而增大.

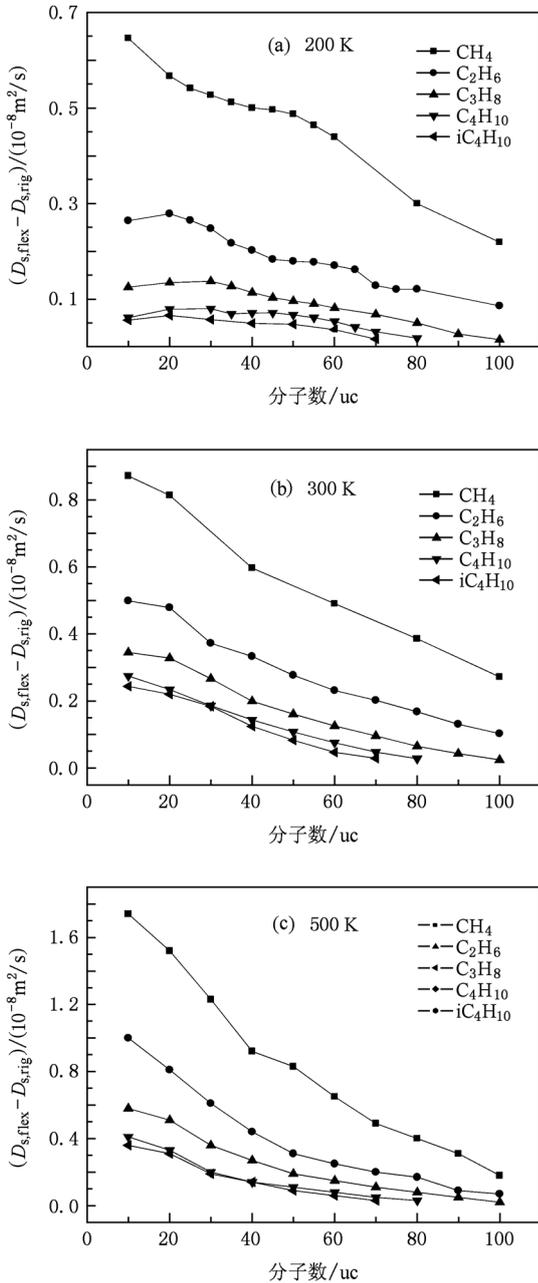


图4 温度为 200 K, 300 K 和 500 K 时柔性骨架和刚性骨架中烷烃自扩散系数差值的比较

3.3. 活化能

由于分子在材料中的扩散快慢可以由活化能

大小反映出来^[14], 因此, 我们从活化能的角度进一步理解不同烷烃分子在刚性和柔性材料骨架中扩散的差异. 根据 Arrhenius 方程^[30-32], $\ln k = \ln A - E_a/RT$, 可以计算出扩散分子活化能, 见图 5. 四种烷烃分子的活化能如图 6 所示. 从图中可以看出, 针对不同链长的烷烃分子, 材料骨架柔性时的分子活化能总是小于刚性的情况, 即柔性骨架 D_s 大于刚性骨架 D_s . 并且可以看出, 随着分子链长的增加, 分子活化能是逐渐增加的, 从而导致分子的 D_s 是逐渐减小的. 这和前面的分析是一致的, 从而从能量方面解释了分子 D_s 的变化.

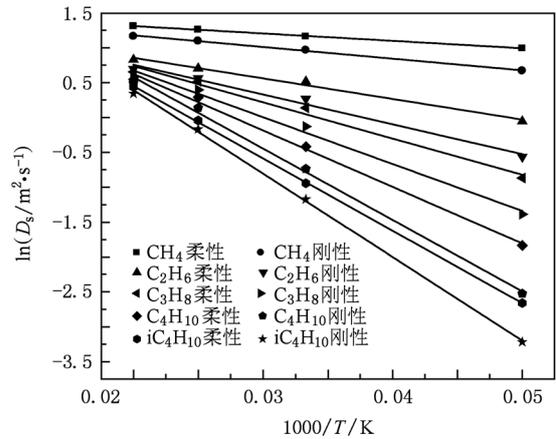


图5 烷烃活化能的 Arrhenius 拟合线

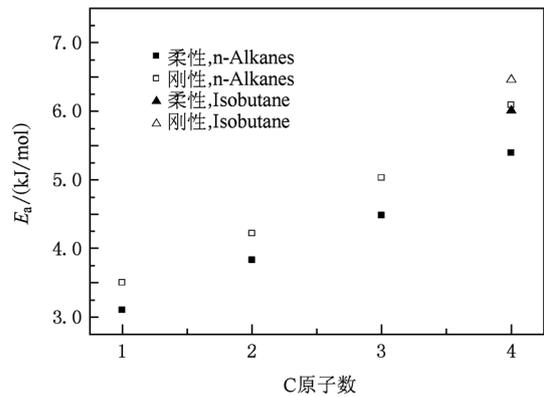


图6 柔性和刚性 IRMOF-1 骨架中烷烃计算的活化能

4. 结 论

通过分子动力学方法, 从自扩散系数和活化能等方面讨论了骨架柔性对几种短链烷烃分子扩散的影响. 模拟结果表明, 骨架的柔性对自扩散系数的影响

随着温度的升高而增加,随着扩散分子数目的增加而减小,随着扩散分子链长的增长而降低. 因此在模拟

中,特别是在高温下以及对链长较短的烷烃分子,应用柔性的力场来描述分子扩散是很有必要的.

- [1] Mitsuru K, Tomomichi Y, Kenji S, Hiroyuki M, Susumu K 1997 *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** 1725
- [2] Zhao X, Xiao B, Ashleigh J, Thomas K M, Darren B, Matthew J R 2004 *Science*. **306** 1012
- [3] Ferey G 2008 *Chem. Soc. Rev.* **37** 191
- [4] Skoulidas A I, Sholl D S 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 15760
- [5] Talu O, Sun M S, Shah D B 1998 *AIChE J.* **44** 681
- [6] Mu W, Liu D H, Yang Q Y, Zhong C L 2010 *Acta Phys. - Chim. Sin.* **06** 1657 (in Chinese)[穆 韡、刘大欢、阳庆元、仲崇立 2010 物理化学学报 **06** 1657]
- [7] Hu K, Tang Y 2008 *Chin. Phys. B.* **17** 3536
- [8] Xu Y S, Wu F M, Chen Y Y, Xu X Z 2003 *Chin. Phys.* **12** 621
- [9] Liu J C, 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
- [10] Zeng Y Y, Zhang B J 2008 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **24** 1493 (in Chinese)[曾余瑶、张秉坚 2008 物理化学学报 **24** 1493]
- [11] Babarao R, Jiang J W 2008 *Langmuir.* **24** 5474
- [12] Dubbeldam D, Walton K S, Ellis D E, Snurr R Q 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 4496
- [13] Serre C, Millange F, Thouvenot C, Noguès M, Marsolier G, Louër D, Fèrey G 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 13519
- [14] Greathouse J A, Allendorf M D 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 5795
- [15] Dubbeldam D, Walton K S, Ellis D E, Snurr R Q 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 4496
- [16] Amirjalayer S, Tafipolsky M, Schmid R 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 463
- [17] Wang S Y, Yang Q Y, Zhong C L 2006 *Acta Chimica Sinica.* **64** 1775 (in Chinese)[王三跃、阳庆元、仲崇立 2006 化学学报 **64** 1775]
- [18] Yang Q Y, Zhong C L 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17776
- [19] Martin M G, Siepmann J I 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 2569
- [20] Marcus M G, Siepmann J I 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4508
- [21] Collin D W, Martin M G, Siepmann J I 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 8008
- [22] Wang D Y, Xue C Y, Zhong C L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5552 (in Chinese)[王冬一、薛春瑜、仲崇立 2009 物理学报 **58** 5552]
- [23] Jorgensen W L, Madura J D, Swenson C J 1984 *J. Am. Chem. Soc.* **106** 813
- [24] Yu D Q, Chen M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1628 (in Chinese)[余大启、陈 民 2006 物理学报 **55** 1628]
- [25] Vlugt T J H, Krishna R, Smit B 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 1102
- [26] Smit B, Siepmann J I 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 8442
- [27] Yang Q Y, Zhong C L 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 11862
- [28] Frenkel D, Smit B 2002 *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* (San Diego: Academic Press) p63
- [29] Denise C F, Dubbeldam D, Snurr R Q 2009 *Diffusion-fundamentals. Org.* **11** 78
- [30] Luo Y R, Yu S Q, Zhang Z D 2010 *University Chemistry* **25** 35 (in Chinese)[罗渝然、俞书勤、张祖德 2010 大学化学 **25** 35]
- [31] Chen J, Chen D Q, Zhang J L 2007 *Chin. Phys.* **16** 2779
- [32] Meng L J, Li R W, Sun J D, Liu S J 2007 *Acta Phys. Sin.* **58** 2637 (in Chinese)[孟丽娟、李融武、孙俊东、刘绍军 2007 物理学报 **58** 2637]

Effect of framework flexibility on diffusion of short alkanes in metal-organic framework*

Xiang Hui Liu Da-Huan[†] Yang Qing-Yuan Mi Jian-Guo Zhong Chong-Li

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

(Received 2 November 2010; revised manuscript received 7 December 2010)

Abstract

Molecular dynamics simulations is performed to study the diffusion of several short alkanes in a flexible and rigid metal-organic framework, IRMOF-1. The results show that the self-diffusivities of alkanes in the flexible framework are larger than in a rigid framework and the activation energies in the flexible framework are less than in the rigid framework. The effect of framework flexibility on the self-diffusivity increases with temperature increasing and loading or chain length decreasing. Therefore, in the study of the diffusion behavior of alkanes in the metal-organic framework materials using molecular simulation method, especially for the case of the high temperature and shorter alkane molecules, flexible force field may give more reasonable results.

Keywords: molecular simulation, metal-organic framework, flexible framework, diffusion

PACS: 30.40.Sx, 83.10.Rs, 05.10.Ln, 34.20.-b

* Project supported by the National Outstanding Young Scientists Foundation of China (Grant No. 20725622), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20706002, 20876006, 20821004, 20906002) and the Beijing Nova Program (Grant No. 2008B15).

[†] Corresponding author. E-mail: liudh@mail.buct.edu.cn