中国科学 B 辑:化学 2008 年 第 38 卷 第 4 期: 331 ~ 339
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

应用基于第一性原理的分子模拟方法预测小分子在多孔材料中的吸附

刘连池, 傅嘉, 孙淮*

上海交通大学化学化工学院, 上海 200240

* 联系人, E-mail: huaisun@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2008-03-06; 接受日期: 2008-03-18

国家“973”项目(批准号: 2007CB209701, 2003CB615804)资助

摘要 分子在多孔材料中的吸附在工业中有着重要的应用. 计算化学的发展和应用使得对多孔材料中小分子的吸附研究进入了一个新阶段. 从第一性原理出发, 在 MP2 高精度量子化学计算基础上推导小分子与多孔材料相互作用的分子力场, 运用巨正则系综的蒙特卡罗模拟, 研究小分子在多孔材料的吸附和脱附过程. 以具有代表性的沸石分子筛 ZSM-5 和储氢材料 MOF-5 为对象, 应用上述方法分别研究氨气分子和氢气分子在两种材料中的吸附, 进而讨论沸石的酸性和 MOF-5 的储氢性能, 计算得到的结果和实验数据高度吻合.

关键词
多孔材料
吸附
第一性原理力场
巨正则系综蒙特卡罗

多孔材料吸附气体或液体分子有着广泛的应用前景. 例如, 沸石分子筛是一种结晶型硅铝酸盐的纳米微孔材料, 由于其良好的离子交换、催化和吸附性能, 在精细化工和石油化工 [1~3]中有着广泛的应用; 金属有机架构材料(Metal Organic Frameworks, MOFs)是一类全新开放结构材料, 具有极大的表面积和可控的孔径, 为分子的吸附应用提供了极好的基础, 近年来作为新型的储氢材料, 得到研究人员的广泛关注 [4~7]. 多孔材料对分子的吸附对这两种固体材料来说是极为重要的, 沸石分子筛特殊的孔道结构和对反应物的吸附以及沸石分子筛的酸性使得其具有优良的催化性能; 而MOFs作为新型储氢材料, 其表面对氢气的吸附能力直接决定了其作为储氢材料的优劣. 因此对小分子在多孔材料的吸附研究有着重大的意义.

在实验中, 对多孔材料的吸附研究已经有了比较深入的研究, BET 吸附曲线的测定、TPD 研究分子的脱附等方法的运用使得人们对多孔材料的物理和化学性质的认识更加深刻. 但是由于实验测量有其局限性, 用实验手段在微观层面上解释小分子吸附行为存在较大的困难, 而这正是分子模拟研究的优势所在. 近年来, 随着量子化学和分子模拟的发展, 运用计算化学的方法在研究小分子在多孔材料的吸附中得到了广泛的应用. 理论计算能够对小分子在多孔材料的吸附更为准确的描述, 同时还能够解释在吸附实验中的一些现象, 从理论上对多孔材料的吸附进行预测.

在研究多孔材料的吸附热力学中, 巨正则系综蒙特卡罗(Grand Canonical ensemble Monte Carlo, GCMC)方法是研究多孔材料与吸附小分子吸附相平衡的主要方法之一. 其中, 分子力场是分子模拟的基础, 分子力场的优劣对于分子模拟的结果有着直接

的影响, 准确合理的力场是分子模拟的关键.

在多数研究小分子吸附的工作中, 分子力场是依靠实验数据来建立 [7,8]. 这里我们仅从第一性原理出发, 通过量子化学的计算探讨小分子与多孔材料的相互作用, 建立合理力场模型并通过拟合量子化学计算数据得到适用的分子力场, 然后进行分子模拟计算研究吸附和脱附过程. 由于计算过程独立于实验, 可用于预测实验数据未知的体系, 这一方法的成功实施对设计新材料分子有着重要的意义.

本文以沸石 ZSM-5 和 MOF-5 这两种具有复杂多孔结构的固体化合物为研究对象, 建立第一性原理力场, 分别计算氨气分子和氢气分子在两种物质中的吸附, 进而对 ZSM-5 酸性和 MOF-5 的储氢性能进行讨论.

1 方法

1.1 第一性原理计算

本文第一性原理计算采用的是高精度 RI-MP2/TZVPP 方法. 该方法能够有效的处理弱相互作用, 能够得到较为准确的小分子在多孔材料中吸附的信息.

在氨与沸石的第一性原理计算中, 首先对氨分子与沸石的相互作用方式进行了计算, 通过优化氨在两种不同沸石微簇中的结构, 经 BSSE 校正得到氨与沸石的相互作用的结合能. 然后, 通过氨分子随机在沸石微簇结构中的取点, 得到大量氨分子与沸石相互作用的结构和能量信息, 为力场参数的拟合做准备.

在 MOF-5 与氢分子相互作用的第一性原理计算中, 通过结构优化得到氢分子与不同结合位点的最优结合构象, 在此基础上, 通过化学选择氢分子与不同作用位点的有效所用方向进行势能面扫描, 从而得到氢分子与 MOF-5 作用的结构和能量信息, 为力场参数的拟合做准备.

1.2 力场模型和拟合方法

吸附剂和吸附质之间相互作用为分子间相互作用, 吸附过程也只与分子间相互作用有关, 因此我们在建立力场模型时只关注分子间的相互作用, 采用 Lennard-Jones (LJ-12-6) 和库仑相互作用的形式. LJ-12-6 参数之间采用 Lorentz-Berthelot 的混合规则:

$$E = E_{LJ12-6} + E_{\mathrm{coul}} = \sum_{i<j}\left\{\varepsilon_0\left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}}\right\} \tag{1}$$

$$r_{i,j} = (r_i + r_j)/2, \quad \varepsilon_{i,j} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}. \tag{2}$$

氨分子采用OPLS力场参数, 沸石中硅和氧的电荷采用文献[9]中所用电荷, 硅为 2.4, 氧为–1.2. 在MOF-5中, 金属Cu、Zn、Li参数来源于UFF[10], 对于氢分子采用Darkrim和Levesque的DL模型 [11], 设定为三点式刚性模型, 键长为 0.074 nm, 其LJ作用点位于氢分子质心, 通过位于两氢原子处的电荷q = 0.468|e|, 和位于质心处的电荷–2q, 重现氢分子的四极矩. 其它电荷参数采用B3LYP/6-31G*计算得到的ESP电荷 [12]. 在确定了上述参数后, 分子间的相互作用参数通过拟合量化数据得到.

在参数拟合过程中, 有几点需要注意的问题: 1) 量子化学计算需要准确, 合理; 2) 对于量子化学计算数据中能量过高的点, 我们通过添加玻尔兹曼权重的方法来减小这些点对拟合参数的影响; 3) 初始参数的给定对力场参数的拟合有比较大的影响, 我们采取其他相关力场参数作为初始参数.

1.3 巨正则系综蒙特卡罗模拟

巨正则系综蒙特卡罗(GCMC)方法在化学势、体积和温度固定的巨正则系综(μVT)中进行. 在模拟过程中需要给定吸附剂在指定温度和压力下的化学势. 吸附剂化学势的计算采用等温等压系综蒙特卡洛方法计算, 构建的盒子中采用 512 个气体分子, 每个状态点产生 1.024×10^8 构象, 其中前 5.12×10^7 构象用于平衡, 平衡后 5.12×10^7 进行采样. 在模拟过程中, 作为吸附质的固体结构是固定的, L-J 相互作用采用截断和末尾修正的方法计算, 库伦相互作用采用 Ewald 方法, 吸附剂分子的各项蒙特卡罗移动接受概率列于下表中(表 1).

表 1 蒙特卡罗模拟中各项扰动的概率

Translation	Rotation	Configure-bias	Insert	Delete
0.3	0.3	0.1	0.15	0.15

在实验中, 对沸石酸性的研究主要通过 TPD 脱附过程研究, 在模拟过程中, 我们通过对体系的升温实现氨在ZSM-5的脱附过程. 温度范围为300~900 K, 升温间隔取 50 K, 在每个温度下, GCMC 模拟平衡 10^6 步, 取样 10^6 步. 在沸石吸-脱附氨的模拟过程中, 我们分别采用了文献[8]报道 Catlow–Faux 力场和我们第一性原理所得的力场进行了 GCMC 的模拟.

在 MOF-5 中氢气吸附计算过程中, 平衡 10^6 步, 取样 10^6 步. 由于实验中所测得的氢吸附量为超额吸附量, 需要除去晶体材料中的自由体积所容纳气体, 本文中采用的 MOF-5 其自由体积分数为 76%, 在最终结果中去除. 所采用的计算吸附量公式如下:

$$R_{\mathrm{ex}} = 1000\frac{m(N_{\mathrm{abs}} - \rho_{\mathrm{b}}V_{\mathrm{free}})}{M}$$

其中 m 为吸附质分子摩尔质量, N 为单元中的总吸附分子数, ρ 为空腔中的氢分子密度, V 为 MOF-5 的自由体积, M 为吸附剂摩尔质量.

本文中第一性原理计算采用Gaussian03[12]和Turbomole 5.8[13]软件包, GCMC模拟采用Towhee-4.16.8[14]软件包.

2 结果与讨论

2.1 氨在沸石中的吸附

上海石化院发现一种新型的 ZSM-5 和 MOR 的混合晶型沸石, 这种新型沸石酸性较原有的 ZSM-5 和 MOR 的酸性有明显增强, 具有超强酸的性质, 在工业催化中有着很好的应用. 为了研究混合晶型沸石超强酸的性质, 我们从研究ZSM-5的酸性出发, 研究碱性小分子氨分子在沸石中的吸附和脱附过程, 进而理解 ZSM-5 的酸性, 为进一步研究混合沸石酸性打下基础.

文献中有分别用量化或分子模拟方法研究沸石酸性的报道. 例如Rappe[10]和Sauer等[16]通过量化计算得到氨和吡啶等碱性分子与沸石的相互作用; Kaido等[17]运用QM/MM方法研究氨在沸石中的吸附; Jaramillo等[8]用GEMC的方法对氨分子在LTA沸石上的吸附行为进行研究. 这里我们将量化计算和GCMC模拟结合起来进行计算.

2.1.1 模型的建立

在沸石的第一性原理计算中, 我们以 MFI 十元孔中截取的大小为 5T 的半笼状结构的沸石微簇为计算模型, 对于截断的边缘, 用氢原子进行饱和. 同时通过取代 5T 模型中的一个 Si 为 Al, 并在相邻桥氧上加氢饱和得到含B酸位点的模型, 两微簇均经过分子结构优化得到合理的结构, 如图 1 所示.

在 GCMC 吸附模拟中, MFI 沸石模型通过其 2×2×2 原胞构建.

2.1.2 第一性原理计算

经过RI-MP2/TZVPP水平下的结构优化, 我们得到纯硅沸石和含有 B 酸的沸石微簇与氨分子相互作用的结构信息(图 2).

从图 2 可以看出, 氨分子与纯硅沸石相互作用为氢键, 而氨分子与含B酸的沸石微簇发生了质子转移的化学反应, 形成氨正离子与带有负电沸石的相互作用体系. 结合能计算结果如表 2.

表 2　经 BSSE 校正后氨与沸石的相互作用能(kJ/mol)

氨/纯硅沸石	氨/含 B 酸沸石
−4.246	−84.43

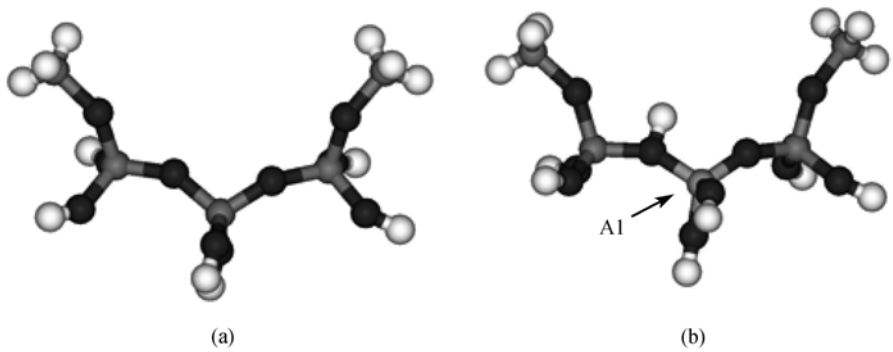

图 1　量子化学计算所用两种沸石模型

(a) 纯硅沸石微簇; (b) 含 B 酸位点的沸石微簇

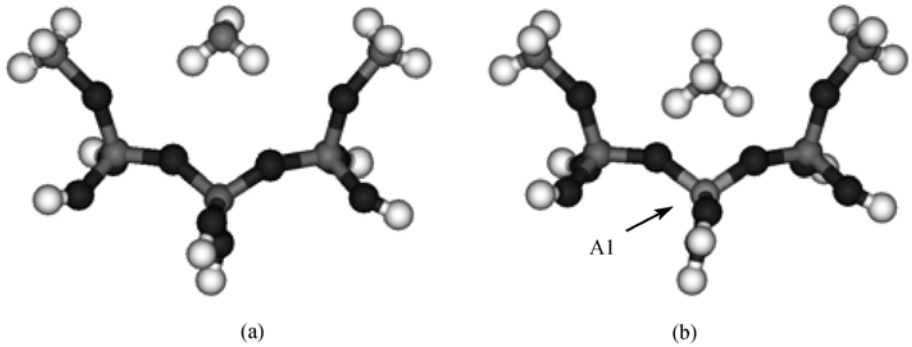

图 2　量子化学优化所得氨与两种沸石微簇的相互作用方式

(a) 氨在纯硅沸石微簇中的优化结构; (b) 氨在 B 酸位点沸石微簇中的优化结构

从二者相互作用能比较来看, 氨与含B酸沸石微簇作用能比与纯硅沸石微簇作用能大得多, 由此可见, 随着质子转移的发生, 氨正离子与沸石负离子间的离子相互作用使得氨分子与含B酸沸石的结合更稳定. 同时在MP2/TZVPP这一较为精确的方法和基组下算得的二者的结合能与文献QM/MM方法 [17]得到的能量值相近, 这也验证了本文模型和方法的准确性.

2.1.3　沸石非键参数的拟合

通过氨分子在沸石中随机取点的第一性原理计算, 我们得到大量包含氨与沸石相互作用的信息. 通过非键参数拟合程序进行范德华参数的拟合, 我们得到沸石的非键参数(表 3).

表 3　拟合所得沸石非键参数

	r_0/Å	E/kcal · mol^{-1} a)	q
Si	4.3930	0.2638	2.4
O	3.098	0.4267	−1.2

a) 1 cal = 4.184 J

图 3 所示为拟合结果, 图中横坐标为量化能量, 纵坐标为分子力学计算所得能量. 从拟合结果来看, 量化所得能量与分子力学所得能量均匀分布在图中的对角线上, 说明我们所得第一性原理力场能够很好的重现量子化学计算的结果, 验证了力场的准确性.

2.1.4　GCMC 模拟

通过 GCMC 的模拟, 我们得到了氨分子在纯硅的 ZSM-5 沸石中的脱附曲线(图 4). 同时用文献[8]中报道的 Catlow-Faux 力场计算作为比较.

图 4 为氨在 ZSM-5 的脱附曲线, 图中横坐标为

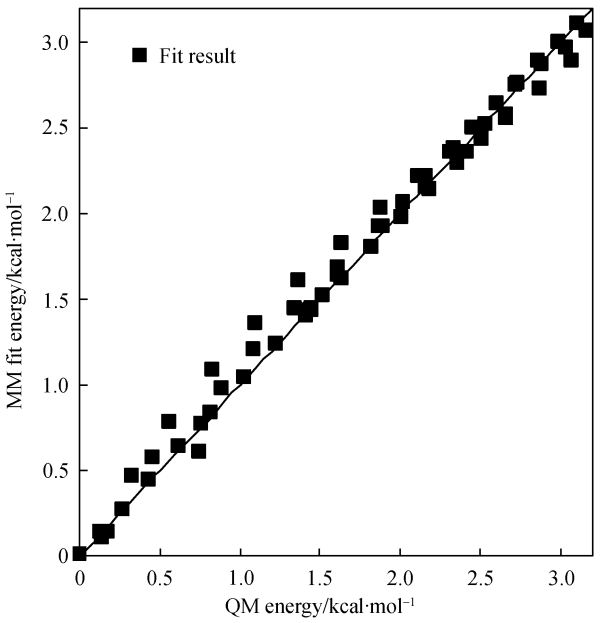

图 3　拟合所得能量与量化能量的比较

温度, 纵坐标为氨分子的脱附量, (▲)表示由Catlow-Faux力场所得氨在ZSM-5 中的脱附曲线; (■)表示在本文第一性原理力场下所得氨在ZSM-5 中的脱附曲线. 从图中可以看出Catlow-Faux力场所得氨分子的脱附并未呈现出明显的两峰, 氨分子在沸石结合极易脱去, 至 500 K时沸石中氨的脱附速率即明显下降, 与实验不符. 而使用我们第一性所得沸石力场出现明显的两峰, 且两峰脱附温度与实验 [18]一致, 进一步说明了本文第一性原理所得沸石力场的准确性.

对于纯硅沸石出现两峰的原因, 我们从模拟结果中抽取两个 300 K 和 500 K 两个不同温度下的氨的吸附图像(图 5)进行分析.

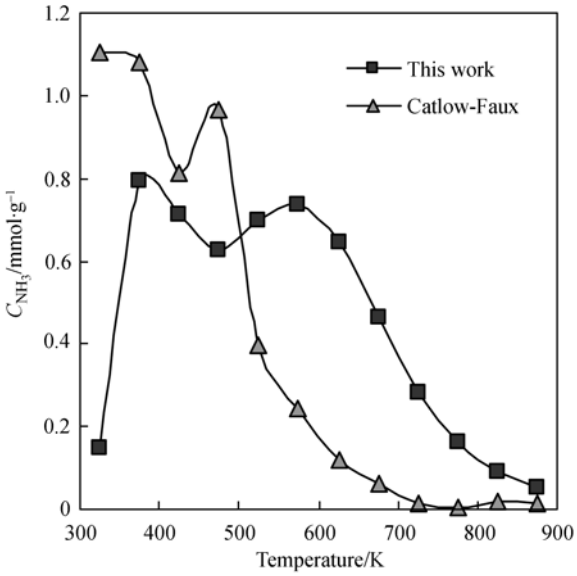

图 4　氨在 ZSM-5 中的脱附曲线

比较两个温度下氨分子在沸石中的吸附图像: 在 300 K 时, 直型孔中氨分子吸附两列, 而 500 K 时, 在直型孔中氨分子则只有一列吸附; 进一步比较两个温度下直型孔中氨分子的分布, 300 K 时, 氨分子直接通过分子间 H 键相互结合, 形成两列链状结构的氨分子网络; 而 500 K 时, 氨分子则通过分子间 H 键形成单列的氨链. 从以上分析可以推断氨分子的脱附过程为: 较低温度时, 在 ZSM-5 的直型孔道中, 氨分子通过分子氢键形成两列氨分子链; 随着温度升高, 分子动能增大, 打破了两条氨分子链的平衡, 氨分子开始从沸石孔道结构中脱附, 到 500 K 时, 一条氨分子链已完全脱去, 直型孔剩余通过氢键结合成稳定单列的氨分子. 在两列氨分子链的打破和一列单分子链的形成过程中, 需要吸收更多的能量, 因而在这个过程中间, 氨分子的脱附量呈现明显的下降,

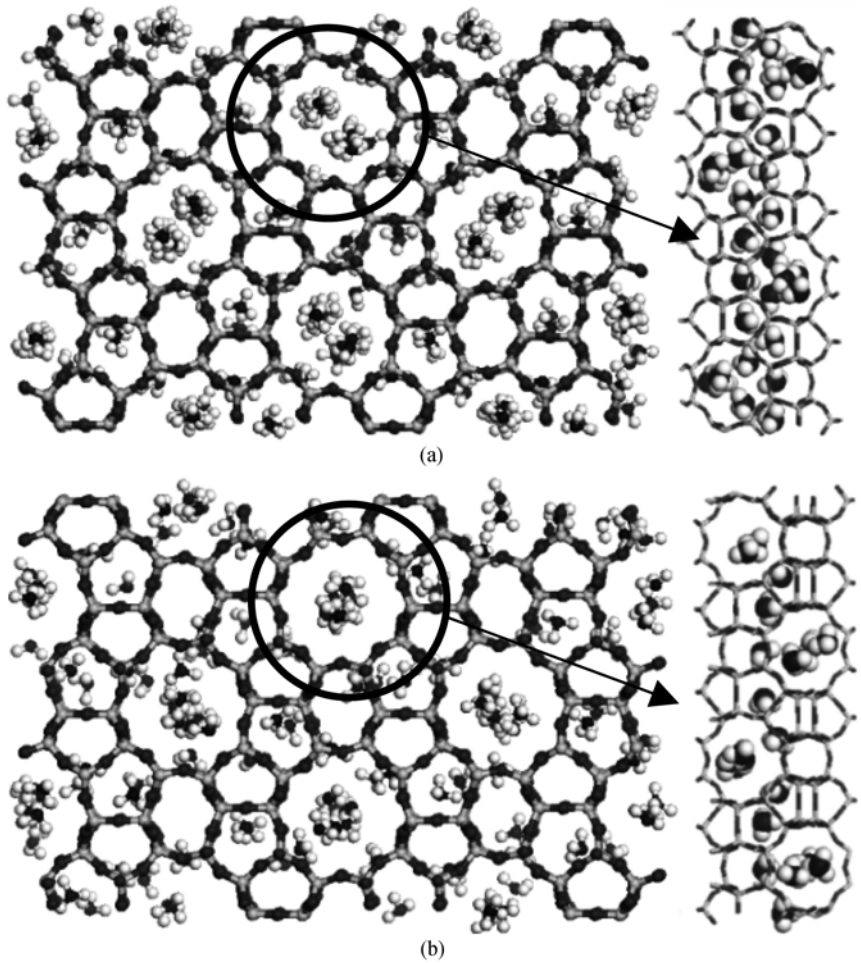

图 5　氨在 MFI 中的吸附图像

(a) 300 K 时氨在 ZSM-5 中的吸附图像; (b) 500 K 时氨在 ZSM-5 中的吸附图像

从而使脱附曲线呈现两峰.

2.2 氢气在 MOF-5 中的吸附

在对MOFs的研究中, Rowsell 等人 [4]发现IRMOF-1 可以在 77 K的情况下达到 1.3%(质量分数)的储氢量. 具有更大连接体分子的IRMOF-11 在 77K下可以达到 1.6%. 在室温以及压力为 10 bars (1 bar = 10^5 Pa)条件下, IRMOF-1, IRMOF-6,以及IRMOF-8 分别可以储存氢气 0.5, 1.0 以及 2.0%. MOFs的的储氢前景引起了人们的广泛关注和研究, 在对MOF储氢研究中, Sagara等人 [5]通过高精度量子化学方法系统研究了MOF-5 的不同结合位点与氢分子的相互作用, Skoulidas等人 [6]运用MD方法, 研究了不同气体小分子在MOF材料中的气体扩散情况, Amirjalayer等人 [7]运用MD方法考察了晶格振动对于MOF-5 中苯分子扩散的影响.

2.2.1 模型的建立

在MOF-5 的第一性原理计算中, 我们将计算模型分为两个主要的部分, 一部分为有机连接体BDC, 以两侧的Li^+饱和 [12]; 另一部分为金属Zn团簇(黑色为氧原子, 灰色为Zn原子, 白色为氢原子)通过甲酸根模拟BDC的供电子效应, 两部分均通过分子结构优化得到合理结构(图 6), 与实验晶体结构吻合的比较好.

在GCMC吸附模拟中, MOF-5 模型通过其 2×2×2 原胞构建. MOF-5、Cu-BTC晶体结构采用实验的XRD衍射数据 [19,20].

2.2.2 第一性原理计算

(1) 有机连接体与氢分子

MOF-5的有机连接体分子(图6(b))极大地扩展了MOF-5 与气体分子的有效接触面积, 氢分子优先结合位点位于苯环中心正上方.

图 7 显示了氢分子位于苯环中心位置与$BDCLi_2$分子进行相互作用的势能曲线, 可以看到氢分子垂直于苯环平面为最优构象(◆), 这是由于其与苯环四极矩相互作用的缘故, 氢分子质心与苯环中心距离为 0.30 nm, 结合能为 5.50 $kJ\cdot mol^{-1}$, 与Sagara等人 [5]得到的 5.27 $kJ\cdot mol^{-1}$ 的MP2 基组极限值相当, 也证明了计算方法的可靠性. 同时考虑到实际情况中, BDC两边相连的是锌团簇而不是Li^+, 为了考察二者之间的差别, 我们设计了一个Li/Zn混合的分子模型: $[Zn_4O(HCO_2)_5\cdot BDC\cdot Li]$. 通过比较与该分子模型和氢结合能的差距, 看到二者之间的差距很小. 在 0.30 nm时, 采用Li/Zn混合团簇模型的结合能为 5.36 $kJ\cdot mol^{-1}$, 与前者差距在 3%以内, 可见采用Li^+可以较为可靠的重现MOF-5 晶体中BDC连接体与氢分子的相互作用.

(2) Zn 团簇与氢分子

考虑到实际计算难度采用图 4 所示的 Zn 团簇作为 MOF-5 实际晶体配位金属环境的简化模型, 考察其与氢分子的相互作用.

图 8 为氢分子与锌团簇不同作用位点相互作用的势能曲线, 固定两个分子的内部结构, 改变氢分子质心与不同位点中心原子之间的距离进行势能面扫描. 可以看到氢分子与金属团簇作用势能面非常复杂, 当氢分子处于图 6(a)中平行于三个锌原子构成的平面时(●), 结合能高于位于羧基氧原子侧面以及直接与锌原子相互作用位置的结合能.

通过 RI-MP2/TZVPP 优化固定锌团簇的位置与

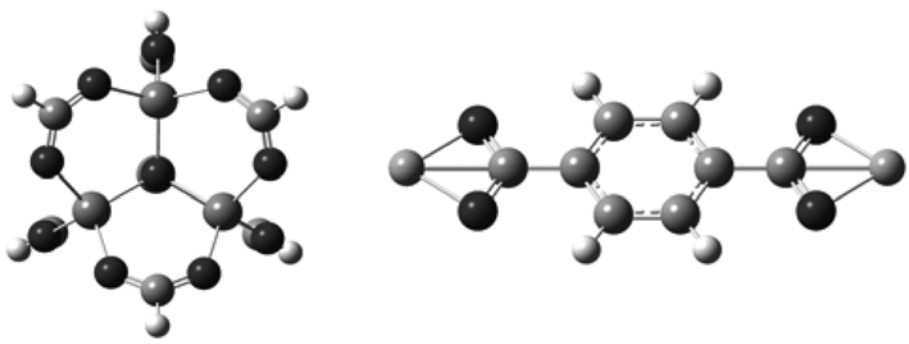

图 6 量子化学计算所用 MOFs 模型

(a) 金属锌团簇; (b) $BDCLi_2$连接体模型

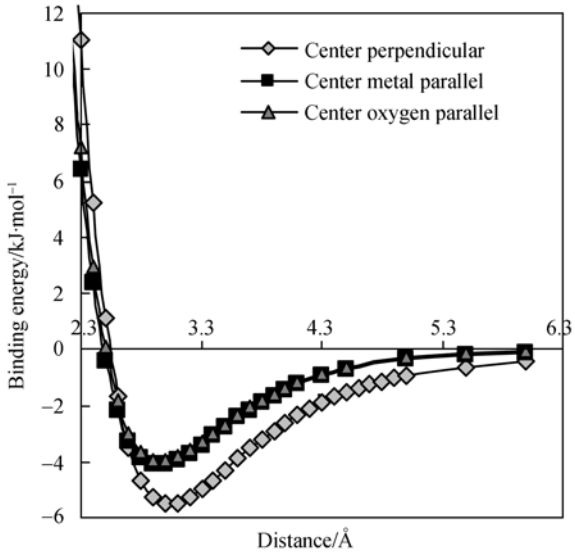

图 7　氢分子与 $BDCLi_2$ 相互作用结合能

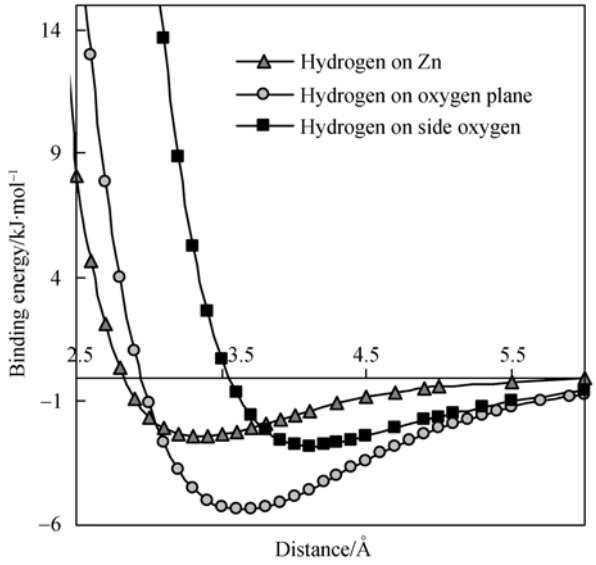

图 8　氢分子与 Zn 团簇相互作用结合能

内部结构, 得到的最优构象, 其结合能为 5.85 $kJ\cdot mol^{-1}$, 氢分子与中心氧原子距离为 0.367 nm. 考虑到计算 BDC 与氢分子之间相互作用的时候用 Li^+代替锌团簇, 过高估计了其对苯环中心的供电子效应, 而在计算锌团簇与氢分子作用时, 用 H 原子代替苯环降低了苯环的作用, 所以相比 BDC 有机连接体实际氢分子与锌团簇之间的结合能更大.

2.2.3　MOFs 非键参数的拟合

通过化学选择氢分子与不同作用位点的有效所用方向进行势能面扫描, 从而得到氢分子与 MOF-5 作用的结构和能量信息, 进行范德华参数的拟合, 我们得到 MOFs 的基本非键参数(表 4).

表 4　MOFs 力场参数

Atom	σ/nm	ε/k/K
$O_{carboxyl}$	0.298	40.40
$C_{carboxyl}$	0.375	52.85
$C_{benzene}$	0.284	65.19
$H_{benzene}$	0.220	13.80
$H_{hydrogen}$	0.296	36.7
Zn[a)]	0.246	62.4
Cu[a)]	0.311	2.52

a) From UFF[10]

图 9 为拟合结果, 图中横坐标 QM 为量化能量, 纵坐标 FF 为分子力学计算所得能量, 从结果可以看出虽然存在氢分子与 MOF-5 不同结合位点相互作用的复杂性和取点方法问题, 量化所得能量与分子力学所得能量比较好(尤其是在结合能比较高即我们最感兴趣的位置), 说明我们所得第一性原理力场能够较好的重现量子化学计算的结果, 验证了力场的准确性.

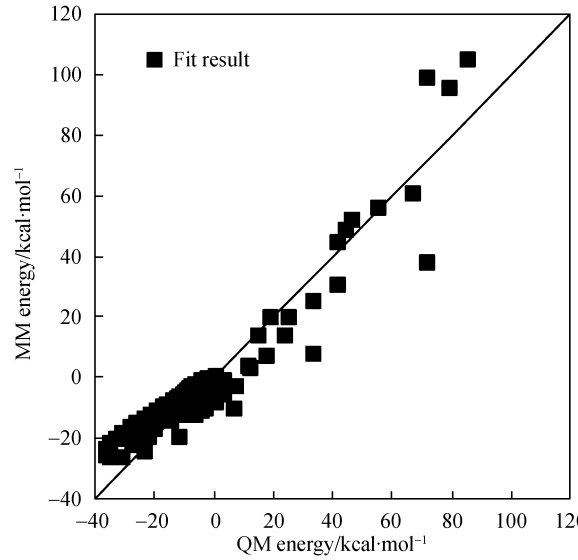

图 9　力场计算能量与量化计算能量的比较

2.2.4　GCMC 模拟

200 K 时, 氢气在 MOF-5、Cu-BTC 中的吸附曲

线如图 10、图 11 所示. 图中横坐标为压力, 纵坐标为超额吸附量.

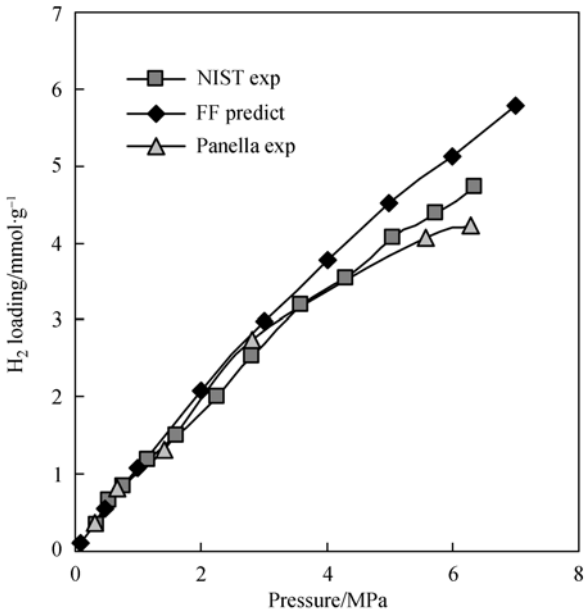

图 10　200 K 时氢气在 MOF-5 中的超额吸附量

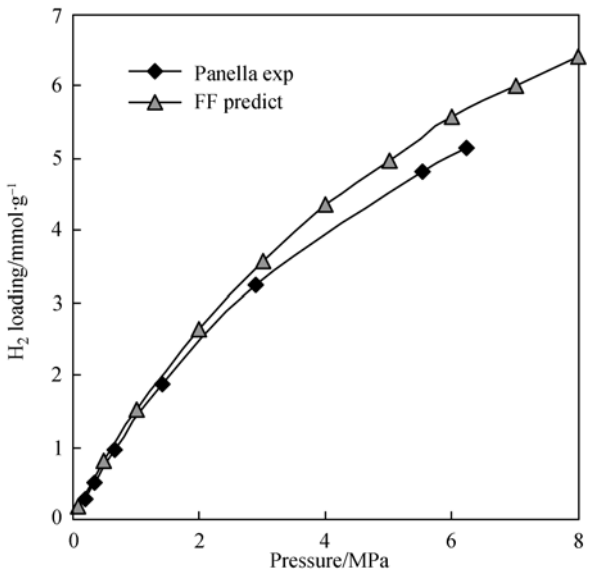

图 11　200 K 时氢气在 Cu-BTC 中的超额吸附量

图中所对比的是Panella等人的实验数据(▲)[21]以及NIST的实验数据(■)[22], 可以看到我们力场模拟得到的结果与实验值符合的比较好, 但是随着压力的提高, 分子模拟所得到的吸附量上升与实验数据差距有所增加, 考虑到力场拟合采用的 MP2 能量计算数据过高估计了分子间的范德华相互作用,取样的广泛程度有限以及氢分子量子效应的影响, 才会在高压下和实验值有所偏离. 同时也可以看到, 就 MOF-5 而言, 在 200 K 温度下其储氢量在 1 MPa 的时候距离达到美国能源部所提出的燃料汽车可行储氢 6%的标准尚远, 需要合成新的 MOF 材料.

在吸附模拟过程中, 发现虽然有机连接体分子与氢分子作用能小于锌团簇, 但是由于锌团簇的复杂结构使得氢分子与其作用较快达到饱和, 而且不易达到较高吸附量, 而对于 BDC 基团而言, 由于其与氢分子的有效接触面积相比锌团簇大得多, 随着压力的增大, 氢分子作用数量增多, 逐渐占据主要地位, 这方面尚需要进一步的研究, 这也给我们今后合成新型的 MOF 材料提高储氢能力一个有效的提示.

通过高精度的量子化学计算, 我们发现在 MOF-5 晶体与氢分子的众多作用位点中, 存在两个主要作用位点, 一是有机连接体分子苯环中心处, 一是过渡金属团簇靠近中心氧原子处. 进一步在巨正则蒙特卡洛方法模拟氢吸附的过程中发现, 尽管团簇处与氢分子相对结合能较高, 但是随着压力的增加, 与氢分子接触面积较大的有机连接体起着越来越重要的作用, 占据主导地位.

3　结论

以上, 我们以 ZSM-5 和 MOF-5 为研究对象, 从高精度 MP2 计算出发, 得到了能够准确描述多孔材料与吸附小分子相互作用的分子力场, 再运用该力场进行 GCMC 模拟, 得到了与实验相符的结果. 在整个过程中, 计算完全独立于实验数据, 完成了从第一性原理计算到小分子在多孔材料中的分子模拟这一理论过程.

我们的研究证明独立于实验数据, 通过采用基于量化计算得到的数据推导得到的力场预测材料性能是完全可行的, 可以得到较为准确的结果, 这为我们研究材料的微观行为提供了有力的工具.

参考文献

1 Veneto P B. Organic catalysis over zeolites: A perspective on reaction paths within micropores. Micro Mater, 1994, 2: 297—411[DOI]

2 Corma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. Chem Rev, 1995, 95: 559—614[DOI]

3 Davis M E. Zeolite-based catalysts for chemicals synthesis. Micro Meso Mater, 1998, 21: 173—182[DOI]

4 Rowsell J L C, Millward A R, Park K S, Yaghi O M. Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks. J Am Chem Soc, 2004, 126: 5666—5667[DOI]

5 Sagara T, Klassen J, Ganz E. Computational study of hydrogen binding by metal-organic framework-5. J Chem Phys, 2004, 121: 12543—12547[DOI]

6 Skoulidas A I, Sholl D S. Self-diffusion and transport diffusion of light gases in metal-organic framework materials assessed using molecular dynamics simulations. J Phys Chem B, 2005, 109: 15760—15768[DOI]

7 Amirjalayer S, Tafipolsky M, Schmid R. *Ab initio* parametrized MM3 force field for the metal-organic framework MOF-5. Ang Chem, 2007, 46: 463—466[DOI]

8 Jaramillo E, Chandross M. Adsorption of small molecules in LTA zeolites. 1. NH_3, CO_2, and H_2O in zeolite 4A. J Phys Chem B, 2004,108: 20155—20159[DOI]

9 Nicholas J B, Hopfinger A J, Throuw F R, Iton L E. Molecular modeling of zeolite structure. 2. Structure and dynamics of silica sodalite and silicate force field. J Am Chem Soc, 1991, 113: 4792—4800[DOI]

10 Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, Goddard Ⅲ W A, Skiff W M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. J Am Chem Soc, 1992, 114: 10024—10035[DOI]

11 Darkrim F, Levesque D. Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes. J Chem Phys, 1998, 109: 4981—4984[DOI]

12 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B. Gaussian 03, Revision B.03. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003

13 Ahlrichs R, Bar M, Haser M, Horn H, Kolmel C. Program Turbomole. Turbomole is commercially available from molecular simulations Inc. Chem Phys Lett, 1989, 162, 165

14 Martin M G, Siepmann J I. Novel configurational-bias Monte Carlo method for branched molecules. Transferable potentials for phase equilibria. 2. United-atom description of branched alkanes. J Phys Chem B, 1999, 103: 4508—4517[DOI]

15 Kassab E, Fouquet J, Allarena M, Evleth E M. *Ab Initio* study of proton-transfer surfaces in zeolite models. J Phys Chem, 1993, 97: 9034—9039[DOI]

16 Brändle M, Sauer J. Acidity differences between inorganic solids induced by their framework structure. A combined quantum mechanics/molecular mechanics *ab initio* study on zeolites. J Am Chem Soc, 1998, 120: 1556—1570[DOI]

17 Kaido S, Peeter B. Hybrid quantum chemical and density functional theory (ONIOM) study of the acid sites in zeolite ZSM-5. J Phys Chem B, 2004, 108: 9893—9899[DOI]

18 Dondur V, Rakic V. Comparative study of the active sites in zeolites by different probe molecules. J Serb Chem Soc, 2005, 70(3): 457—474[DOI]

19 Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak D T, Kim J, O'Keeffe M, Yaghi O M. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. Science, 2003, 300: 1127—1129[DOI]

20 Stephen S Y, Chui, Samuel M F L, Jonathan P H, Charmant A, Guy O, Ian D W. A chemically functionalizable nanoporous material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$. Science, 1999, 283: 1148—1150[DOI]

21 Panella B, Hirscher M, Putter H, Muller U. Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared. Adv Funct Mater, 2006, 16: 520[DOI]

22 Zhou W, Wu H, Michael R. Hartman T Y. Hydrogen and methane adsorption in metal-organic frameworks: A high-pressure volumetric study. J Phys Chem C, 2007, 111: 16131—16137[DOI]