

综述与专论

气体在金属-有机骨架材料中的吸附分离：经典密度泛函理论的应用

刘宇¹, 赵双良¹, 胡军², 刘洪来²

⁽¹⁾ 华东理工大学化工学院, 国家化学工程重点实验室, 上海 200237;

⁽²⁾ 华东理工大学化学学院, 国家化学工程重点实验室, 上海 200237)

摘要: 回顾了近年来经典密度泛函理论在预测金属-有机骨架材料吸附特性方面的研究进展, 重点介绍了经过快速傅里叶变换加速后的经典密度泛函理论在 MOF 吸附材料的大规模筛选方面的应用。相较传统的计算机分子模拟, 加速后的经典密度泛函理论的优势在于计算效率, 对于简单的小分子气体系统尤其具有优势, 对 MOF 吸附材料进行大规模筛选是可行的; 但对于对复杂分子的处理尚没有特别有效的方法, 如何合理构建复杂流体自由能泛函是它面临的主要挑战。

关键词: 金属-有机骨架; 经典密度泛函理论; 吸附 (作用); 统计热力学; 气体

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20151403

中图分类号: O 642.4

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 01—0089—08

Gas adsorption and separation in metal-organic framework: application of classical density functional theory

LIU Yu¹, ZHAO Shuangliang¹, HU Jun², LIU Honglai²

⁽¹⁾ State Key Laboratory of Chemical Engineering and Department of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; ⁽²⁾ State Key Laboratory of Chemical Engineering and Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: This article reviews the recent progress on predicting the adsorption properties of metal-organic framework by using classical density functional theory and focused on the application of the classical density functional theory to the high-throughput screening, which is accelerated by Fast Fourier Transform. Comparing to the conventional molecular simulations, the advantage of the accelerated classical density functional theory is the calculation speed, especially for simple small molecule systems, which makes the high-throughput screening on MOF materials feasible. However, it appears that there is a lack of efficient method to deal with the complicated molecules. How to construct a reasonable free energy functional of complicated fluid is the main challenge to state of art classical density functional theory.

Key words: metal-organic framework; classical density functional theory; adsorption; statistical thermodynamics; gas

2015-09-06 收到初稿, 2015-11-19 收到修改稿。

联系人: 刘洪来。第一作者: 刘宇(1984—), 男, 博士。

基金项目: 国家自然科学基金项目(91334203, 21506051, 21176066); 上海市浦江人才计划(15PJ1401400); 中央高校基本科研业务费(222201414008); 化学工程联合国家重点实验室开放课题 (SKL-ChE-15C05)。

Received date: 2015-09-06.

Corresponding author: Prof. LIU Honglai, hlliu@ecust.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (91334203, 21506051, 21176066), the Shanghai Pujiang Program (15PJ1401400), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (222201414008) and the Open Project of State Key Laboratory of Chemical Engineering (SKL-ChE-15C05).

引 言

金属-有机骨架 (metal organic framework, MOF) 是以金属离子或金属氧化物为节点, 依靠有机配位体构架出的具有三维多孔结构的配位化合物。自从 20 世纪 90 年代被合成以来^[1-3], 因其优良的特性被认为在吸附分离、催化以及传感检测等领域具有很好的潜在应用前景。迄今为止, 已经合成出数千种金属-有机骨架材料, 并提出了数十亿种假想的 MOF 材料结构^[4-5]。MOF 材料之所以被认为具有广泛的应用前景, 关键在于其优良的吸附性能, 因此对 MOF 材料吸附特性的预测在 MOF 材料合成和应用中有至关重要的意义。

对 MOF 材料吸附特性的预测, 传统的方法是通过计算机模拟。例如, Snurr 等^[4-5]采用 Monte Carlo (MC) 模拟预测了甲烷在 137000 种模型 MOF 材料中的吸附特性, 并根据预测结果合成了著名的储能 MOF 材料 NU-100。Zhong 等^[6]采用分子动力学 (MD) 模拟预测出 MIL-47 材料具有呼吸相变现象, 随后被实验所证实。Zhang 等^[7-8]采用 MD 模拟预测认为吸附过程中 ZIF-8 材料的结构可以发生转变等。计算机模拟是目前预测 MOF 吸附最为准确的方法, 但由于其计算工作量巨大, 效率不高, 在实际应用中受到一定的限制。例如, Snurr 等对 137000 种 MOF 材料的大规模预测即建立在消耗大量计算资源的基础上。开发更高效的计算方法是预测 MOF 材料吸附特性的当务之急。经典密度泛函理论 (CDFT) 似乎是一种较好的选择。CDFT^[9-15] 建立于 20 世纪 70 年代, 是一种基于统计力学的理论方法, 被广泛应用于预测非均匀流体的微介观性质, 如表界面效应、浸湿、溶解等。CDFT 在保证相同计算精度的前提下, 往往能展现出比计算机模拟更高的计算效率, 在一些特殊场合有望成为一种取代计算机模拟的理论方法。本文重点介绍应用 CDFT 预测 MOF 材料的吸附特性以及目前的进展。

1 气体在 MOF 材料中吸附的经典密度泛函理论

CDFT 的基本思想是根据热力学平衡条件——自由能(封闭系统)或巨势(开放系统)极小原理, 通过变分方法求解流体密度分布, 进而得到系统的其他物理量。在这个过程中, 如何构建自由能 F 或巨势 Ω 关于流体密度分布的泛函形式是 CDFT 的核心问

题。具体的构建方法与研究的体系有关, 但一般说来, 均是将自由能分为理想气体、外场作用、流体分子作用的剩余贡献 3 项之和, 即

$$F = F^{\text{id}} + F^{\text{ext}} + F^{\text{ex}} \quad (1)$$

式中, F^{id} 为被吸附气体的理想自由能, 即流体的动能项贡献; F^{ext} 为外场作用对自由能的贡献, 即流体与外场相互作用的贡献; F^{ex} 为剩余自由能, 即流体分子间相互作用的贡献。

根据统计力学的相关理论, 理想自由能可以精确地表示为流体密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 的泛函形式

$$F^{\text{id}}[\rho(\mathbf{r})] = k_{\text{B}} T \int \rho(\mathbf{r}) [\ln \rho(\mathbf{r}) \Lambda^3 - 1] d\mathbf{r} \quad (2)$$

式中, Λ 为 de Broglie 波长; k_{B} 为 Boltzmann 常数; T 为温度。

外场作用对自由能的贡献考虑的是外部条件, 如外部电场、限制空间等的影响。如果外部条件不受流体的反馈影响, 这部分贡献可简单表示为

$$F^{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3)$$

式中, $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 为外势场。以本文讨论的 MOF 材料为例, 如果将 MOF 结构看成刚性的, 则 $V^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 为定值, 并可简单地表示为 MOF 中各原子与流体(吸附质)相互作用 $u_{i-\text{fluid}}(\mathbf{r})$ 的加和

$$V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{i \in \text{MOF}} u_{i-\text{fluid}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (4)$$

而分子间作用势, 一般由短程的 van der Waals 相互作用和长程的静电相互作用构成, 最常用的势能函数为 LJ12-6 + Coulombic 势

$$u_{ij}(\mathbf{r}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (5)$$

式中, ε_{ij} 和 σ_{ij} 为 LJ 参数, 可由标准力场 (Dreiding、UFF 等) 以及相应的结合规则得到; z 为电荷数; e 为元电荷电量; ϵ 为介电常数。

剩余自由能 F^{ex} 反映了分子间的复杂相互作用, 一般没有精确的表达式, 只能采用近似方法。常用的近似方法有基本度量理论 (FMT)^[9-11]、加权密度近似 (WDA)^[12-15]、泛函展开近似 (FEA)^[16-17]、平均场近似 (MFA)^[15,18] 等。一般是将剩余自由能分为硬球排斥和吸引两部分贡献之和

$$F^{\text{ex}} = F_{\text{hs}}^{\text{ex}} + F_{\text{attr}}^{\text{ex}} \quad (6)$$

而对这两部分分别采用不同的近似方法。例如 FMT+WDA 方法、FMT + MFA 方法、双 WDA 方法等。最近 Yu^[19] 提出了一种将剩余自由能分为硬球排斥、吸引和相关 3 部分贡献的方法, 即在式 (6) 中增加一项 $F_{\text{cor}}^{\text{ex}}$

$$F^{\text{ex}} = F_{\text{hs}}^{\text{ex}} + F_{\text{attr}}^{\text{ex}} + F_{\text{cor}}^{\text{ex}} \quad (7)$$

Yu 采用 FMT、MFA 以及 WDA 分别对式(7)中的硬球排斥项、吸引项和相关项进行近似, 并将其应用于研究狭缝中 LJ 流体的相行为, 得到了与计算机模

拟高度吻合的结果。最近, 该方法又被 Liu 等^[14]进一步推广到研究 MOF 材料中的吸附现象, 并得到了很好的结果。

2 气体在 MOF 材料中吸附的 CDFT

CDFT 自从在 20 世纪 70 年代被提出以来, 长期被应用于具有高对称几何结构的体系, 如狭缝型孔道、圆柱型孔道等。而被应用于具有三维复杂空间结构的体系, 如本文所讨论的 MOF, 则是最近五六年才发展起来的。

2009 年, Siderius 等^[20]将 CDFT 应用于 MOF 材料的吸附研究。他们对硬球贡献项采用 WDA+MFA 方法研究了高温下 H_2 在 MOF-5 中的吸附现象, 并得到了与实验和模拟相吻合的结果。但 Liu 等^[21]的计算结果表明该方法对于低温系统的计算效果并不令人满意。为此, Liu 等^[21]采用双 WDA 近似改进了该方法, 使得 CDFT 能够在全温度区间内准确预测 MOF 材料的吸附特性(图 1)。求解 CDFT 可以得到的是流体密度分布, 因而可以很方便地得到 MOF 材料的吸附位点等微观结构信息。Siderius 和 Liu 等的工作均预测出 H_2 在 MOF-5 中的最佳吸附位点位于金属离子附近(图 2)。Liu 等^[14]进一步将 CDFT 推广到混合气体在 MOF 材料中吸附的研究, 考察了 CO_2/CH_4 和 CO_2/N_2 两类混合气体在 MOF 材料中的吸附及分离特征, 并得到了与 MC 模拟一致的结果。

3 快速傅里叶变换与吸附材料的大规模筛选

3.1 快速傅里叶变换在 CDFT 中的应用

在采用 CDFT 预测 MOF 材料对气体及其混合

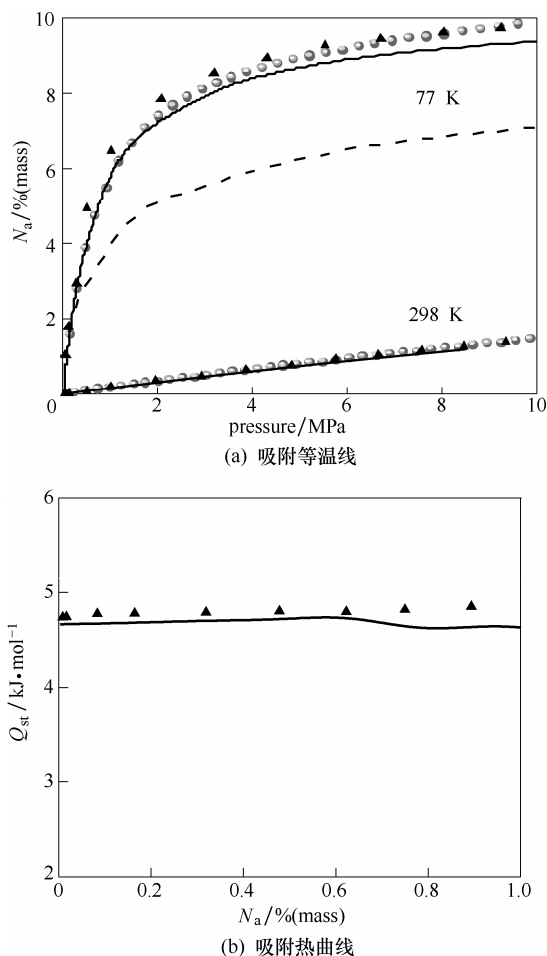


图 1 H_2 在 MOF-5 中的吸附等温线及吸附热曲线^[21]

Fig.1 Adsorption isotherm of H_2 in MOF-5^[21]

solid line: double WDA; dashed line: WDA + MFA; $\blacktriangle$: MC simulation results; $\bullet$: experimental results

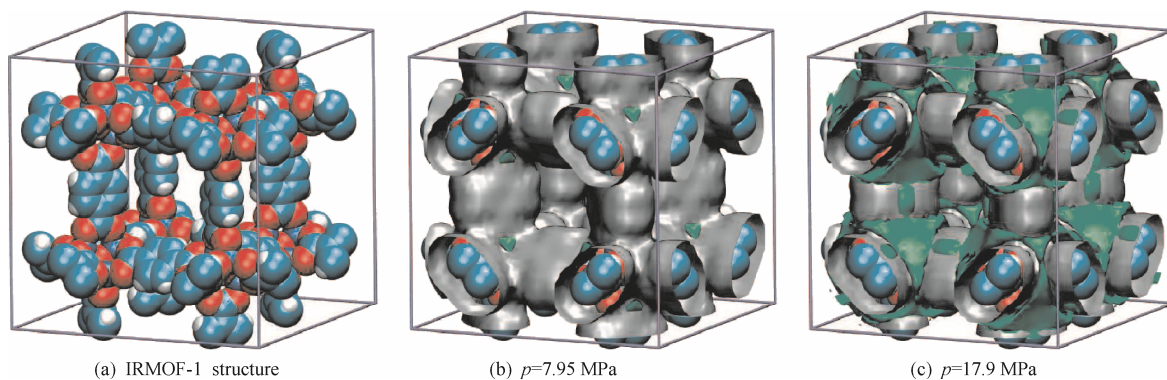


图 2 H_2 在 MOF-5 中的密度分布 (等密度面)^[20]

Fig.2 Density profiles of H_2 in MOF-5 (isosurface)^[20]

gray: $1.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; green: $19.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

物的吸附现象时, 需要对密度分布方程进行三维数值求解, 由于 MOF 材料具有复杂的三维孔道结构, 需要根据不同 MOF 材料的具体结构将孔道空间划分成不同的计算格点, 并采用合适的数值求解方法得到这些格点上的气体密度, 高精度的计算需要高密度的格点划分, 而高密度的格点划分则导致计算量的猛增。实际计算中发现, CDFT 需要的平均时间较 MC 模拟高达两个数量级以上。为解决这个问题, Wu 等^[15]引入了快速傅里叶变换方法。

采用 CDFT 处理具有复杂三维结构的密度分布时, 最为耗时的部分在于剩余自由能 F^{ex} 的计算。以 WDA 近似为例, 剩余自由能可表示为

$$F^{\text{ex}} = \int \rho(\mathbf{r}) f[\bar{\rho}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (8)$$

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') w(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (9)$$

如果直接用数值积分的方法计算式(9), 其计算复杂性为 N^{2D} (N 为每个维度上的区间数, D 为维数)。对于 $D=3$ 的 MOF 体系来说, 其复杂性相当高。而通过傅里叶变换, 式(9)可在傅里叶空间中简化为

$$\tilde{\bar{\rho}}(\mathbf{k}) = \tilde{\rho}(\mathbf{k}) \tilde{w}(\mathbf{k}) \quad (10)$$

其中 $\tilde{\rho}(\mathbf{k})$ 表示函数 $\rho(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换。由于快速傅里叶变换的计算复杂度仅为 $N^D \log_2 N^D$, 采用式(10)取代式(9)可以大幅度提升计算效率。这是一个通用的方法, CDFT 的其他近似如 FMT、泛函展开等均可被快速傅里叶变换加速。而实践表明, 采用快速傅里叶变换加速后的 CDFT 计算所需时间比 MC 模拟少两个数量级以上。

快速傅里叶变换的引入, 使得 CDFT 得以超越 MC 成为预测 MOF 材料吸附性能更为高效的工具, 也极大拓展了 CDFT 的应用范围。其中一个最重要的应用即是对 MOF 吸附材料的大规模筛选。

3.2 大规模筛选

MOF 材料种类千差万别, 通过不同点群、不同金属离子节点和有机连接体的排列组合可以生成的结构数以亿计, 现今已提出数十亿种假想 MOF。如何才能从数量如此庞大的 MOF 材料中筛选出具有所需要吸附性能的结构呢? 采用实验手段显然是不现实的, 必须采用“先筛选, 后合成”的理念: 即首先对这些可选的 MOF 材料进行一轮理论筛选, 找出少数几种最具潜力的结构, 然后仅对这少数几种结构进行合成和测试。在这个过程中间, 筛选方法至关重要, 必须同时具有准确性和高效率的特点。传统的做法是通过计算机模拟, 如 Snurr 等^[4-5,22-28]在 MOF 材料储氢和储甲烷等方面的工作以及

Zhong 等^[29-31]在 MOF 材料吸附分离二氧化碳等方面的工作。但计算机模拟耗时量大, 效率较低, 对于大规模筛选来说难以承受。傅里叶变换加速后的 CDFT 则有着明显的优势, 由于在计算速度上有着两个数量级的优势, CDFT 能更好地胜任大规模筛选。

将 CDFT 应用于 MOF 吸附材料的大规模筛选, 最初是由 Wu 等^[15]完成的。他们考察了氢气和甲烷分别在 1200 种 MOF 材料中的吸附特性, 得到了与计算机模拟高度一致的结果(图 3)。

Wu 等采用 MFMT 对硬球项进行近似, 而分别采用了 4 种不同的近似方法计算吸引项贡献, 包括两种不同版本的 WDA 近似(Yu 版^[19]和 Liu 版^[15,21])、

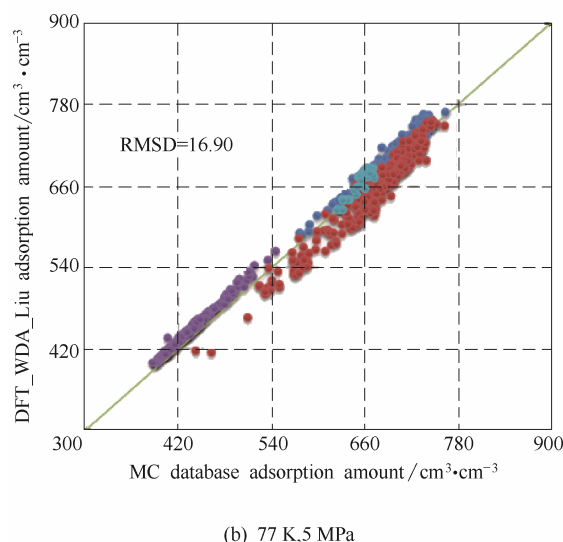
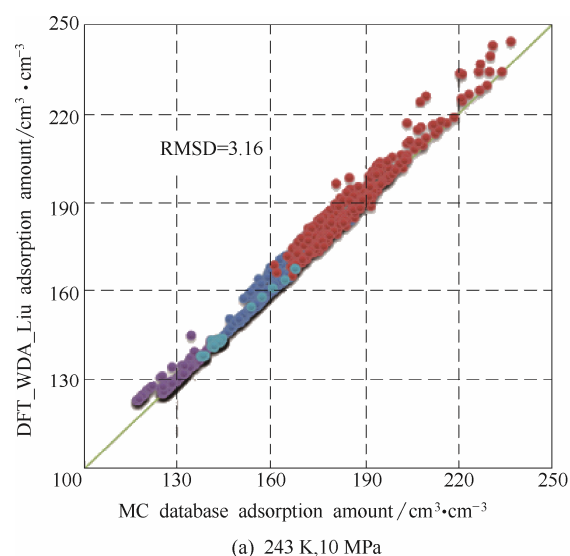


图 3 CDFT 和 MC 预测氢气在 1200 种 MOF 材料中的吸附量的比较^[15]

Fig. 3 Comparison between CDFT and MC prediction of H_2 adsorption in 1200 types MOF materials^[15]

MFA 以及泛函展开近似。结果表明, 4 种方法的计算效果在高温下难分伯仲, 而在低温下, Liu 版 WDA 最为准确。计算结果还表明, 在 WDA 中, 状态方程的优劣对计算结果有至关重要的影响。如图 4 所示, 采用更为精确的 MBWR (modified benedict-Webb-Rubin) 状态方程的预测结果明显优于 FMSA (first-order mean spherical approximation)。

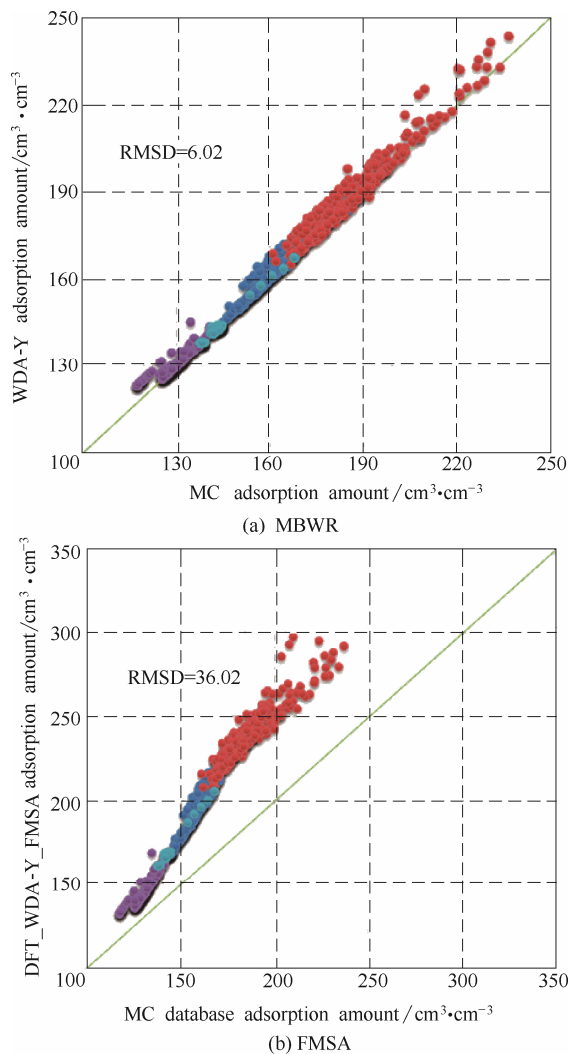


图 4 选用不同状态方程对预测结果的影响^[15]

Fig. 4 Effect of different equation of state on predicting results^[15]

Wu 等以及 Snurr 等和 Zhong 等的计算机模拟都主要集中在少数几个特定温度和压力条件下预测 MOF 材料的吸附特征。最近, Liu 等^[32]将预测范围进一步拓展, 预测了 712 种 MOF 材料分别在 441 个不同温度和压力条件下的吸附特征, 筛选出不同外部条件下的最佳储氢 MOF 材料。根据 Liu 等的计算结果(图 5), 在 77 K、10 MPa 条件下, MOF

对 H_2 的吸附量可达 $37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 甚至超出液氢的密度($35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 但在高温条件下, MOF 材料的储氢性能却并未有质的提升, 依然在 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。

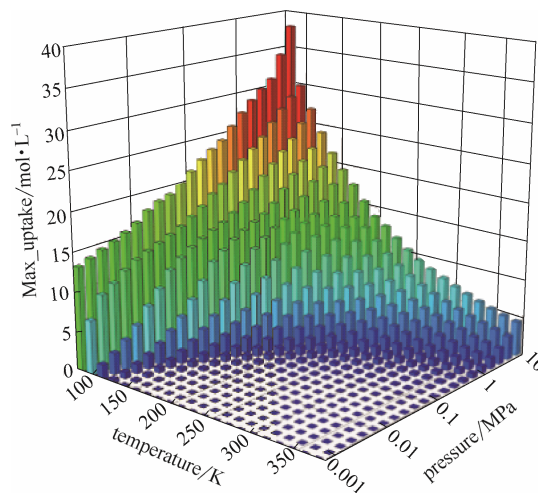


图 5 不同温度和压力条件下 712 种 MOF 材料中的最大 H_2 吸附量^[32]

Fig. 5 Highest adsorption amount for 712 types of MOF material on different temperatures and pressures^[32]

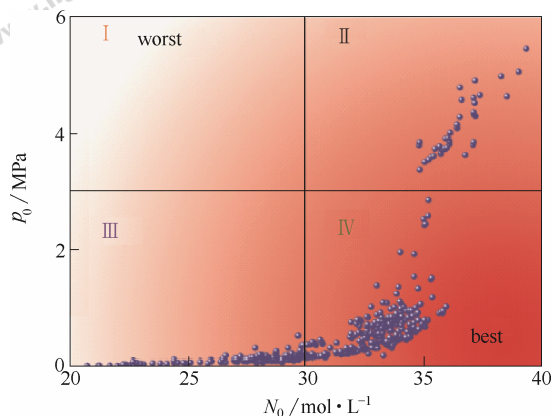
Liu 等发现, H_2 在 MOF 材料中的吸附等温线可以用 Langmuir 吸附方程进行拟合, 即

$$N_{\text{ads}}(p) = N_0 \frac{p}{p + p_0} \quad (11)$$

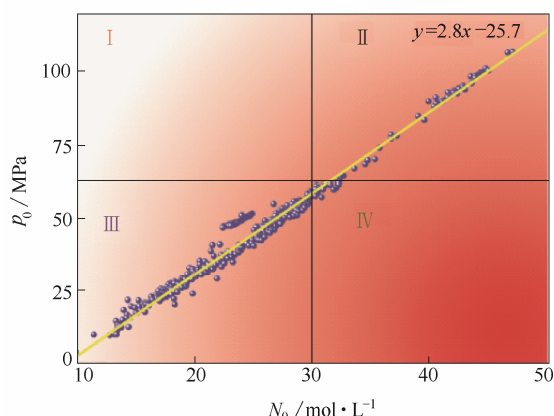
发现不同 MOF 材料的两个 Langmuir 参数 p_0 和 N_0 呈现出明显的相关性(图 6), 尤其在高温下, 这种相关性十分明显而且是线性的。

最近, Liu 等^[33]又将 CDFT 预测 MOF 吸附的方法进一步应用于吸附脱硫领域。虽然该工作中涉及的噻吩类硫化物存在于液相, 但其行为在低密度下与气体分子基本一致。该工作表明 CDFT 不仅能预测小分子气体在 MOF 中的吸附特性, 而且能预测诸如噻吩类硫化物等较为复杂的分子的吸附特征。与预测小分子气体类似, 该工作也通过大规模 CDFT 计算筛选出了针对不同硫浓度下的最佳脱硫吸附剂, 可以为实验合成新型吸附脱硫材料提供指导。

在计算速度方面, 通过 Wu 等和 Liu 等的工作, 可以明显看出 CDFT 的优越性。例如, Liu 等对 MOF 储氢方面的工作包含了 $712 \times 441 = 313992$ 次 CDFT 计算而仅耗 1500 CPU 小时, 这是目前所有分子模拟方法所望尘莫及的。采用 CDFT 对 MOF 材料进行大规模筛选是一种极具潜力的方法。



(a) 77 K



(b) 298 K

图 6 712 种 MOF 材料的 Langmuir 参数的相关性^[32]Fig. 6 Correlation between Langmuir parameters^[32]

4 对扩散系数的预测

在 MOF 材料应用于气体吸附分离时,除了吸附量和吸附选择性,吸脱附速率也是评价材料性能的重要指标。例如,以 MOF 材料储氢取代汽油作为发动机燃料时,虽然总的储能量取决于 MOF 材料的吸附量,但其输出功率则主要依赖于 MOF 材料的吸脱附速率,即 MOF 材料的吸附动力学属性。

扩散系数是考察 MOF 材料吸附动力学属性的一个极为关键的指标。一般来说,扩散系数越大,则吸脱附速率越高。对气体在多孔材料中扩散系数的预测,目前主要是通过分子动力学模拟完成^[34-36]。然而,与预测吸附量类似,速度依然是计算机模拟的短板。尤其是对于扩散系数的预测,模拟所消耗的计算资源还将远大于预测吸附量。如何快速预测扩散系数,依然是目前亟待解决的问题。

虽然 CDFT 不能直接预测扩散系数这种动力学物理量,但通过剩余熵标度理论^[37-38],可以将 CDFT 和扩散系数联系起来。剩余熵标度理论给出了扩散

系数和剩余熵的普适关系式

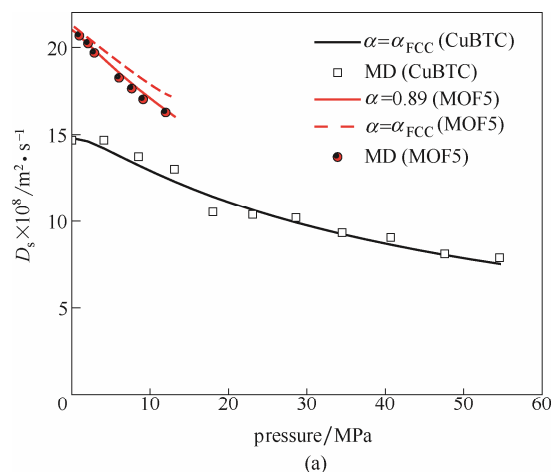
$$D^* = A \exp(Bs^{\text{ex}*}) \quad (12)$$

式中, D^* 为量纲 1 化后的扩散系数; $s^{\text{ex}*}$ 为量纲 1 化后的剩余熵; A 和 B 为普适常数。该关系式最早由 Rosenfeld^[32] 于 1977 年提出,并通过拟合得到 $A = 0.585$, $B = 0.788$ 。Dzugutov^[38-39] 指出,式(12)的指数关系源于等概率原理和 Boltzmann 关系

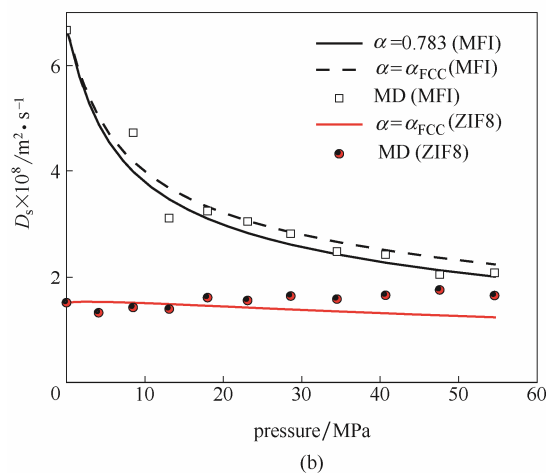
$$S = k_B \ln W \quad (13)$$

如果各态历经假设能够成立的话,普适常数 B 应为 1, 否则 $B < 1$ 。

剩余熵标度理论建立了热力学性质和动力学参数之间的桥梁,使得人们可以通过计算热力学的剩余熵来预测动力学的扩散系数。该方法最初被应用于均匀流体^[37,40-42]: 首先通过状态方程计算剩余熵,然后根据剩余熵标度理论预测扩散系数。后来,剩余熵标度理论又被进一步推广到非均匀流体^[41,43-46],即通过计算机模拟计算非均匀流



(a)



(b)

图 7 298 K 下 H₂ 在 4 种多孔材料中的扩散系数^[47]Fig. 7 Diffusion coefficient of H₂ in four types of porous material^[47]

体的剩余熵, 然后依靠剩余熵标度理论来预测非均匀流体的扩散系数。由于在计算机模拟过程中, 熵的计算亦需要较大的计算开销, 因此该方法并未得到广泛的应用。最近, Liu 等^[47]采用 CDFT 计算剩余熵, 并结合 Knudsen 理论、平均自由体积理论成功预测了 MOF 材料中的扩散系数(图 7)。

不同于计算机模拟, CDFT 能很方便地计算非均匀流体的熵和剩余熵等热力学信息

$$S^{\text{ex}} = - \left(\frac{\partial F^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_{\rho(r)} \quad (14)$$

因此, 采用 CDFT 替代模拟计算剩余熵, 然后通过剩余熵标度理论计算扩散系数能避免大量耗时的模拟抽样, 大幅度提高计算效率。从目前来看, 该方法亦是剩余熵标度理论推广到非均匀流体的最高效的办法。

5 结论与展望

MOF 作为一种高性能纳米孔道材料有着良好的应用前景。对其吸附性能的预测是材料筛选的关键。传统的计算机模拟由于计算速度的限制, 计算效率不高, 最近发展起来的快速傅里叶变换 CDFT 则能很好地解决这一问题, 它可以在保持精算精度不变的前提下比分子模拟方法大幅提高计算效率。但 CDFT 也存在一些不足, 其中最主要的问题是如何处理具有复杂空间结构分子的吸附问题, 尤其是当分子偶极矩很大的时候。以水分子为例, 如果简单地将水分子考虑成具有介电常数 ϵ 的背景介质, 则无法反映实际 MOF 材料吸附过程中因水分子占据最佳吸附位点而阻碍其他分子(如 CO_2 等)吸附的现象; 如果将水分子粗粒化为简单的球形分子, 则无法正确反映出水分子偶极矩和静电屏蔽效应对吸附的影响; 如果采用全原子模型(如 SPC、TIP3P 等), 虽然最为接近实际情况, 但如何构建相应的剩余自由能泛函 F^{ex} 又是目前 CDFT 中尚未解决的问题。因此, 对 CDFT 理论本身的改进是将 CDFT 推广到更为复杂体系的关键。在当前 CDFT 的理论基础上, 结合分子模拟来预测流体在 MOF 材料中的行为可能是一种较有潜力的方法。例如, 通过分子模拟计算复杂分子的构象而通过 CDFT 计算简单流体的密度分布; 通过分子模拟计算流体的密度分布而通过 CDFT 计算体系的自由能等宏观热力学量等。总而言之, CDFT 理论本身的完善以及 CDFT 与分子模拟的结合是 CDFT 预测气体在 MOF 中吸附现象的两条主要途径。

References

- [1] YOUNG K M, MILLER T M, WRIGHTON M S. Comparison of the thermal and photochemical reactions of (eta.1-cyclopentadienyl) rhenium pentacarbonyl and (eta.1-9-fluorenyl)rhenium pentacarbonyl: nonthermal chemical reactions from the lowest excited state [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, **112**(4): 1529-1537.
- [2] FUJITA M, KWON Y J, WASHIZU S, *et al.* Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium (II) and 4,4'-bipyridine [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, **116**(3): 1151-1152.
- [3] VENKATARAMAN D, GARDNER G B, LEE S, *et al.* Zeolite-like behavior of a coordination network [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, **117**(46): 11600-11601.
- [4] FARHA O K, YAZAYDIN A Ö, ERYAZICI I, *et al.* De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities [J]. *Nature Chemistry*, 2010, **2**(11): 944-948.
- [5] FERNANDEZ M, WOO T K, WILMER C E, *et al.* Large-scale quantitative structure-property relationship (QSPR) analysis of methane storage in metal-organic frameworks [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(15): 7681-7689.
- [6] MA Q T, YANG Q Y, GHOUFI A, *et al.* Guest-modulation of the mechanical properties of flexible porous metal-organic frameworks [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(25): 9691-9698.
- [7] ZHANG L L, HU Z Q, JIANG J W. Sorption-induced structural transition of zeolitic imidazolate framework-8: a hybrid molecular simulation study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(9): 3722-3728.
- [8] ZHANG L L, WU G, JIANG J W. Adsorption and diffusion of CO_2 and CH_4 in zeolitic imidazolate framework-8: effect of structural flexibility [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(17): 8788-8794.
- [9] ROSENFELD Y. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **63**(9): 980-983.
- [10] ROSENFELD Y. Phase separation of asymmetric binary hard-sphere fluids: self-consistent density functional theory [J]. *Physical Review Letters*, 1994, **72**(24): 3831-3834.
- [11] YU Y X, WU J Z. Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2002, **117**(22): 10156-10164.
- [12] PARR R G. Density-functional Theory of Atoms and Molecules [M]. New York, Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [13] KIERLIK E, ROSINBERG M L. Density-functional theory for inhomogeneous fluids — adsorption of binary mixtures [J]. *Physical Review A*, 1991, **44**(8): 5025-5037.
- [14] LIU Y, LIU H L, HU Y, *et al.* Density functional theory for adsorption of gas mixtures in metal-organic frameworks [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, **114**(8): 2820-2827.
- [15] FU J, LIU Y, TIAN Y, *et al.* Density functional methods for fast screening of metal-organic frameworks for hydrogen storage [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**: 5374-5385.
- [16] YU Y X, YOU F Q, TANG Y P, *et al.* Structure and adsorption of a hard-core multi-Yukawa fluid confined in a slitlike pore: grand

- canonical Monte Carlo simulation and density functional study [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(1): 334-341.
- [17] TANG Y P, LU B C Y. Analytical description of the Lennard-Jones fluid and its application [J]. *AIChE Journal*, 1997, **43**(9): 2215-2226.
- [18] NEIMARK A V, RAVIKOVITCH P I. Capillary condensation in MMS and pore structure characterization [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **44**: 697-707.
- [19] YU Y X. A novel weighted density functional theory for adsorption, fluid-solid interfacial tension, and disjoining properties of simple liquid films on planar solid surfaces [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2009, **131**(2): 024704.
- [20] SIDERIUS D W, GELB L D. Predicting gas adsorption in complex microporous and mesoporous materials using a new density functional theory of finely discretized lattice fluids [J]. *Langmuir*, 2009, **25**(3): 1296-1299.
- [21] LIU Y, LIU H L, HU Y, *et al.* Development of a density functional theory in three-dimensional nanoconfined space: H₂ storage in metal organic frameworks [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, **113**(36): 12326-12331.
- [22] BORAH B, ZHANG H, SNURR R Q. Diffusion of methane and other alkanes in metal-organic frameworks for natural gas storage [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, **124**: 135-143.
- [23] KIM K C, MOGHADAM P Z, FAIREN-JIMENEZ D, *et al.* Computational screening of metal catecholates for ammonia capture in metal-organic frameworks [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**(13): 3257-3267.
- [24] SIMON C M, KIM J, GOMEZ-GUALDRON D A, *et al.* The materials genome in action: identifying the performance limits for methane storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(4): 1190-1199.
- [25] ZHANG H D, DERIA P, FARHA O K, *et al.* A thermodynamic tank model for studying the effect of higher hydrocarbons on natural gas storage in metal-organic frameworks [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8**(5): 1501-1510.
- [26] CHUNG Y G, CAMP J, HARANCZYK M, *et al.* Computation-ready, experimental metal-organic frameworks: a tool to enable high-throughput screening of nanoporous crystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, **26**(21): 6185-6192.
- [27] COLON Y J, SNURR R Q. High-throughput computational screening of metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(16): 5735-5749.
- [28] GOMEZ-GUALDRON D A, GUTOV O V, KRUNGLEVICIUTE V, *et al.* Computational design of metal-organic frameworks based on stable zirconium building units for storage and delivery of methane [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, **26**(19): 5632-5639.
- [29] LIU D H, ZHONG C L. Understanding gas separation in metal-organic frameworks using computer modeling [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(46): 10308-10318.
- [30] WU D, WANG C C, LIU B, *et al.* Large-scale computational screening of metal-organic frameworks for CH₄/H₂ separation [J]. *AIChE Journal*, 2012, **58**(7): 2078-2084.
- [31] LI Z J, XIAO G, YANG Q Y, *et al.* Computational exploration of metal-organic frameworks for CO₂/CH₄ separation via temperature swing adsorption [J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, **120**: 59-66.
- [32] LIU Y, ZHAO S L, LIU H L, *et al.* High-throughput and comprehensive prediction of H₂ adsorption in metal-organic frameworks under various conditions [J]. *AIChE Journal*, 2015, **61**(9): 2951-2957. DOI: 10.1002/aic.14842.
- [33] LIU Y, GUO F Y, HU J, *et al.* Screening of desulfurization adsorbent in metal-organic frameworks: a classical density functional approach [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, **137**(1): 170-177.
- [34] SKOULIDAS A I, SHOLL D S. Transport diffusivities of CH₄, CF₄, He, Ne, Ar, Xe, and SF₆ in silicalite from atomistic simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(19): 5058-5067.
- [35] BABARAO R, JIANG J W. Diffusion and separation of CO₂ and CH₄ in silicalite, C-168 Schwarzite, and IRMOF-1: a comparative study from molecular dynamics simulation [J]. *Langmuir*, 2008, **24**(10): 5474-5484.
- [36] 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]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(33): 15760-15768.
- [37] ROSENFELD Y. Relation between transport-coefficients and internal entropy of simple systems [J]. *Physical Review A*, 1977, **15**(6): 2545-2549.
- [38] DZUGUTOV M. A universal scaling law for atomic diffusion in condensed matter [J]. *Nature*, 1996, **381**(6578): 137-139.
- [39] DZUGUTOV M. Anomalous slowing down in the metastable liquid of hard spheres [J]. *Physical Review E*, 2002, **65**(3): 032501.
- [40] ROSENFELD Y. A quasi-universal scaling law for atomic transport in simple fluids [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1999, **11**(28): 5415-5427.
- [41] MITTAL J, ERRINGTON J R, TRUSKETT T M. Relationships between self-diffusivity, packing fraction, and excess entropy in simple bulk and confined fluids [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**(34): 10054-10063.
- [42] VAZ R V, MAGALHAES A L, FERNANDES D L A, *et al.* Universal correlation of self-diffusion coefficients of model and real fluids based on residual entropy scaling law [J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, **79**: 153-162.
- [43] CARMER J, GOEL G, POND M J, *et al.* Enhancing tracer diffusivity by tuning interparticle interactions and coordination shell structure [J]. *Soft Matter*, 2012, **8**(15): 4083-4089.
- [44] HE P, LI H Q, HOU X J. Excess-entropy scaling of dynamics for methane in various nanoporous materials [J]. *Chemical Physics Letters*, 2014, **593**: 83-88.
- [45] HE P, LIU H, ZHU J Q, *et al.* Tests of excess entropy scaling laws for diffusion of methane in silica nanopores [J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, **535**: 84-90.
- [46] CHOPRA R, TRUSKETT T M, ERRINGTON J R. Excess-entropy scaling of dynamics for a confined fluid of dumbbell-shaped particles [J]. *Physical Review E*, 2010, **82**(4): 041201.
- [47] LIU Y, FU J, WU J Z. Excess-entropy scaling for gas diffusivity in nanoporous materials [J]. *Langmuir*, 2013, **29**(42): 12997-13002.