

## 四氢呋喃与全硅 FER, MTN, MOR 和 MFI 沸石骨架 相互作用的计算机模拟

林德昌<sup>a, b</sup> 周伟正<sup>a</sup> 郭娟<sup>a</sup> 龙英才<sup>\*, a</sup>

(<sup>a</sup> 复旦大学化学系分子催化与新材料实验室 上海 200433)

(<sup>b</sup> 第二军医大学药学院 上海 200433)

**摘要** 结合分子动力学(MD)方法和能量最小化(EM)方法模拟了四氢呋喃(THF)分子作为模板剂与全硅 FER, MTN, MOR 和 MFI 沸石骨架的相互作用,判断其在这些沸石中的最佳结合位置.在 FER 沸石中,THF 优先占据[8<sup>2</sup>6<sup>2</sup>6<sup>4</sup>5<sup>8</sup>]笼.在 MTN 沸石中,只能分布在[5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>]笼中.在 MOR 沸石中,位于十二元环孔道内时与骨架作用较强,而在 MFI 沸石中,处于十元环弯曲孔道中作用较强.相对而言,该分子与 FER, MTN 相互作用较强,与 MOR, MFI 的相互作用较弱.根据模拟结果,计算 THF 分子中氢、氧原子与骨架氧原子的质心距离,研究了该分子与骨架空腔和孔道的匹配情况,讨论了 THF 诱导这些沸石形成的模板作用.

**关键词** 分子模拟,模板剂,四氢呋喃,沸石,相互作用

## Simulation Studies on the Interaction of Tetrahydrofuran with the Framework of Siliceous FER, MTN, MOR and MFI Type Zeolite

LIN, De-Chang<sup>a, b</sup> ZHOU, Wei-Zheng<sup>a</sup> GUO, Juan<sup>a</sup> LONG, Ying-Cai<sup>\*, a</sup>

(<sup>a</sup> Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

(<sup>b</sup> School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433)

**Abstract** The interaction of tetrahydrofuran (THF), a template, with siliceous FER, MTN, MOR and MFI type zeolite has been studied by molecular simulation. Molecular dynamics (MD) together with energy minimization (EM) methods were employed. The preferred positions for THF molecules within these zeolites were investigated. THF molecules prefer [8<sup>2</sup>6<sup>2</sup>6<sup>4</sup>5<sup>8</sup>] cage within FER zeolite and can only occupy the [5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>] cage in MTN structure. The interaction of THF with MOR framework in 12 member ring (MR) channel is stronger than that in the side-pocket. The preferred binding site in MFI zeolite is in 10-MR zigzag channel. Relatively, the interaction of the molecules with FER or MTN framework is stronger than that with MOR or MFI framework. The distances between the atoms of THF molecule and oxygen atoms of the zeolite framework were calculated. Then the space fitting situation of THF molecule in the cavities or channels of these zeolites was investigated. The templating effect of THF for forming these zeolite structures was also discussed.

**Key words** molecular simulation, template, tetrahydrofuran, zeolite, interaction

在沸石合成中,使用合适的模板剂不仅可诱导新型沸石的形成,而且能缩短晶化时间,提高结晶度,调变骨架组成等.人们对模板剂在沸石等微孔材料合成中的模板作用很感兴趣,对此展开了许多研究<sup>[1~3]</sup>.从六十年代开始,利用不同

种类的有机模板剂,合成了大量高硅沸石乃至全硅沸石.通常高硅沸石水热稳定性高,亲油憎水,耐酸能力较强,在有机物分离和工业催化等方面有重要应用.合成沸石常用的模板剂主要为含氮的有机胺类(包括季胺盐类),少数含氧的醇类

或醚类,以及无机离子.本课题组首次用不含氮的四氢呋喃(THF)作为模板剂合成 FER (ferrierite, ZSM-35, 镁碱沸石), MOR (丝光沸石), MTN (ZSM-39, dodecasil) 和 MFI (ZSM-5) 沸石,取得良好结果<sup>[4~8]</sup>. 研究 THF 在这些沸石骨架中的位置及其与骨架的相互作用,对理解其在沸石结晶过程中的模板作用十分重要.

一些实验方法被用来获取沸石结构中模板剂的含量及位置等信息,如热重-差热分析、红外吸收、核磁共振等,但最直接有力的方法是 X 射线单晶衍射<sup>[8~10]</sup>. 由于不易获得结构完美、尺寸足够大的单晶用于结构解析,分子模拟技术成为获取模板剂(或吸附质)分子在微孔材料结构中的位置与相互作用信息的有力工具<sup>[11~17]</sup>.

通过模拟模板剂分子与沸石骨架的相互作用,有助于我们理解模板剂导向作用机理和沸石晶体的成核生长机理,并可预测候选模板剂导向合成某一特定结构的能力,缩短设计新模板剂以及合成新颖结构沸石的实验研究周期<sup>[18~21]</sup>.

本文结合分子动力学(MD)法和能量最小化(EM)法模拟 THF 与全硅 FER, MOR, MTN 和 MFI 沸石骨架的相互作用,结合实验结果讨论了 THF 分子在这些沸石骨架中的最优结合位点,并从能学角度对 THF 在合成这几种沸石中的诱导能力进行讨论.

## 1 计算模型与方法

高硅沸石具有较高的硅铝比,为简化计算模型,均用全硅沸石结构进行模拟.晶胞参数以及原子坐标取自文献[22].所有结构模型均用 Materials Studio 软件<sup>[23]</sup>的 Visualizer 模块构建,操作系统为 Windows 2000.在模拟计算中,沸石骨架固定,THF 分子可自由运动.构建模型的参数及条件列于表 1.

由于单独应用能量最小化(EM)进行结构优化时,通常得到的是局部能量最小的构象,因而常需对多个不同初始构象进行优化.本文先以动力学方法模拟较高温度(773 K)下 THF 在沸石骨架中的运动,获得一轨迹文件,并对该轨迹文件进行能量分析,选取能量最低的几个构象再作能量最小化计算,取优化后体系势能最低的构象为最后结果.调用

Materials Studio 的 Discover 模块进行模拟计算,选择 PCFF 力场. MD 模拟时,非键相互作用求和方法为 Atom Based, cut off 为 1.5 nm,模拟系综为 NVT,温度为 773 K,时间步长 1 fs,总模拟时间  $5 \times 10^5$  fs 即 500 ps,每 20 fs 记录一次轨迹信息.前 20 ps 为模拟热力学平衡阶段,观察模拟体系温度波动及总能量的涨落判断体系是否达到平衡. EM 计算时,非键相互作用求和方法用 Cell Based,采用智能优化算法(smart minimizer).

本文也用 MD 法计算了温度为 300 K 时 THF 与全硅沸石骨架相互作用能,非键相互作用求和方法为 Cell Based,模拟系综为 NVT,时间步长 1 fs,模拟时间  $1.2 \times 10^5$  fs (120 ps),每 20 fs 记录一次轨迹信息.前 20 ps 为模拟热力学平衡阶段,收集后 100 ps 的模拟数据,计算 THF 与沸石骨架的相互作用能.

模板剂与沸石骨架的相互作用能量由下式计算:

$$E_{\text{interact}} = E_{\text{zeo+mol}} - E_{\text{zeo}} - E_{\text{mol}}$$

该式中,  $E_{\text{interact}}$  为模板剂分子与沸石骨架的相互作用能,  $E_{\text{zeo}}$  和  $E_{\text{mol}}$  为沸石骨架和模板剂分子单独存在时的势能,  $E_{\text{zeo+mol}}$  为沸石骨架-模板剂分子体系的总势能.

## 2 结果与讨论

EM 与 MD 法计算的 THF 分子与全硅沸石骨架相互作用能,及 THF 分子中氢、氧原子与沸石骨架氧的最短质心距离列于表 2, THF 在沸石结构中结合位点见图 1.

### 2.1 THF 在沸石结构中的位置

FER 沸石结构中有平行于[010]方向的 10 氧元环(孔径 0.54 nm × 0.42 nm)与 6 氧元环直孔道和平行于[100]方向的 8 氧元环直孔道(孔径 0.48 nm × 0.35 nm),在 8 元环与 6 元环直孔道交叉处形成 $[8^2 6^2 6^4 5^8]$ 笼(即 FER 笼). EM 和 MD 计算得到的相互作用能(见表 2)均表明,THF 分子位于 FER 笼中时(见图 1b)与骨架的相互作用强于位于 10 元环孔道中(见图 1a),在 FER 沸石成核与生长过程中,THF 优先占据的位置是 FER 笼. THF 处于该笼中时,碳环主平面接近平行[010]

表 1 构建模型参数

Table 1 Parameters used for modelling

Zeolite	Cell composition	Cell parameter	Space group	Simulation box ( $k \times h \times l$ )	Periodic boundary condition
FER	Si <sub>36</sub> O <sub>72</sub>	$a = 1.407025 \text{ nm}$ , $b = 0.741971 \text{ nm}$ , $c = 1.8720 \text{ nm}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>Pnnm</i>	2 × 2 × 1	Applied
MOR	Si <sub>48</sub> O <sub>96</sub>	$a = 1.811 \text{ nm}$ , $b = 2.053 \text{ nm}$ , $c = 0.7528 \text{ nm}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>Cmcm</i>	1 × 13	Applied
MTN	Si <sub>136</sub> O <sub>272</sub>	$a = 1.9402 \text{ nm}$ , $b = 1.9402 \text{ nm}$ , $c = 1.9402 \text{ nm}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>Fd 3</i>	1 × 1 × 1	Applied
MFI	Si <sub>96</sub> O <sub>192</sub>	$a = 2.0022 \text{ nm}$ , $b = 1.9899 \text{ nm}$ , $c = 1.3383 \text{ nm}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>Pnma</i>	1 × 1 × 2	Applied

表 2 THF 与全硅 FER, MOR, MTN, MFI 沸石的相互作用能及 THF 分子中氢、氧原子与骨架氧的最短质心距

**Table 2** Interaction energy of THF with siliceous FER, MTN, MOR and MFI zeolites, and the shortest distance between the atoms of THF molecule and the oxygen atoms of the zeolite framework

Zeolite	Cell composition	Position of THF molecule	$E_{\text{interact}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$d_{\text{H-O}}^a / \text{nm}$		$d_{\text{O-O}}^b / \text{nm}$
			EM	MD (300 K)	Range	Average	
FER	$\text{Na}_{2.3}\text{Si}_{33.6}\text{Al}_{2.4}\text{O}_{72} \cdot$	$[8^2 6^2 6^4 5^8]$ cage	- 77.7	- 69.5	0.272 ~ 0.311	0.286	0.332
	$1.1\text{THF} \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$	10-MR channel	- 59.0	- 51.7	0.256 ~ 0.307	0.276	0.309
MOR	$\text{Na}_{4.1}\text{Si}_{43.7}\text{Al}_{4.3}\text{O}_{96} \cdot$	12-MR channel	- 62.3	- 54.6	0.294 ~ 0.399	0.329	0.329
	$0.9\text{THF} \cdot 13.9\text{H}_2\text{O}$	side-pocket	- 58.8	- 21.3	0.227 ~ 0.277	0.255	0.269
MTN	$\text{Si}_{136}\text{O}_{272}$	$[5^{12} 6^4]$ cage	- 73.9	68.3	0.265 ~ 0.309	0.294	0.337
	$8\text{THF}$	$[5^{12}]$ cage	0.5	4.9	0.224 ~ 0.253	0.238	0.282
MFI	$\text{Na}_{1.5}\text{Si}_{94.3}\text{Al}_{1.7}\text{O}_{196} \cdot$	10-MR sinuous channel					
		channel	60.5	- 52.5	0.261 ~ 0.297	0.278	0.315
	$1.9\text{THF} \cdot 17.2\text{H}_2\text{O}$	10-MR straight channel	- 46.2	- 42.2	0.254 ~ 0.456	0.312	0.306

<sup>a</sup> $d_{\text{H-O}}$ : the shortest distance between hydrogen atoms of THF molecule and the oxygen atoms of zeolite framework; <sup>b</sup> $d_{\text{O-O}}$ : the shortest distance between oxygen atom of THF molecule and the oxygen atoms of zeolite framework.

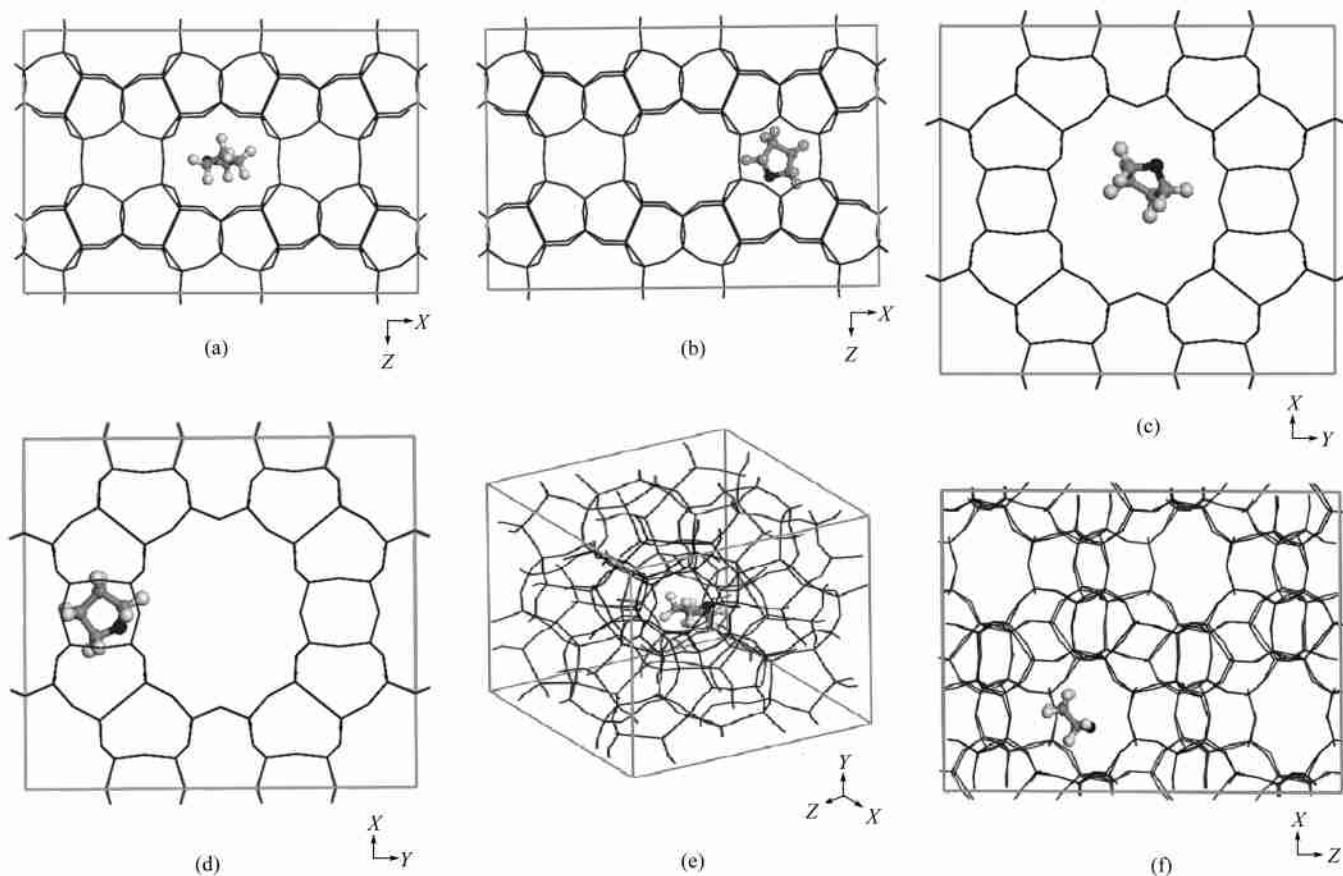


图 1 THF 在全硅沸石中的位置

(a) FER 十元环孔道; (b) FER  $[8^2 6^2 6^4 5^8]$  笼; (c) MOR 十二元环孔道; (d) MOR 八元环边袋; (e) MTN  $[5^{12} 6^4]$  笼; (f) MFI 扭曲孔道

Figure 1 Simulated binding sites for THF in zeolites

(a) FER 10-MR channel; (b) FER cage; (c) MOR 12-MR channel; (d) MOR side-pocket; (e) MTN  $[5^{12} 6^4]$  cage; (f) MFI 10-MR sinuous channel

晶面,而在 10 元环孔道中则平行于 [001] 晶面,这与 Weigel 等以吡啶为模板剂合成 FER 沸石的实验及模拟结果相近<sup>[10]</sup>. 实验<sup>[8]</sup>结果表明每一晶胞中所含的 THF 分子数约为 1.1,而 FER 晶胞中含有两个  $[8^2 6^2 6^4 5^8]$  笼,所以在我们合成的非全硅 FER 沸石中,THF 基本都分布于  $[8^2 6^2 6^4 5^8]$  笼中,不能自由转动,使  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 谱峰明显宽化<sup>[8,24]</sup>.

MIN 沸石中没有孔道,每个晶胞中含有八个  $[5^{12}]$  小笼和八个  $[5^{12} 6^4]$  大笼. 从计算结果看,THF 分子在 MIN 沸石  $[5^{12} 6^4]$  笼中(图 1e)与骨架有强的相互作用,使体系势能降低,而在  $[5^{12}]$  笼中,与骨架的相互作用反而使体系势能略有上升(见表 2). 因此 THF 分子只能分布于  $[5^{12} 6^4]$  笼中,不能进入  $[5^{12}]$  小笼. 实验证明,以四氢呋喃为模板剂合成的 MIN 沸石晶胞中含有八个 THF 分子,且 MIN 沸石固体  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 谱峰相当尖锐<sup>[8]</sup>,表明 THF 分子能自由转动,由此可以确定 THF 在  $[5^{12} 6^4]$  笼中,八个 THF 分子正好占据晶胞中的八个  $[5^{12} 6^4]$  笼.

MOR 沸石晶胞含有两个十二氧元环直孔道(孔径 0.7 nm  $\times$  0.67 nm),平行于 [001],在 [010] 方向有两个八氧元环扭曲孔道(孔径 0.57 nm  $\times$  0.25 nm). THF 分子在 MOR 沸石十二元环孔道中(图 1c)和八元环“边袋”(八元环孔道与十元环孔道交叉口的边上,见图 1d)两个位置中与骨架的相互作用能,由 EM 计算的结果相差不大,而由 MD 计算的这二个位置的相互作用能差值较大(见表 2). 这可能是由于八元环边袋空间较小,而在真实条件下分子处于不停的运动之中,当 THF 分子偏离 EM 计算的静态最低能量位点时,将使 THF 分子与骨架靠得太近,引起体系势能明显升高. 作者认为,MD 计算所得结果更能反映真实体系的相互作用能,且在 MOR 沸石晶胞中仅有 0.9 个 THF 分子,因此可以判断 THF 分子只能位于 MOR 沸石的十二元环中. 其  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 谱峰存在明显的肩峰<sup>[8]</sup>,目前尚未能给出合理的解释,作者将结合量子力学计算进一步探讨.

MFI 晶胞中有两个十氧元环直孔道(孔径 0.56 nm  $\times$  0.54 nm)平行于 [010]. 在 [100] 方向有两个扭曲的十氧元环孔道(孔径 0.55 nm  $\times$  0.51 nm). EM 和 MD 计算得到的相互作用能(表 2)均表明,THF 分子位于扭曲孔道中时体系势能更低,表明 THF 分子优先进入扭曲孔道(图 1f). 实验所得  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 谱图峰也存在有肩峰,每一晶胞中有约两个 THF 分子,THF 分子可能在 MFI 直孔道和扭曲孔道中都有分布,使 THF 分子所处的化学环境有轻微的差别,对此作者也将通过量子力学计算进一步验证.

## 2.2 THF 的模板作用

根据 THF 与沸石骨架相互作用能量来判定该模板剂导向合成给定的以下几种沸石结构的能力,先后次序大致为 FER, MIN, MOR, MFI. 模板剂的模板作用表现为三个方面,一是诱导形成沸石骨架结构,二是支撑骨架结构,三是平衡骨架负电荷. THF 为中性分子,不起平衡骨架电荷的作用,故其模板作用为诱导形成骨架结构和支撑结构.

讨论模板剂诱导形成沸石结构的能力,应对模板剂分子与诱导结构之间的匹配关系加以考虑. THF 分子与沸石骨架

空腔的匹配性,大致可以用 THF 分子中各原子与最近的骨架氧原子之间的质心距离来描述,因沸石骨架可以看作是被氧原子所覆盖,如匹配性好时,THF 分子与骨架氧应有合适的距离(以氢原子和氧原子的范德华半径之和计算,应在 0.26 ~ 0.30 nm 左右),而 THF 分子中的氧原子与骨架氧原子距离尽可能远一些,以降低相互之间的排斥作用. 从表 2 中的  $d_{\text{H-O}}$ ,  $d_{\text{O-O}}$  数据可见,THF 分子与 FER 笼、FER 十元环孔道、MIN  $[5^{12} 6^4]$  笼、MOR 十二元环、MFI 十元环扭曲孔道和直孔道结构匹配,  $d_{\text{H-O}}$  分布范围合理,当 THF 在 FER 笼、MIN  $[5^{12} 6^4]$  笼、MOR 十二元环、MFI 十元环扭曲孔道中时  $d_{\text{O-O}}$  更为理想一些.

THF 位于 FER 笼中与骨架空腔能很好地匹配(图 2a),与沸石骨架相互作用强,其模板作用以诱导结构为主,同时也起支撑骨架的作用. THF 在十元环孔道时,与骨架匹配,但 THF 分子中的氧原子与骨架氧的最近质心距不如在 FER 笼中时大,其相互作用略弱.

THF 在 MIN 大笼与骨架空腔能很好地匹配(图 2b),  $d_{\text{H-O}}$ ,  $d_{\text{O-O}}$  大小合理,相互作用强,诱导结构能力强. 在 MIN  $[5^{12}]$  笼中,THF 分子的氧原子及与大多数氢原子与骨架氧距离太近,匹配性差,其排斥作用较强,使体系势能上升,THF 分子无法占据.

THF 在 MOR 沸石十二元环中基本匹配(图 2c),虽然  $d_{\text{H-O}}$  分布稍宽,但  $d_{\text{O-O}}$  大小较理想,THF 与骨架相互作用较

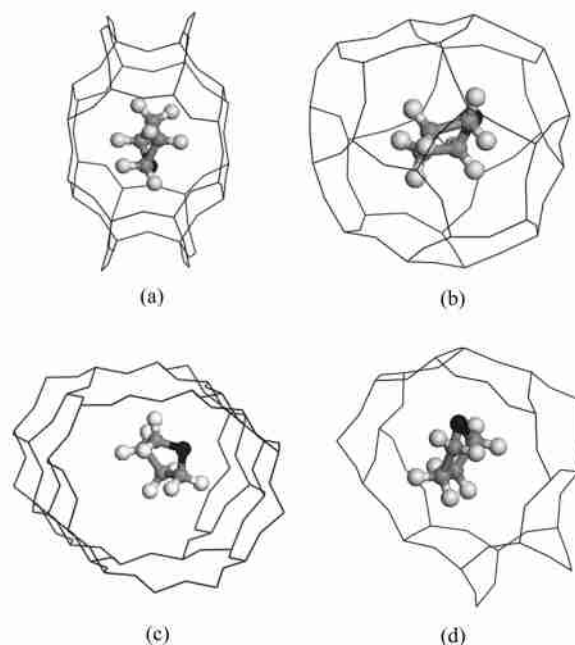


图 2 THF 分子在沸石中与空腔结构相匹配

(a) FER 笼; (b) MIN  $[5^{12} 6^4]$  笼; (c) MOR 十二元环孔道; (d) MFI 扭曲孔道

Figure 2 Structure matching of THF molecule with the cavity of zeolites

(a) In FER cage; (b) in MIN  $[5^{12} 6^4]$  cage; (c) in MOR 12-MR channel; (d) in MFI 10-MR sinuous channel

强,有诱导结构和支撑骨架的作用.在 MOR 八元环边袋中, THF 氧原子和少数氢原子与骨架氧距离偏小,最小  $d_{H-O}$  仅为 0.227 nm,排斥能较大,匹配性差.

THF 在 MFI 沸石十元环直孔道  $d_{H-O}$  范围宽,匹配性较差. THF 与十元环扭曲孔道的匹配性略优于直孔道(图 2d),故在扭曲孔道中 THF 结构诱导作用较强. THF 在这二个位置均有支撑骨架的作用.

上述讨论说明模板剂对于给定的沸石结构诱导能力在一定程度上可以从相互作用能角度进行预测,同时须考虑模板剂分子与沸石孔道或空腔结构的匹配情况.

### 3 结论

分子动力学和能量最小化方法相结合模拟 THF 分子在全硅 FER, MIN, MOR 和 MFI 沸石中的位置和相互作用能,结果表明:

(1) THF 在 FER 沸石中,优先占据的位置是 FER 笼;在 MIN 沸石中,THF 只能分布于 $[5^{12}6^4]$ 笼中;在 MOR 沸石中,THF 只能分布于十二元环孔道;对于 MFI 沸石,THF 优先占据十元环扭曲孔道,也可能分布于十元环直孔道.

(2) THF 分子与 FER 笼、MIN 的 $[5^{12}6^4]$ 笼在结构上匹配,相互作用强,有强的结构诱导作用;与 MOR 沸石十二元环、MFI 十元环扭曲孔道结构基本匹配,相互作用较强,有一定的结构诱导作用,而在 MFI 十元环直孔道中结构匹配性较差,诱导作用较弱.

### References

- Ges, H.; Marler, B. *Zeolites* **1992**, 12, 42.
- Rollmann, L. D.; Schlenker, J. L.; Kennedy, C. L.; Kennedy, G. J.; Doren, D. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 721.
- Li, J.; Yu, J.; Yan, W.; Xu, Y.; Qiu, S.; Xu, R. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2600.
- Guo, G.-Q.; Sun, Y.-J.; Long, Y.-C. *Chem. Commun.* **2000**, 1893.
- Long, Y. C.; Guo, G. Q. *CN 1265374*, **2000** [Chem. Abstr. **2001**, 134, 195290].
- Qian, B.; Jiang, H.-W.; Sun, Y.-J.; Long, Y.-C. *Langmuir* **2001**, 17, 1119.
- Zhou, W.-Z.; Lin, D.-C.; Guo, J.; Long, Y.-C. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 230 (in Chinese).  
(周伟正, 林德昌, 郭娟, 龙英才, 化学学报, **2003**, 61, 230.)
- Qian, B.; Guo, G.; Wang, X.; Zeng, Y.; Sun, Y.; Long, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4164.
- Lewis, J. E.; Freyhardt, C. C.; Davis, M. E. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5039.
- Weigel, S. J.; Gabriel, J.-C.; Puebla, E. G.; Bravo, A. M.; Henson, N. J.; Bull, L. M.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2427.
- Sabater, M. J.; Sastre, G. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4520.
- Chatterjee, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 120, 155.
- Chatterjee, A.; Vetrivel, R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 106, 75.
- Boyet, R. E.; Stevens, A. P.; Ford, M. G.; Cox, P. A. *Zeolites* **1996**, 17, 508.
- Wright, P. A.; Maple, M. J.; Slawin, A. M. Z.; Patinec, V.; Aitken, R. A.; Welsh, S.; Cox, P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, (8), 1243.
- Patinec, V.; Wright, P. A.; Aitken, R. A.; Lightfoot, P.; Purdie, S. D. J.; Cox, P. A.; Kvick, A.; Vaughan, G. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2456.
- Zhang, X.-R.; Wang, W.-C. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2002**, 18, 680 (in Chinese).  
(张现仁, 汪文川, 物理化学学报, **2002**, 18, 680.)
- Lewis, D. W.; Freeman, C. M.; Catlow, C. R. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11194.
- Yu, J.; Li, J.; Wang, K.; Xu, R.; Sugiyama, K.; Terasaki, O. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3783.
- Wang, L.-J.; Li, B.-H.; Jin, Q.-H.; Guo, Z.-Y.; Tang, S.-X.; Ding, D.-T. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2000**, 16, 455 (in Chinese).  
(王利军, 李宝会, 金庆华, 郭振亚, 唐世雄, 丁大同, 无机化学学报, **2000**, 16, 455.)
- Zhou, H.; Jing, Z. H.; Xu, M. C. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* **2000**, 16, 43 (in Chinese).  
(周涵, 景振华, 许明春, 石油学报(石油加工), **2000**, 16, 43.)
- Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B.; von Ballmoos, R. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, New York, **1996**, p. 710; p. 749; p. 751; p. 754.
- Accelrys Inc. *Materials Studio*, Version 2.1, San Diego, **2002**.
- Zhou, W.-Z.; Lin, D.-C.; Guo, J.; Long, Y.-C. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 236 (in Chinese).  
(周伟正, 林德昌, 郭娟, 龙英才, 化学学报, **2003**, 61, 236.)