

Посвящается памяти Б.Н. Гречушников

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПАУЛИНГИТА ИЗ СУПРАПОЛИЭДРИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ-ПРЕКУРСОРОВ К6, К16 И К20

© 2011 г. Г. Д. Илюшин, В. А. Блатов

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: ilyushin@ns.crys.ras.ru

** Самарский государственный университет*

Поступила в редакцию 26.04.2010 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TOPOS) осуществлен комбинаторно-топологический анализ кристаллической структуры паулингита ($a = 35,093 \text{ \AA}$, $V = 43\,217 \text{ \AA}^3$; пр. гр. $Im\bar{3}m$). Методом полного разложения 3D фактор-графа на кластерные непересекающиеся подструктуры в тетраэдрическом T -каркасе выявлены три типа нанокластеров-прекурсоров К6, К16 и К20, состоящих из 6 T -, 16 T - и 20 T -тетраэдров, которые участвуют в матричной самосборке кристаллической структуры. В транслируемой ячейке содержатся 44 кластера (8 К6+ 24 К16 + 12 К20). Все кластеры не имеют поделенных (общих) T -тетраэдров. Три кластера-прекурсора создают кристаллохимически сложную структуру с внекаркасными катионами $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ и $\text{K}^+/\text{Ba}^{2+}$, выполняющими две структурные функции: темплатов, стабилизирующих нанокластеры-прекурсоры и спейсеров, заполняющих пустоты между нанокластерами-прекурсорами. Полностью реконструирован код самосборки 3D структуры из комплементарно связанных нанокластеров-прекурсоров: первичная цепь \rightarrow микрослой \rightarrow микрокаркас \rightarrow ... каркас.

ВВЕДЕНИЕ

Среди неорганических соединений цеолит паулингит (PAU), открытый в 1960 г. [1], является самым сложным по химическому составу и строению [1–6]. Это делает его кристаллическую структуру, определенную еще в 1966 г. [4] и уточненную в последнее время [5, 6], объектом многочисленных теоретических кристаллохимических исследований [7–12].

По данным рентгеноструктурного анализа [4] минерал PAU (пр. гр. $Im\bar{3}m$) с химическим составом $(\text{Na}_{13}\text{Ca}_{36}\text{K}_{68}\text{Ba}_{1.5})\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{1344} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ характеризуется гигантскими параметрами кубической ячейки: $a = 35.093 \text{ \AA}$, $V = 43\,217 \text{ \AA}^3$ и значением индекса Пирсона $cI2556$. Элементарная ячейка минерала PAU содержит 672 каркасообразующих T -тетраэдров и более 800 внекаркасных катионов и молекул воды. Уточнение и дифференциация позиций внекаркасных катионов $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ и $\text{K}^+/\text{Ba}^{2+}$ и молекул воды проведены в [5, 6].

Известны две кластерные модели строения каркаса PAU: модель Самсона (1966 г., [4]) и Андерсона–Фалса (1983 г., [8]) и две схемы сборки каркаса Баура–Фишера (2006 г., [9]) и Конигсвел-

да (2007 г., [10]) на основе выделенных полиэдрических кластеров (тайлов).

В [4] для PAU были выделены шесть типов структурных единиц, известных как кластеры Самсона [8]. Выделение двух кластеров было основано на структурной близости каркаса PAU с известным цеолитом A (с каркасом LTA) и цеолитом $ZK-5$ (с каркасом KFI). Выделенный A -кластер из 48 T -тетраэдров соответствовал фрагменту каркаса LTA, а B -кластер из 96 T -тетраэдров – фрагменту каркаса KFI в виде комбинации из шести сдвоенных 8 T -колец ($6 \times 16 T$). Четыре других кластера Самсона представляли неизвестные ранее комбинации различных типов тайлов и содержали от 40 до примерно 150 T -тетраэдров, но критерии их выделения не были указаны.

В [8] отмечена сложность предложенных моделей четырех типов кластеров Самсона [4], которые были характерны только для PAU, и было предложено альтернативное описание структуры каркаса PAU на основе пакетов, состоящих из четырех связанных фрагментов структуры цеолита джисмондита GIS.

Особенностью двух схем сборки каркаса [9] и [10] на основе тайлов является использование




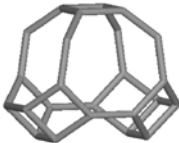
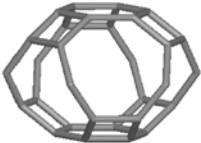
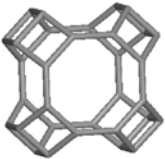
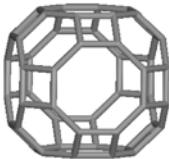
Гранный символ	$[4^5.8^3]$	$[4^8.8^2]$	$[4^6.8^4]$	$[4^7.8^5]$	$[4^6.6^5.8^6]$
					
В, Р, Г	(16, 22, 8)	(16, 24, 10)	(20, 28, 10)	(24, 34, 12)	(24, 34, 12)
Симметрия	$m.m2, ..m$	$4/mm.m, 4m.m$	$\bar{4}m.2$	$m.m2$	$.3m$
Позиция	$24h, 48k$	$6b, 12e$	$12d$	$24h$	$16f$
Тип тайла	$t-oto$	$t-opr$	$t-gsm$	$t-phi$	$t-plg$
Гранный символ	$[4^{12}.8^6]$	$[4^{12}.6^8.8^6]$			
					
В, Р, Г	(32, 48, 18)	(48, 72, 26)			
Симметрия	$4m.m$	$m\bar{3}m$			
Позиция	$12e$	$2a$			
Тип тайла	$t-pau$	$t-grc$			

Рис. 1. Топологические типы и характеристики тайлов, выделенных в тетраэдрическом каркасе PAU. Значения В, Р, Г равны числу вершин, ребер и граней в тайле.

двух наибольших тайлов каркаса PAU: $48T-grc$ (с центром в позиции $2a$) и $32T-pau$ ($12e$) (рис. 1). В каркасе PAU тайл $48T-grc$ ($2a$) образован из кристаллографически независимых T -узлов одного типа (T_8), а тайл $32T-pau$ ($12e$) – из четырех типов T -узлов (T_{4-7}). Эти модели не могут полностью воспроизвести структуру PAU, так как узлы T_{1-3} не входят в рассматриваемые структурные единицы. Важным является также то, что оба указанных тайла во всех известных моделях структуры PAU [4–6] не содержат стабилизирующих катионов. Это исключает их участие в самосборке структуры в качестве первичных кластеров-прекурсоров, содержащих катионы-темплаты.

В настоящей работе проведено компьютерное моделирование самосборки кристаллической структуры паулингита из кластеров-прекурсоров, которые выделяются в автоматическом режиме обработки структурных данных с использованием впервые разработанного алгоритма отбора комбинаций из непересекающихся нанокластеров-прекурсоров. Под нанокластерами-прекурсорами кристаллической структуры понимаем основные типы нанокластеров, которые при связывании друг с другом образуют первичную цепь кристаллической структуры и определяют значения модулей векторов трансляций. При кластерном моделировании макроструктуры использован принцип максимального заполнения про-

странства и, соответственно, требование максимальной степени комплементарного связывания нанокластеров-прекурсоров при самосборке кристаллических структур с последовательным формированием первичной цепи – микрослоя – микрокаркаса [13].

Работа продолжает исследования [13–17] в области геометрико-топологического анализа строения кристаллических фаз, моделирования процессов самоорганизации химических систем и включает разработку новых методов анализа кристаллических структур.

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА ПАУЛИНГИТА

В структурной минералогии для цеолитов семейства паулингита принята кристаллохимическая формула $(Na, Ca_{0.5}, K, Ba_{0.5})_{10}[Al_{10}Si_{32}O_{84}] \cdot 30H_2O$ [2], что указывает на участие четырех типов катионов в формировании структуры [1–6].

Наименьшее количество катионов разных типов содержит синтетический паулингит $(Na_{87}K_{72}TEA_{15})[Al_{164}Si_{508}O_{1344}] \cdot nH_2O$ [13] (TEA – тетраэтиламмоний), который имеет практически то же значение параметра кубической решетки ($a = 35.08 \text{ \AA}$), что и минерал [4].

Используя стандартную схему изоморфных замещений $Ca \rightarrow 2Na, Ba \rightarrow 2K$, состав исследо-

ванного минерала $(\text{Na}_{13}\text{Ca}_{36}\text{K}_{68}\text{Ba}_{1.5})[\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{1344}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4] можно записать в виде $(\text{Na}_{13+72}\text{K}_{68+3})[\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{1344}] \cdot n\text{H}_2\text{O} = (\text{Na}_{85}\text{K}_{71})[\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{1344}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что практически совпадает с общим количеством и соотношением щелочных атомов в Na, K, ТЕА-паулингите [18, 19].

Такая модель структуры PAU соответствует максимальному (100%) заполнению всех 154 позиций внекаркасных катионов в шести геометрически различных тайлах. При этом катионы K^+ располагаются только в тайлах $16T\text{-oto}$ (24h, 48k). Катионы Na^+ занимают позиции в тайлах $20T\text{-gsm}$ (12d), $30T\text{-plg}$ (16f), $16T\text{-opr}$ (6b, 12e).

При образовании кристаллохимически сложных каркасных структур катионы выполняют две типичные структурные функции — **темплатов**, стабилизирующих нанокластеры-прекурсоры, и **спейсеров**, заполняющих пустоты в каркасе между нанокластерами-прекурсорами. Данные по кристаллизации синтетического паулингита [18, 19] показывают, что структура формируется, по меньшей мере, с участием двух нанокластеро-прекурсоров, которые стабилизируются катионами-темплатами Na^+ и K^+ : удаление одного из них приводит к прекращению кристаллизации паулингита и формированию вместо него цеолита Na-FAU или K-MER [18]. Это предположение и было подтверждено нами при выполнении компьютерного моделирования самосборки структуры PAU.

МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Геометрико-топологический анализ цеолитов осуществляли с помощью комплекса программ TOPOS [20], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представленные структур в виде «свернутых графов» (фактор-графов).

Алгоритм автоматизированного геометрического и топологического анализа с использованием пакета программ TOPOS включал следующие стадии:

- расчет матрицы смежности и выделение простейших полиэдрических структурных единиц с помощью программы AutoCN;

- расчет координационных последовательностей $\{N_k\}$ для всех независимых атомов осуществляли с помощью программы IsoTest;

- представление тетраэдрического каркаса в виде трехмерных 4-связных сеток из T -атомов (Al, Si) с удаленными атомами кислорода.

В результате трехмерные структуры были представлены в виде трехмерного неориентированного графа, в котором атомы отождествляют-

ся с вершинами графа, а межатомные связи — с его ребрами.

Впервые использован новый метод компьютерного анализа цеолитов любой сложности, основанный на полном разложении трехмерного графа структуры (3D фактор-графа) на кластерные подструктуры в соответствии со следующими принципами.

1. Структура образуется в результате самосборки из нанокластеров, в качестве которых могут выступать циклические или полиэдрические группировки T -тетраэдров. В трехмерной сетке цеолита циклическим группировкам соответствуют *кольца*, а полиэдрическим — *тайлы* (обобщенные полиэдры, которые могут содержать двухсвязанные вершины и криволинейные грани).

2. Нанокластеры не имеют общих (разделенных) T -тетраэдров.

3. Нанокластеры включают в себя все T -тетраэдры тетраэдрического каркаса кристаллической структуры.

Последние два принципа эквивалентны принятому условию, что каждый T -тетраэдр принадлежит одному и только одному нанокластеру.

При поиске нанокластеров-прекурсоров, формирующих каркас цеолита, вначале определяют все независимые кольца и тайлы по алгоритму [21]. Нанокластер включают в набор, если он не имеет общих T -тетраэдров с эквивалентными нанокластерами, а также с нанокластерами, уже имеющимися в наборе (условие 2). Расширение набора продолжают до тех пор, пока он не будет включать все независимые T -тетраэдры каркаса.

Алгоритм реализован в комплексе программ TOPOS [20].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В каркасе PAU были выделены семь топологических типов тайлов (рис. 1): $48T\text{-grc}$ (2a), $20T\text{-gsm}$ (12d), $32T\text{-pau}$ (12e), $24T\text{-phi}$ (24h), $30T\text{-plg}$ (16f), $16T\text{-opr}$ (6b, 12e), $16T\text{-oto}$ (24h, 48k), из которых наиболее простые по составу кластеры с минимальным количеством тетраэдров $16T\text{-opr}$ и $16T\text{-oto}$ реализуются в двух кристаллографически различных вариантах.

В образовании тайлов принимают участие 22 независимых кольца (11 4-членных, 2 6-членных и 9 8-членных). Таким образом, при поиске набора нанокластеров-прекурсоров, формирующих каркас PAU, рассматривали 31 кристаллографически независимый нанокластер.

Было установлено, что минимальный набор нанокластеров-прекурсоров может быть выбран только единственным способом и включает в себя три непересекающихся нанокластера: два тайла $20T\text{-gsm}$ и $16T\text{-oto}$ (24h), а также 6 T -кольцо с центром в позиции 8c (рис. 1). Подчеркнем, что дру-

гой кластер типа $16T\text{-}oto$, центр которого занимает позицию $48k$, является результатом самосборки каркаса из указанных нанокластеров-прекурсоров. Распределение восьми кристаллографически независимых T -узлов по трем кластерам приведено в таблице. В дальнейшем нанокластеры-прекурсоры обозначены К6, К16 и К20.

МЕХАНИЗМ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ PAU

При моделировании кристаллической структуры необходимо определить иерархическую последовательность самосборки в кристаллографическом пространстве [13–17]. Для этого, во-первых, устанавливают механизм формирования из нанокластеров 0-уровня (соответствующего темплатной стадии химической эволюции системы) первичной цепи структуры (1-й уровень самоорганизации системы), далее – механизм самосборки из цепи микрослоя (2-й уровень) и из микрослоя – трехмерного микрокаркаса структуры (3-й уровень).

Нанокластеры-прекурсоры. На темплатной стадии химической эволюции системы происходит образование нанокластеров-прекурсоров К6, К16 и К20. В самосборке микрокаркаса PAU из 672 T -тетраэдров участвуют 44 кластера: 8 К6 + 24 К16 и 12 К20.

Внутри полиэдрических нанокластеров К16 и К20 находятся гидратированные катионы K^+/Ba^{2+} и Na^+/Ca^{2+} (рис. 2а, 2б). Над и под плоскостью $6T$ -колец расположены гидратированные катионы Na^+/Ca^{2+} (рис. 2в). Общее количество катионов-темплатов в элементарной ячейке Na, К-паулингита с учетом кратностей позиций, занимаемых нанокластерами, $2 \times 8 + 1 \times 24 + 4 \times 12 = 98$. Остальные $154 - 98 = 56$ катионов являются спейсерами.

Самосборка первичных цепей. Нанокластеры-прекурсоры К6, К16 и К20 формируют линейные цепочки двух типов (рис. 3):

S1-PAU в виде короткой цепочки (тримера) из трех кластеров-прекурсоров К16- К20 -К16 и

S2-PAU в виде короткой цепочки из двух димеров (К16-К6)-(К16-К6) .

При этом кластер К16 входит в состав звеньев каждой цепи S1-PAU и S2-PAU. Селективное распознавание больших полиэдрических кластеров К16 и К20, совместно формирующих иерархические T -структуры, осуществляется по локальным областям, которыми являются свободные вершины тетраэдров, образующих $4T$ -кольца. Соответственно индекс комплементарного связывания кластеров равен 4.

Микрослой L1-PAU. Самосборка из первичных цепей ленты – в виде двойной цепочки W-PAU, происходит связыванием двух первичных цепей

Кристаллографически независимые T -узлы, формирующие нанокластеры К20, К16 и К6

Нанокластер-прекурсор	Количество и тип T -узлов
К20	8 T_2 , 8 T_3 , 4 T_8
К16	4 T_1 , 4 T_4 , 4 T_5 , 4 T_6
К6	6 T_7

S1-PAU и S2-PAU (рис. 4а). Из двух лент W-PAU в плоскости (100) в направлении [010] формируется микрослой L-PAU (рис. 4б). На этих стадиях самосборки индекс комплементарного связывания кластеров равен 10. При этом происходит заполнение катионами-спейсерами K^+/Ba^{2+} пустот между кластерами-прекурсорами (рис. 5). Рост микрослоя происходит сначала в направлении [001], затем – в направлении [010].

Микрослой L2-PAU (островной супракластер SC8). Микрослой L2 представляет собой супракластер, состоящий из 8 нанокластеров (4 К16 и 4 К20). Этот супракластер содержит две первичные цепи S1-PAU и два нанокластера К20 между ними. При этом происходит заполнение катионами-спейсерами Na^+/Ca^{2+} пустоты в центре супракластера SC8 и на его границах (рис. 6).

Микропакет MP-PAU. Связанные микрослои L1 и L2 формируют микропакет MP-PAU. Расположение четырех супракластеров SC8, лежащих на поверхности микрослоя L1 и связанных трансляциями, показано на рис. 7.

Самосборка микрокаркаса. При сдвиговой упаковке двух микропакетов формируется микрокаркас структуры. Многократная конденсация микрокаркаса структуры, образованного четырьмя микрослоями L1- L2-L1- L2, приводит к самосборке макроструктуры PAU.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные модели строения цеолитов обычно базируются на представлении тетраэдрического каркаса в виде трехмерных четырехсвязных сеток из T -атомов (Al, Si, Ge, P и др.) и не учитывают различную функциональную роль внекаркасных структурных единиц (катионов, молекул неорганических и органических соединений) в процессе образования их кристаллических структур. Все внекаркасные структурные единицы рассматриваются в качестве гостей в рамках модели “хозяин-гость”.

При моделировании сложных по химическому составу каркасных структур необходимо учитывать эффект катионного темплатирования. В такой модели катионы выполняют две типичные структурные функции – темплатов, стабилизирующих нанокластеры-прекурсоры и спейсеров, за-

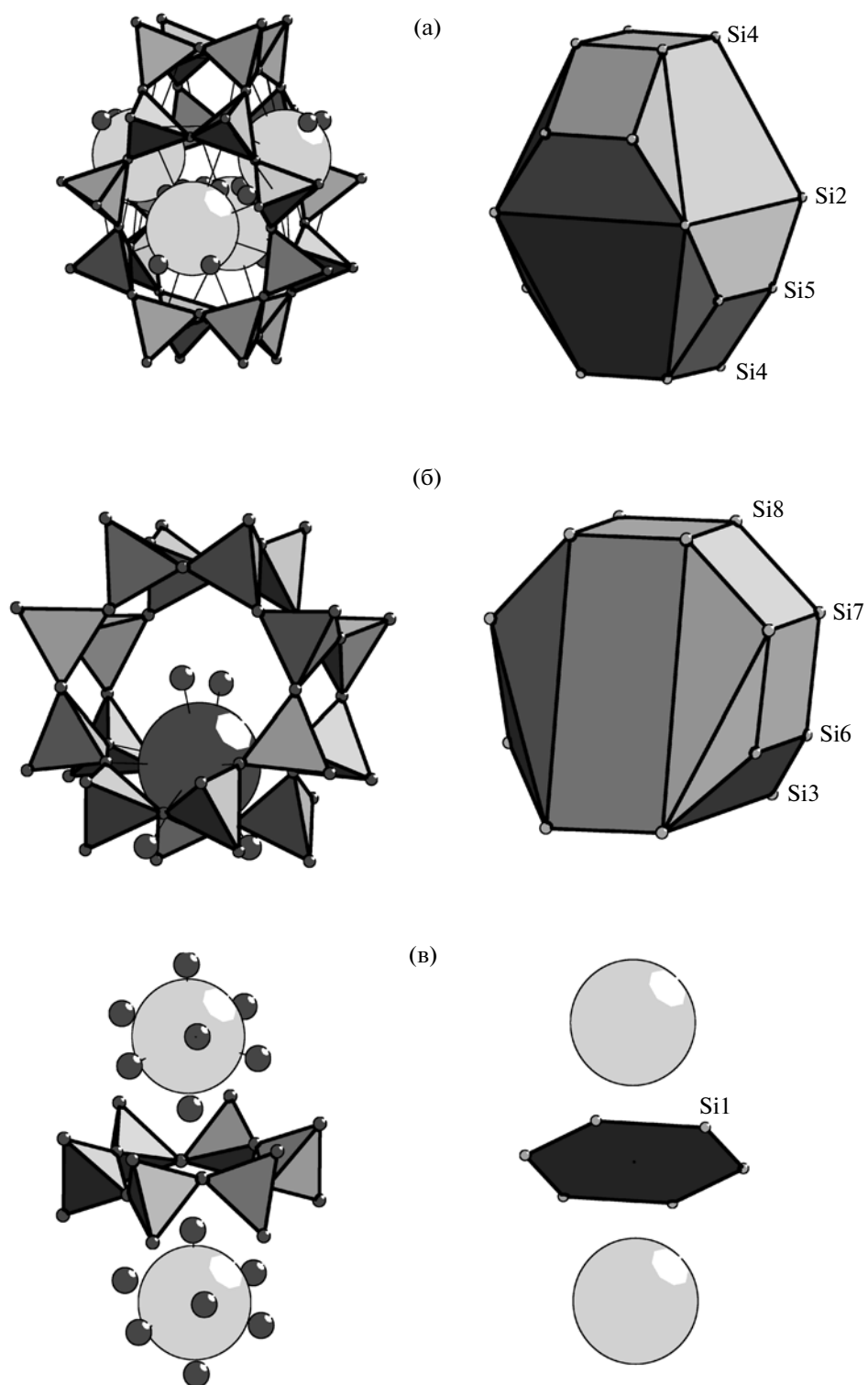


Рис. 2. Супраполиэдрические нанокластеры K20 (а), K16 (б) и K6 (в) и их изображение в виде 20*T*- и 16*T*-узловых полиэдров и плоского шестиугольника. Большие светлые шарики – катионы $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, большие более темные шарики – катионы $\text{K}^+/\text{Ba}^{2+}$. Маленькие шарики – атомы O молекул H_2O . Кристаллографически независимые *T*-узлы в кластерах обозначены как Si_n , $n = 1-8$.

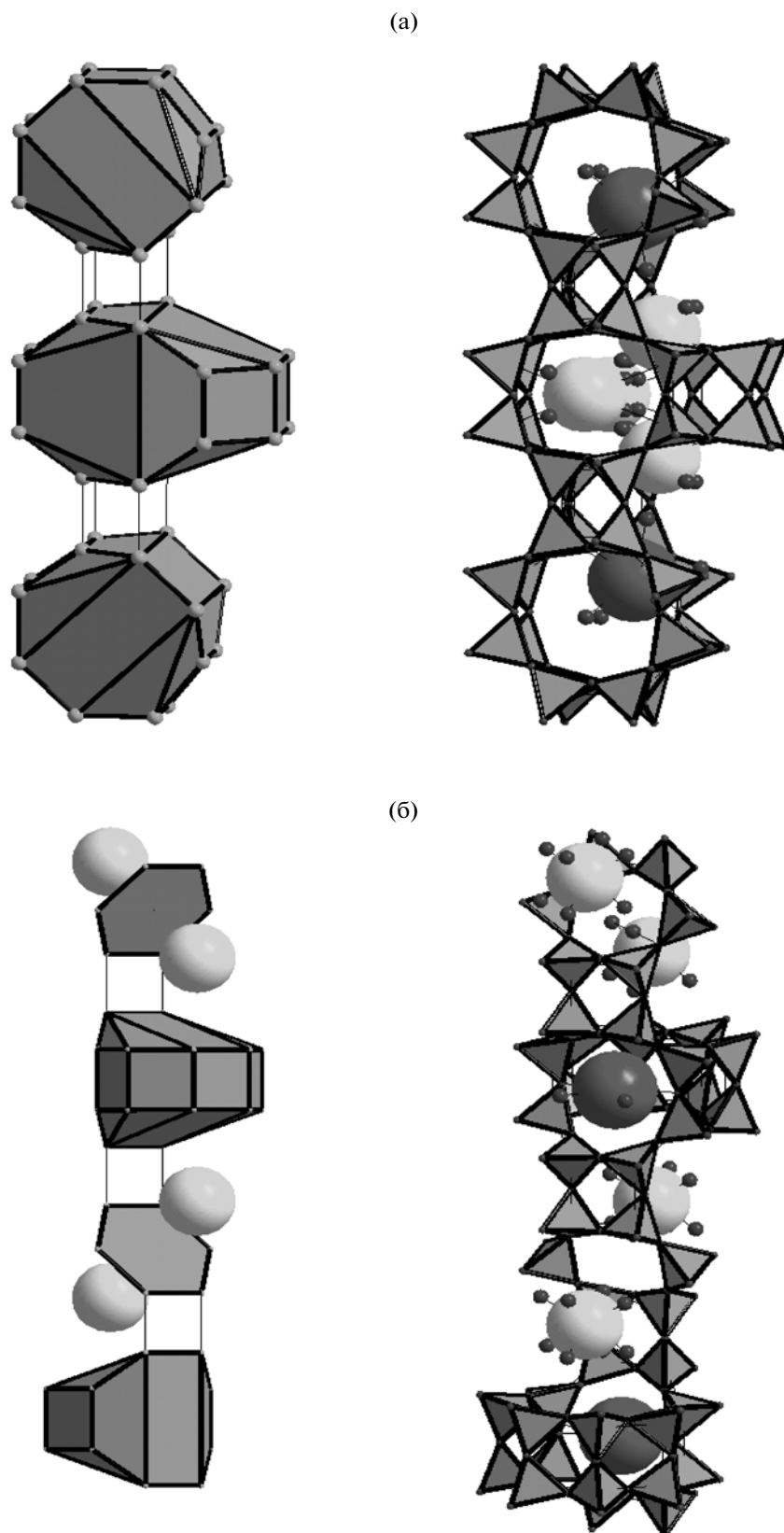


Рис. 3. Две первичные цепи PAU: S1-PAU в виде короткой цепочки (тримера) из трех кластеров-прекурсоров K16-K20-K16) (а) и S2-PAU в виде короткой цепочки из двух димеров (K16-K6)-(K16-K6) (б). Дано схематическое изображение цепочек в виде связанных N -узловых кластеров-прекурсоров (слева) и в виде связанных супраполиэдрических кластеров (справа).

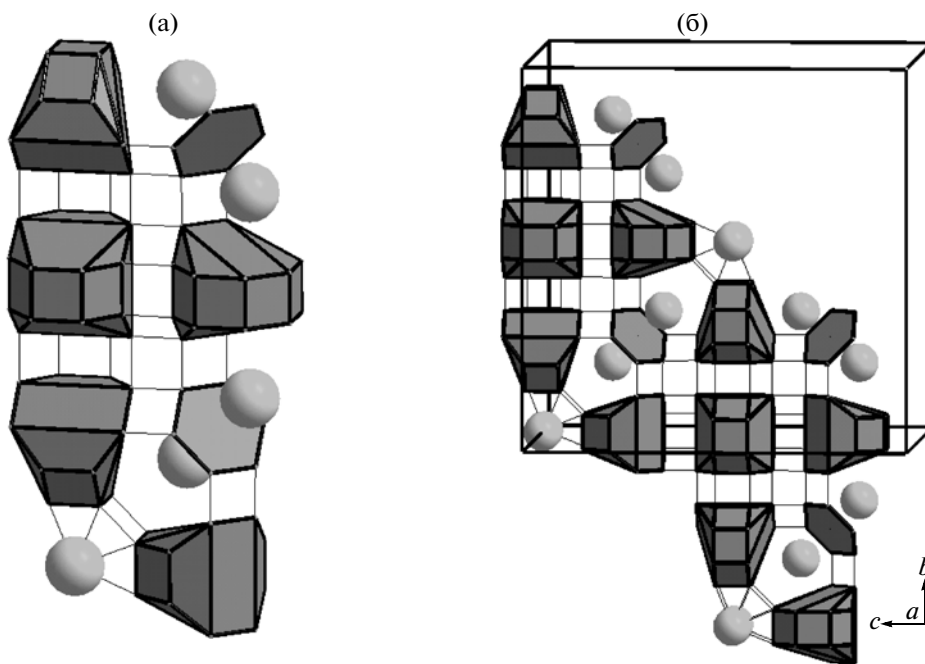


Рис. 4. Двойная цепочка W-PAU, образованная связыванием двух первичных цепей S1-PAU и S2-PAU (а) и микрослоя L-PAU, образованный из двух двойных цепочек W-PAU (б).

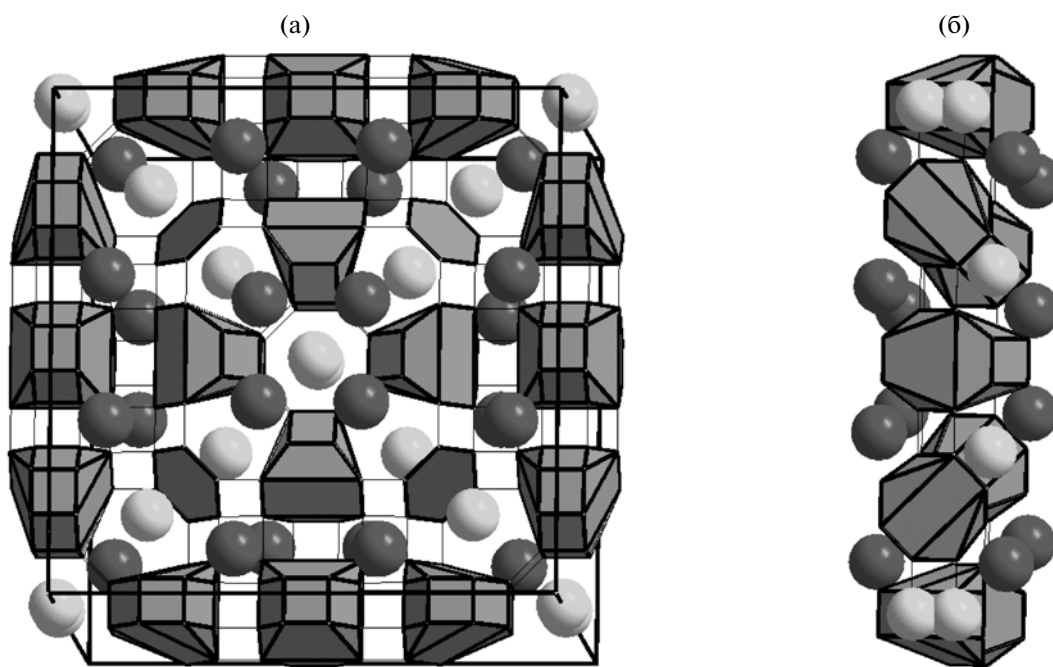


Рис. 5. Фрагмент структуры PAU. Показаны катионы-спейсеры K^+/Ba^{2+} , заполняющие пустоты между кластерами-прекурсорами: а – проекция на плоскость, б – вид сбоку.

полняющих пустоты в каркасе между нанокластерами-прекурсорами.

В настоящей работе установлено, что структура паулингита может быть построена в результате самосборки из непересекающихся (не имеющих

общих T -тетраэдров) нанокластеров K6, K16 и K20, в стабилизации которых принимают катионы Na^+/Ca^{2+} и K^+/Ba^{2+} . Полиэдрические кластеры K16 и K20 содержат эквивалентные локальные области в виде свободных вершин тетраэдров, об-

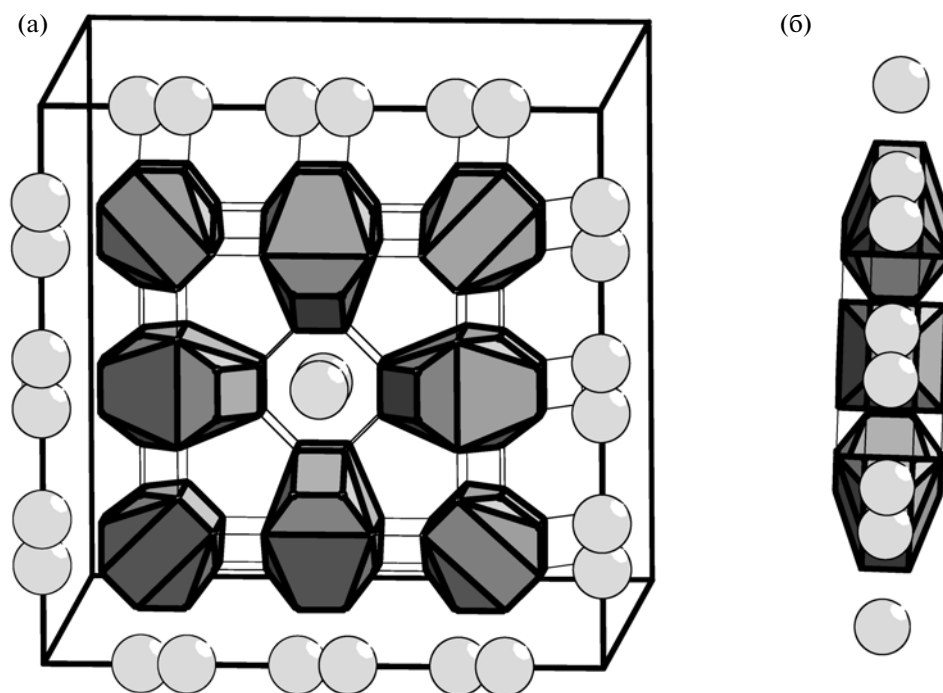


Рис. 6. Островной супракластер SC8 из восьми кластеров-прекурсоров. Показаны катионы-спейсеры $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, заполняющие пустоты между кластерами-прекурсорами: а – проекция на плоскость, б – вид сбоку.

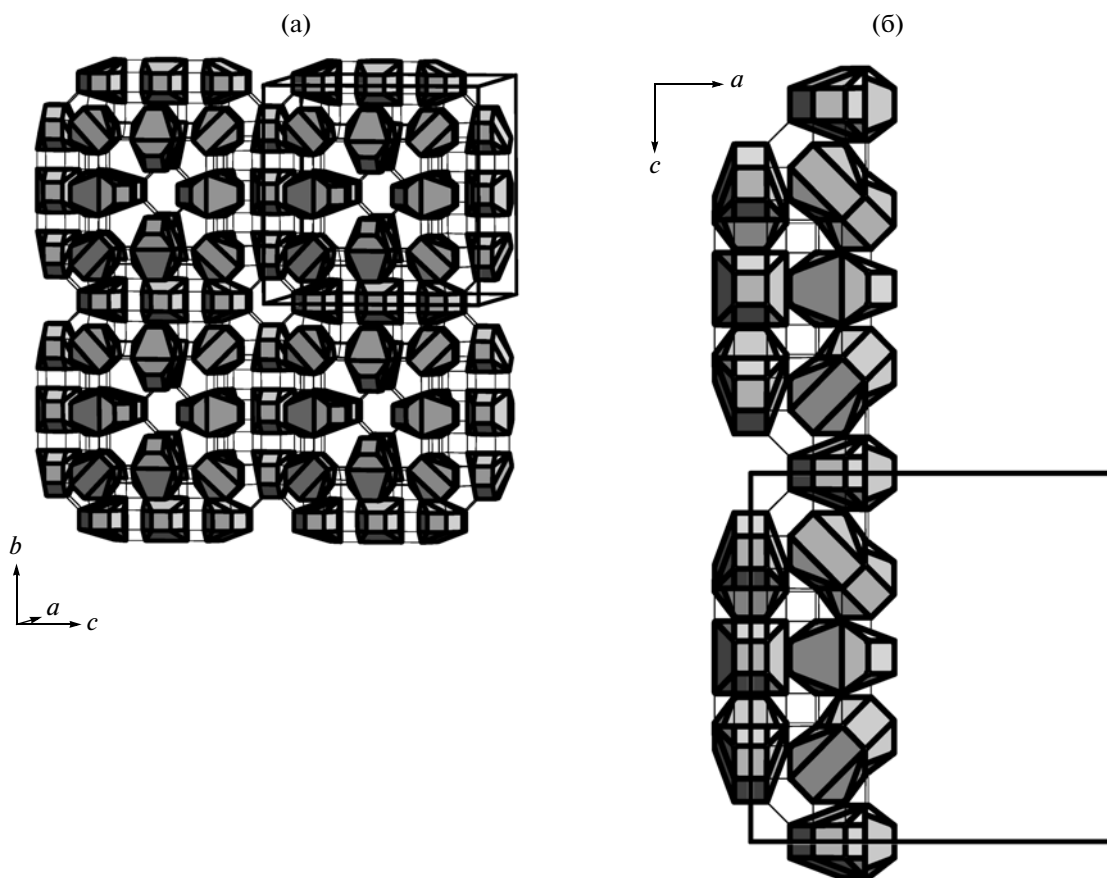


Рис. 7. Микропакет MP-PAU с четырьмя супракластерами SC8: а – проекция на плоскость, б – вид сбоку.

разующих 4T-кольца. По указанным локальным областям при самосборке структуры осуществляется высокоселективное распознавание кластеров K16 и K20.

Полиэдрические нанокластеры-прекурсоры K16 и K20 образованы из наименьшего числа тетраэдров по сравнению с остальными топологическими типами тайлов, имеющимися в каркасе PAU. Это существенно упрощает программу конвергентной, матричной самосборки, а именно, сокращает длину последовательности элементарных событий, наиболее быстро приводящей к полному восстановлению макроструктуры. При этом минимизируется общее количество возможных ошибок, имеющих место при образовании кластеров-прекурсоров, состоящих из большего количества тетраэдров. Среди таких теоретически возможных вариантов комбинаций можно отметить кластеры на основе тайлов 48T-grc (2a), 32T-pau (12e), 30T-plg (16f), 24T-phi (24h). Модель сборки структуры с участием двух кластеров 48T-grc (2a) и 32T-pau (12e), предложенная в работах [9, 10], не была подтверждена при компьютерном моделировании. Соответствующие полости каркаса образуют вторичные локальные области, формирующиеся в результате самосборки с участием нанокластеров-прекурсоров, что объясняет отсутствие в этих полостях катионов $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ или $\text{K}^+/\text{Ba}^{2+}$.

Разработанный алгоритм отбора комбинаций кластеров, участвующих в самосборке, применим при анализе любых по сложности структур цеолитов. При этом в комбинаторный анализ включаются все, не только топологически, но и геометрически различные тайлы и кольца, содержащиеся в трехмерной сетке каркаса цеолита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-01269).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamb W.B., Oke W.C.* // Am. Mineral. 1960. V. 45. P. 79.
2. *Tschernich R.W., Wise W.S.* // Am. Mineral. 1982. V. 67. P. 799.
3. *Passaglia E., Gualtieri A., Marchi E.* // Eur. J. Mineral. 2001. V. 13. P. 113.
4. *Gordon E.K., Samson S., Kamb W.B.* // Science 1966. V. 154. P. 1004.
5. *Bieniok A., Joswig W., Baur W.H.* // N. Jb. Min. Mh. 1996. V. 171. P. 119.
6. *Lengauer C.L., Giester G., Tillmanns E.* // Mineral. Mag. 1997. V. 61. P. 591.
7. *Mackay A.L.* // Nature. 1967. V. 216. P. 159.
8. *Andersson S., Fälth L.* // J. Solid State Chem. 1983. V. 46. P. 265.
9. *Fischer R.X., Baur W.H.* Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. V. 14D. Berlin: Springer, 2006.
10. *Van Koningsveld H.* Compendium of Zeolite Framework Types, Elsevier: London, 2007.
11. *Smith J.V.* Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. V. 14A. Berlin: Springer, 2000.
12. *Shevchenko V.Ya., Krivovichev S.V.* // Struct. Chem. 2008. V. 19. № 4. P. 571.
13. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
14. *Ilyushin G.D.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 1563.
15. *Ilyushin G.D., Blatov V.A.* // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. P. 300.
16. *Илюшин Г.Д., Блатов В.А.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. С. 590.
17. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 1811.
18. *Vaughan D.E.W., Strohmaier K.G.* // Microporous Mesoporous Mater. 1999. V. 28. P. 233.
19. *Kim D.J., Shin C.H., Hong S.B.* // Microporous Mesoporous Mater. 2005. V. 83. P. 319.
20. *Blatov V.A.* // IUCr CompComm Newsl. 2006. V. 7. P. 4.
21. *Blatov V.A., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Proserpio D. M.* // Acta Cryst. A. 2007. V. 63. P. 418.