

• 研究论文 •

柔性金属-有机骨架材料中甲醇吸附和扩散的分子模拟

王三跃* 阳庆元 仲崇立

(北京化工大学化学工程学院 北京市生物加工过程重点实验室 北京 100029)

摘要 采用分子力学和分子动力学相结合的方法, 对甲醇在 $\text{Ni}_2(4,4'\text{-bipyridine})_3(\text{NO}_3)_4$ 中的吸附能和扩散势垒进行了研究. 结果表明, 每个 $\text{Ni}_2(4,4'\text{-bipyridine})_3(\text{NO}_3)_4$ 结构单元的饱和吸附量是 4 个甲醇分子, 稳定吸附分子个数是 2 个, 吸附多于 2 个甲醇分子时材料结构变形明显, 是甲醇实验吸附等温线出现梯级现象的原因, 计算的扩散势垒是 $35.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与实验值符合较好. 得出, 结构变形对吸附分子在柔性金属-有机骨架中的吸附和扩散性质有重要影响.

关键词 分子模拟; 甲醇; 金属-有机骨架; 吸附能; 扩散势垒

Adsorption and Diffusion Characteristics of Methanol in the Flexible Metal-organic Framework Material Using Molecular Simulation

WANG, San-Yue* YANG, Qing-Yuan ZHONG, Chong-Li

(College of Chemical Engineering, Key Lab of Bioprocess of Beijing, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Adsorption energy and diffusion barrier of methanol in $\text{Ni}_2(4,4'\text{-bipyridine})_3(\text{NO}_3)_4$ were investigated using molecular mechanics and molecular dynamics method. The results indicated that each $\text{Ni}_2(4,4'\text{-bipyridine})_3(\text{NO}_3)_4$ unit can adsorb 4 methanol molecules and the structure was optimized for the uptake of 2 methanol molecules. The framework structure underwent obvious deformation when the loading was above 2, which resulted in methanol adsorption isotherm step. The calculated diffusion barrier ($35.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) accorded with the experiment well. It could be concluded that structure deformation strongly affected the adsorption and diffusion characteristic of adsorbate in flexible metal-organic frameworks (MOFs).

Keywords molecular simulation; methanol; MOFs; adsorption energy; diffusion barrier

金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)具有高孔隙率、比表面积大、结构可控制性的特点, 近年来发展很快^[1-6], 如在储能^[7,8]、分离^[9]、多相催化^[10]中的广泛应用. 某些金属-有机骨架材料表现出明显的可变形性质, 如吸附和移除客体分子会导致孔骨架发生收缩或膨胀^[2,11]. 骨架具有稳定性同时又对外界的某些变化产生可以恢复原状的反应, 使得可以应用于开发传感器^[12]. 因此, 具有一定稳定性和可变形的金属有机骨架材料的研究日益受到研究者的重视.

Matthew 等^[13,15]和 Thomas 等^[14,16]对金属有机骨架材料 $\text{Ni}_2(4,4'\text{-bipyridine})_3(\text{NO}_3)_4$ 中吸附二氧化碳、氮气、

氩气及甲醇、乙醇等进行了一系列广泛深入的研究. 该材料为一种柔性多孔材料, 分别由 $\text{Ni}_2(4,4'\text{-bipyridine})_3(\text{NO}_3)_4\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 和 $\text{Ni}_2(4,4'\text{-bipyridine})_3(\text{NO}_3)_4\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 去溶剂化得到两种不同结构的材料, 记为材料 M 和材料 E, 客体分子在材料 E 中的吸附和解吸均导致结构发生剪切运动, 但其空间群(*Ccca*)不变^[13]. 在两相邻的 2,2-联吡啶之间形成的层通道大小是 $360 \text{ pm}\times 760 \text{ pm}$, 被大小是 $232 \text{ pm}\times 275 \text{ pm}$ 的过道连接而形成孔. 实验表明, 该金属-有机材料具有固定的孔体积和一致的孔形状, 能吸附从非极性分子到亲水性分子. 甲醇分子与材料 E 的相互作用使得出现等温吸附线的梯级现象, 其

* E-mail: wsyell@163.com

Received November 17, 2005; revised February 28, 2006; accepted May 23, 2006.

原因是在每个 $\text{Ni}_2(4,4'\text{-bipyridine})_3(\text{NO}_3)_4$ 结构单元中吸附了大于 3 个的甲醇分子, 主体骨架材料发生重排变形以容纳第三个甲醇分子, 同时伴有吸附动力学变慢的现象^[14,17,18]. 目前, 关于甲醇分子在柔性骨架金属-有机材料中吸附和扩散的报道均以实验为主, 用分子模拟技术对其进行研究还未见报道. 本文以分子力学和分子动力学相结合的方法研究甲醇分子在材料 E 中吸附能和扩散势垒的情况, 主要考察柔性骨架对甲醇分子吸附能的影响, 柔性骨架对甲醇分子沿一定扩散路径势垒的变化情况, 并分析甲醇和材料 E 的吸附位置和在吸附过程形成氢键的重要作用, 讨论出现梯级等温吸附线的原因与骨架结构变化之间的联系, 为极性分子甲醇在此类材料中的吸附、扩散提供微观上的认识和理论解释.

1 模型和计算方法

1.1 模型

本文研究的材料 E 的结构模型, 是采用文献中报道的 XRD 数据^[13]作为初始输入模型, 该结构模型中每个晶胞单元含有 312 个原子, 分子结构模型的元胞参数见表 1, 详细晶体结构数据参见文献[13].

表 1 材料 E 优化前后的晶胞参数

Table 1 The unit cell parameter after energy minimization							
	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	α (°)	β (°)	γ (°)	<i>V</i> /nm ³
Expt.	1.188	1.904	1.742	90	90	90	3.942
Optimized	1.226	1.774	1.841	90	90	90	4.005

初始结构模型采用 UFF (Universal force field)力场几何优化得到, 所有的计算均采用刚性和柔性两种模型, 主要是考察两种结构模型对分子吸附和扩散的影响, 及结构模型柔性处理在此模拟中的重要性. UFF 力场是具有普适性的力场, 它可以模拟的元素几乎覆盖了整个元素周期表, 所有的力场参数按照一套元素、杂化、连接性的规则产生, 其合理性已被许多结构类型所证实^[19], 日益应用在金属-有机骨架材料中吸附、扩散的分子模拟研究与预测^[20-24].

甲醇分子的模型结构采用分子力学的优化结果, 其原子电荷见表 2, 由 QEq^[25]电荷平衡法计算得到. 对于

UFF 力场描述材料 E 的适用性, 通过能量最小化后, 以材料晶胞参数的变化来验证其合理性; UFF 力场参数对材料与甲醇分子之间的相互作用的合理性, 用其结合能与甲醇在类似材料沸石的结合能来验证; UFF 力场和与之配合使用的 QEq 电荷平衡法对于描述有机分子甲醇是合适的^[19,25].

1.2 计算方法

DFT 计算使用 Gaussian03^[26], 分子力学和分子动力学计算使用 Materials studio^[27]软件包的 Forcite 模块完成.

分子力学中原子电荷的计算方法常有 QEq 电荷平衡法, Mulliken 布居分析和 ChelpG 静电势等. 为更精确地计算材料上的原子电荷, 不用 QEq 法而采用量子化学的方法获得其原子电荷. 又 Mulliken 方法对所使用的基组比较敏感^[23], 因此电荷的计算方法采用静电势 (ESP)的 ChelpG^[28,29]方法, 使用 DFT 中 B3LYP 基函数, 6-31G(d)基组, 计算方法类似文献[30]. 簇模型包含饱和和氢原子在内共有 180 个原子. 电荷计算结果见图 1b. 计算所得的原子电荷将用于分子力学和分子动力学中的吸附能和扩散势垒的计算.

甲醇分子与材料 E 的结合能(相互作用能)用等式 $E_{\text{binding}} = E_{\text{total}} - (nE_{\text{me}} + E_{\text{mof}})$ 来计算, 式中 E_{total} 表示材料和甲醇组成系统的最优化能量, E_{me} 表示甲醇自由态时的能量, n 表示吸附甲醇分子的个数, E_{mof} 表示材料 E 的能量.

分子动力学采用 NVT 系综. 采用全原子模拟, Ewald 方法处理长程作用的静电力, Nose-Hoover 热浴法控温在 273 K, 时间步长为 1 fs, 在前 10 ps 的结构趋向平衡后作为初始构型模拟 100 ps, 模拟结束后能量平衡, 表明体系足以达到平衡. 从平衡的诸多构型中, 找出甲醇分子在材料中的全局最低能量构型, 此外, 确定甲醇分子沿两相邻孔的扩散的最佳途径.

确定分子在两相邻孔之间的扩散势垒的计算采用能量最小化, 即能量弛豫法, 该方法简单有效^[31-34]. 主要思想是限制分子沿着既定的扩散途径, 沿途取若干步的分子构型, 计算出分子在该位置时一定几何构型的最优能量, 这样得到沿分子扩散途径通过过道到两相邻孔之间的能量曲线, 其最高、最低能量值之差即为分子沿

表 2 甲醇分子的各原子电荷和键长

Table 2 The atomic charge and bond lengths of methanol

Atomic charge/e.u			Bond lengths/nm			Reference		
H(O)	O	C	H(1)	H(2)	C—H	C—O	O—H	
0.34 ^a	-0.66 ^a	-0.15 ^a	0.14 ^a	0.18 ^a	0.110 ^b	0.144 ^b	0.097 ^b	<i>a, b</i>
0.35	-0.66	-0.15	0.14	0.18	0.111	0.141	0.097	this paper

^a Reference 25. ^b Reference 37.

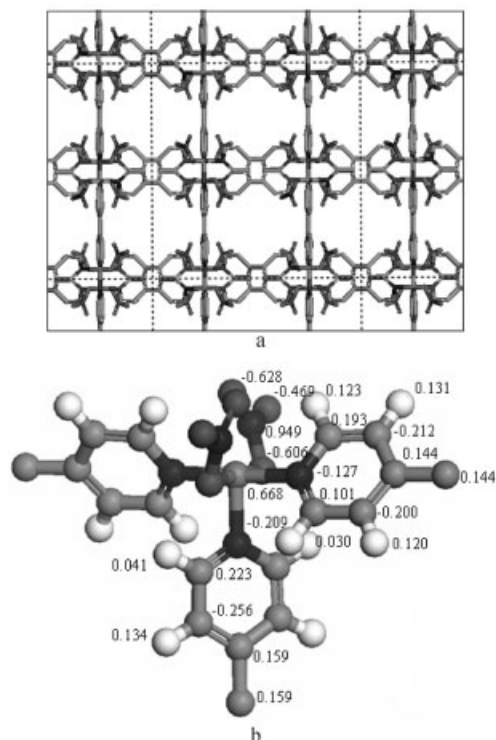


图1 (a)材料E结构模型(氢原子略);(b)骨架上原子的ChelpG电荷

白色=氢, 浅灰=碳, 灰色=镍, 深灰=氧, 黑色=氮

Figure 1 (a) Framework structure model (for clarity the H atoms are neglected); (b) Atomic charge for the framework atoms. The color of white, French gray, gray, deep gray, and black stand for H, C, Ni, O, and N respectively

此途径的扩散势垒. 在此计算中, 模拟实验条件的低吸附量下的扩散势垒(约25%吸附量), 我们采用单个甲醇分子与之对应. 先用分子动力学取得其扩散的最佳途径, 主体骨架采用刚性和柔性两种结构模型, 以期考察柔性骨架模型对扩散势垒的影响大小. 具体是使甲醇分子从一孔中按每个构型之间大约0.02 nm的距离步长通过分子动力学模拟所得途径向相邻孔移动, 并计算各个位置下的最优能量值并绘制能量曲线, 此曲线即反映了甲醇分子在不同位置时与主体骨架材料相互作用时的情况.

2 结果和讨论

2.1 吸附能与几何构型

材料的原子电荷如图1b所示, 在UFF力场优化后材料结构的结果见表1, 其体积变化相对误差是1.60%.

甲醇与材料E的吸附能见表3, 从表中知道单个甲醇分子与材料E的吸附能在59.60~66.57 kJ·mol⁻¹之间. 与类似孔材料沸石比较^[35], 在不同计算水平上的理论预测, 甲醇的物理吸附能大致在62~103 kJ·mol⁻¹内,

与此相符, 因此, 该计算值和计算方法是可信的. 从表3中可知, 当相互作用能为正时表示此系统不稳定, 即不发生吸附, 因此对应于每个Ni₂(4,4'-bipyridine)₃(NO₃)₄单元可以吸附的甲醇分子为4个. 这和文献中的实验和按氢键位分析的结果符合^[4], 在Ni₂组成的金属中心形成的孔中, 由于孔的大小和原子空间位置的限制, 影响醇中羟基与金属Ni配位的硝基团形成氢键的数目, 结果只有半数与醇中的羟基形成氢键. 据此, 如果所有的氢键位都能形成氢键, 那么将是每Ni金属配位中心吸附两个甲醇分子, 即每Ni₂(4,4'-bipyridine)₃(NO₃)₄单元可以吸附4个甲醇分子.

表3 甲醇与材料E的相互作用能 E_{binding} (kJ·mol⁻¹)

Table 3 The interaction energies between methanol and framework, E_{binding} (kJ·mol⁻¹)

Molecular amount	Rigid	Flexible	Reference
1	-59.60	-66.57	62~103 ^a
2	-116.44	-121.52	
3	-135.35	-174.22	
4	-162.08	-227.28	
5	46.36	39.92	

^a Reference 35.

氢键的定义通常是基于能量值或者是几何构型的原则, 在此中甲醇分子与材料E之间形成的氢键定义比水中氢键定义范围大^[36]. 参考文献[37]中甲醇在沸石中氢键定义, 本文采用: 羟基中的氢原子与硝基中的氧原子距离 $R_{\text{OH}} < 0.30$ nm; 氧原子之间的距离 $R_{\text{OO}} < 0.38$ nm; O—H...O的角度 $\varphi > 90^\circ$. 在Ni₂中心原子吸附两个甲醇分子形成稳定构型见图2.

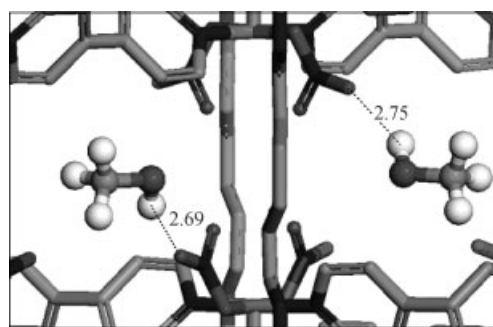


图2 Ni₂中心原子吸附两个甲醇分子时的平衡构型

虚线表示氢键, 各原子颜色含义同图1所述

Figure 2 The equilibrium configuration for two methanol molecules adsorbed near the Ni₂-center structure

Dashed lines represent hydrogen bonds. The colors are the same as those used in Figure 1

从表4中可以看出, 结构变形比较明显的是发生在吸附第三个甲醇分子的时候, 印证了文献中材料E在吸附第三个甲醇分子时, 结构发生变形以容纳超过两个的

甲醇分子, 同时出现吸附等温线的梯级现象^[14]. 其原因是甲醇与材料间及甲醇之间的相互作用, 导致该柔性材料结构变形, 从而吸附的分子增多.

表 4 每个 Ni₂ 中心原子形成的孔中吸附不同量甲醇分子的晶胞参数变化

Table 4 The changes of unit cell parameter with methanol loading

Amount sorbed	a/nm	b/nm	c/nm	a/(°)	b/(°)	γ/(°)
0	1.226	1.774	1.841	90.0	90.0	90.0
1	1.232	1.773	1.842	90.0	90.0	90.0
2	1.231	1.73	1.872	90.0	90.0	90.0
3	1.235	1.771	1.905	89.5	90.5	90.0
4	1.238	1.771	1.924	88.4	90.6	90.0

元胞参数的变化中, *a*, *c* 增加得快, *b* 减少得慢, 符合实验所测, 再次表明每两个 Ni 金属中心配位的硝基与客体分子中的羟基形成 2 个氢键是最优结构, 超过两个则主体结构发生更为明显的变形, 为新吸附的分子提供空间. 甲醇的吸附等温线出现梯级现象是在吸附 2 个分子以后即为 3 个(约 70% 孔容)时此时主体的结构变形明显, 说明结构变形导致的孔和通道的尺寸的增大, 是吸附等温线发生梯级现象的重要原因.

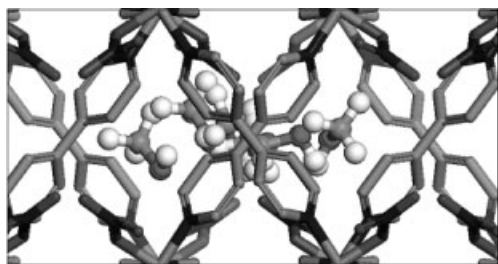


图 3 甲醇分子通过相邻孔轨迹示意图

Figure 3 Schematic representation of the trajectory of methanol molecule from one cage to adjacent cage

2.2 扩散势垒

沿一定扩散途径扩散的分子势能图计算结果如图 4 所示. 分别表示甲醇在刚性和柔性模型下, 分子沿一定扩散途径的势能变化. 理论上势能曲线应该是对称变化, 出现不对称变化的原因是分子的初始构型即使在相同位置, 优化后也有微小差别, 但是符合势能先增大后减少的规律. 在每次计算都是使扩散分子按照两相邻孔的途径逐渐而得, 当分子在两孔之间的连接处的过道位置时可以得到最大的能量, 而在孔中能量最小, 通过求其最大最小能量差值即得扩散势垒. 甲醇分子的扩散势垒值见表 5.

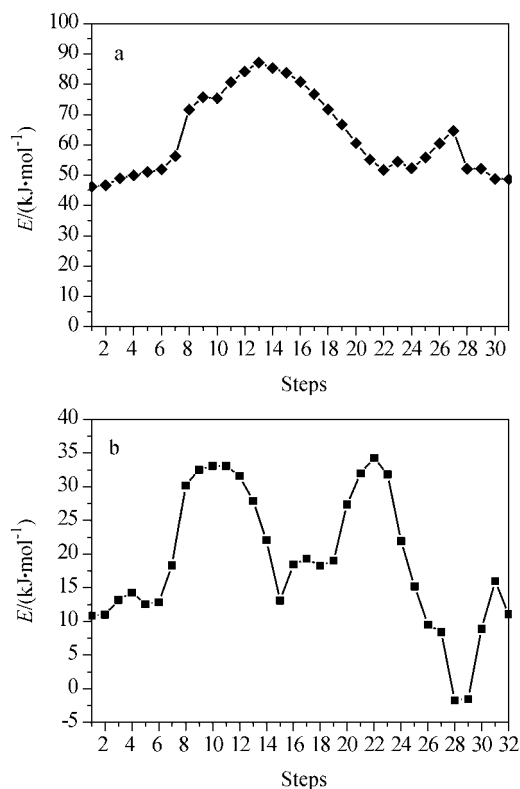


图 4 甲醇分子通过相邻孔之间的势能图
(a)刚性骨架, (b)柔性骨架

Figure 4 Potential energy changes with methanol molecule passage through rigid (a) and flexible (b) framework

表 5 甲醇在两相邻孔之间的扩散势垒(kJ·mol⁻¹)

Table 5 Diffusion barrier calculated for the passage of CH₃OH through two adjacent cages (kJ·mol⁻¹)

Rigid			Flexible		
<i>E</i> (max)	<i>E</i> (min)	Barrier	<i>E</i> (max)	<i>E</i> (min)	Barrier
87.11	48.66	38.45	34.23	-1.72	35.94

表 5 列出了甲醇分子通过过道进入邻孔时的扩散势垒, 发现采用刚性骨架和柔性骨架有一定的差别(分别是 38.45 和 35.94 kJ·mol⁻¹), 与实验所测定的甲醇分子的扩散势垒(33 kJ·mol⁻¹)^[14]相符. 而计算中采用柔性骨架所得的扩散势垒要比刚性骨架低, 说明柔性材料中分子的扩散较容易. 另一方面采用柔性骨架的计算值更接近实验值, 说明在理论模型计算中采用柔性可变形结构模型更符合材料在实际中表现出的性质.

计算中采用刚性和柔性结构的模型, 得到的势垒差别在沸石中已有报道^[38]. 通道、孔的变形与吸附分子的大小、极性等有关, 特别是当分子尺寸跟通道尺寸差别不大时, 更应考虑柔性骨架结构模型. 柔性、刚性骨架模型对扩散势垒的影响, 将会导致模拟计算分子在材料中的扩散性质误差, 因此当扩散分子的尺寸跟材料中的通道孔尺寸在同一数量级, 而材料本身刚性不明显时, 模拟计算分子的扩散、吸附应当采用柔性骨架模型.

3 结论

通过分子力学和分子动力学相结合的方法, 计算了甲醇分子在材料 E 中的吸附能、扩散势垒, 发现每个 Ni₂(4,4'-bipyridine)₃(NO₃)₄ 结构单元的饱和吸附量是 4 个甲醇分子, 稳定吸附分子个数是 2 个甲醇分子, 吸附多于 2 个甲醇分子时材料结构发生明显变形, 从而导致甲醇在此吸附量时出现等温线的梯级现象。

柔性金属有机骨架材料的变形性质非常重要, 影响分子在其中的扩散和吸附性质。柔性模型下的结合能比刚性模型情况下的结合能要大, 而扩散势垒值要小, 并且更符合实验值, 说明在模拟计算此类材料中采用柔性骨架模型更合理。

References

- Mitsuru, K.; Tomomichi, Y.; Kenji, S.; Hiroyuki, M.; Susumu, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725.
- Kumar, B.; Makoto, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392.
- Ryo, K.; Kenji, S.; George, A.; Susumu, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 428.
- Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- Zhao, X.; Xiao, B.; Ashleigh, J.; Thomas, K. M.; Darren, B.; Matthew, J. R. *Science* **2004**, *306*, 1012.
- Hyunghil, C.; Danil, N. D.; Hyunuk, K.; Kimoon, K. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521.
- Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, *300*, 1127.
- Choi, H. J.; Suh, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15844.
- Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. *Nature* **2000**, *404*, 982.
- Danil, N. D.; Hyunghil, C.; Kimoon, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5033.
- Lee, S. J.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4554.
- Cameron, J. K.; Matthew, J. R. *Chem. Commun.* **1999**, 375.
- Ashleigh, J. F.; Edmund, J. C.; Timothy, J. P.; Matthew, J. R.; Cameron, J. K.; Thomas, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10001.
- Edmund, J. C.; John, B. C.; Matthew, J. R.; Cameron, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9574.
- Ashleigh, J. F.; Edmund, J. C.; Darren, B.; Matthew, J. R.; Thomas, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9750.
- Bradshaw, D.; Claridge, J. B.; Cussen, E. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 273.
- Ashleigh, J. F.; Mark, K. T.; Matthew, J. R. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2491.
- Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwel, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- Kawakami, T.; Takamizawa, S.; Kitagawa, Y.; Maruta, T.; Mori, W.; Yamaguchi, K. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1197.
- Vishnyakov, A.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V.; Bulow, M.; Wang, Q. M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 713.
- Anastasios, I. S.; David, S. S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15760.
- Giovanni, G.; Anastasios, I. S.; Johnson, J. K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13094.
- Skoulidas, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1356.
- Anthony, K. R.; William, A. G., III. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3358.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T. Jr.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- Accelrys *Materials Studio*, Version 3.1.0.0, Accelrys Software Inc., San Diego, **2004**.
- Chirlian, L. E.; Francl, M. M. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 894.
- Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.
- Sagara, T.; Klassen, J.; Ganz, E. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12543.
- Lee, W.; Ben, S.; Richard, C.; Catlow, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5354.
- Ramesh, C. D.; Rajappan, V. *J. Catal.* **1998**, *174*, 88.
- Jerzy, S.; Bartłomiej, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83*, 85.
- Timothy, R. F.; William, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3249.
- Vmihaleva, V.; Van Santen, R. A.; Jansen, A. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6874.
- Padro, J. A.; Saiz, L.; Guardia, E. *J. Mol. Struct.* **1997**, *416*, 243.
- Rajiv, S.; Payne, M. C.; Lee, M. H.; Julian, D. G. *Science* **1996**, *271*, 1395.
- Annemidke, W. C.; Stefan, T. B.; Naseem, R.; Thomas, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5088.