利用 FraGen 程序预测沸石分子筛的骨架结构

卢君然 李 乙* 于吉红 陆 莹

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: 沸石分子筛是一类广泛应用于各种化工领域的微孔材料. 利用计算机方法搭建理论上合理的沸石骨架模型, 即沸石分子筛的结构预测, 不仅可以用来对已合成的沸石材料进行结构解析, 而且可以用来设计尚未合成的具有新颖结构的沸石材料, 为未来实现沸石分子筛的定向合成提供靶向结构. 目前, 沸石材料的结构预测面临着许多亟待解决的难题, 其中最突出的问题是现有的结构预测方法产生合理结构的效率仍然非常低. 针对这一问题, 我们课题组开发了一套专门用于预测无机晶体结构的计算机程序——FraGen. FraGen 程序可以在指定的晶胞内产生原子, 并根据平行回火的 Monte Carlo 原理调整晶胞内原子的位置, 以产生合理的晶体结构. 在本文中, 我们首次利用 FraGen 程序, 以已知的 AET 沸石结构为模板, 通过单独控制每个原子的 Wyckoff 点对称性, 预测出一系列新颖的沸石结构. 对比已有的结构预测方法, 我们的新方法在相同的条件下能够预测出更多化学上合理的沸石结构.

关键词: 沸石分子筛; 结构预测; Wyckoff 点对称性; LID 规则; 计算机模拟; FraGen

中图分类号: O641

Predicting Hypothetical Zeolite Frameworks Using Program FraGen

LU Jun-Ran LI Yi* YU Ji-Hong LU Ying

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China)

Abstract: Zeolites are microporous materials that have been widely used in various chemical industries. Zeolite structure prediction involves building feasible zeolite frameworks on computers, and can be used as a tool to determine the structures of synthesized zeolites and to identify promising synthetic candidates for future rational synthesis. Although many approaches for zeolite structure prediction have been developed, none of them has proved to be efficient at generating chemically feasible structures. To solve this problem, we developed the computer program FraGen to predict inorganic crystal structures. FraGen is capable of generating atoms in a given unit cell, adjusting the locations of atoms through the parallel tempering Monte Carlo method, and producing chemically feasible crystal structures. In this work, starting from the structure of zeolite AET, we use FraGen to predict a series of novel zeolite structures by controlling the Wyckoff site symmetry of each atom specifically. Compared with previous prediction methods, FraGen can generate more structures that are chemically feasible.

Key Words: Zeolite; Structure prediction; Wyckoff site symmetry; LID criteria; Computer simulation; FraGen

Received: March 29, 2013; Revised: May 27, 2013; Published on Web: May 27, 2013.

*Corresponding author. Email: yili@jlu.edu.cn; Tel: +86-431-85168609.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21001049, 21273098).

国家自然科学基金(21001049, 21273098)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

沸石分子筛是一类具有广泛工业应用的微孔晶体材料. 这类材料最突出的结构特征是其内部含有大量分布规则且尺寸小于 2 nm 的孔道. 沸石分子筛材料从其被发现开始就一直被广泛应用于工业生产的各个领域, 如作为石油裂解的催化剂及催化剂载体, 作为各种气体的干燥、脱硫、吸附分离材料等. 典型的沸石分子筛骨架是由四配位的 Si、Al、P 等原子(T 原子)通过 O 原子连接而成的. 截止到目前, 被国际分子筛协会收录的沸石分子筛骨架类型已经达到了 206 种. 然而, 现有的沸石分子筛结构类型还远远不能满足日益增长的工业需求, 为此工业界与学术界长期投入了大量的人力与物力研发具有新颖结构的沸石分子筛材料. 分子工程学研究是材料科学领域近年来发展较快的一个分支. 与传统的化学合成思路不同的是, 分子工程学研究更重视以功能为导向的定向合成思想, 即从实际功能需求出发, 设计或预测出具有所需功能的结构, 并最终将预测出的结构定向合成出来. 在分子工程学思想的指导下, 通过计算机方法预测理论上合理, 有应用前景, 但尚未被发现或合成的新颖分子筛结构正越来越多地吸引着人们的注意.^{1,2}

沸石分子筛的结构预测始于 20 世纪 60 年代末. 随着近年来计算机技术的不断革新, 分子筛材料的结构预测研究得到了极大的发展.^{3,4} 例如: Deem 等^{5,6}利用 ZEFSA 程序, 成功地预测出一系列沸石分子筛骨架结构; Treacy 等^{7,8}采用对称性限制键连搜索法(SCIBS)枚举出大量分子筛结构; 我们研究小组⁹⁻¹²在国际上率先提出了“原子禁区”的概念, 利用计算机模拟方法预测出一系列具有特定孔道的沸石分子筛结构. 迄今为止, 已有数百万种尚未被合成的沸石分子筛结构被预测出来.¹³⁻¹⁸ 然而, 最近的一些研究结果表明, 在如此庞大数量的预测结构中, 化学上合理的、将来真正有可能被实现的结构其实是非常少的.^{19,20} 这个问题产生的主要原因是, 现有的结构预测方法在搜索构象空间时无法精确控制每个原子的 Wyckoff 点对称性, 结果大大降低了结构预测的实际效率. 针对这一问题, 在本文中, 我们探索通过控制原子的 Wyckoff 点对称性以提高结构预测效率的新途径. 具体地说, 我们以已知的 AET 分子筛结构为模板, 固定其原有的晶胞参数及各原子的 Wyckoff 点对称性, 同时重新调整 AET 结构中各个原子的位置, 使其相互之间形成合

理的化学键连, 并最终产生出一系列不同于 AET 分子筛的新颖沸石结构.

2 方法

2.1 结构预测

我们采用在前期工作中开发的 FraGen 程序²¹进行初始的结构预测. FraGen 程序是一套专门用于解析无机晶体结构的计算机程序, 在本文中我们将首次利用这个程序预测未知的分子筛晶体结构. FraGen 程序采用的是平行回火方法的 Monte Carlo 算法, 可以根据用户指定的条件产生原子并调整原子的位置, 最终形成合理的晶体结构. 与目前国际上流行的几种结构预测方法相比, FraGen 程序允许用户控制每个原子的 Wyckoff 点对称性, 可以把原子限定在某个平面内或沿某条轴线移动, 甚至可以把原子固定在特定的点上, 如对称中心等位置. 在没有用户特定指令的情况下, FraGen 可以自动为每个原子分配 Wyckoff 点对称性, 也可以枚举特定条件下所有可能的 Wyckoff 点对称性的组合. 从理论上说, 通过单独控制每个原子的 Wyckoff 点对称性, FraGen 程序扫描构象空间的效率要远远高于其它主流的结构预测程序.

在这里我们以 AET 分子筛为例说明我们的结构预测过程. AET 分子筛具有沿[001]方向的一维十四元环孔道, 结构中包含被国际分子筛协会命名为 afi、bog、dnc 和 nsc 的组成单元(图 1).²² 根据 AET 的晶体学参数, 我们设定的结构预测的条件为: 空间群 *Cmcm*, 晶胞参数 $a=3.28$ nm, $b=1.44$ nm, $c=0.84$ nm, 独立 T 原子数量为 5, 其相应的 Wyckoff 点对称性符号分别为 *h*、*h*、*h*、*h* 和 *f* (*h* 代表 *Cmcm* 空间群中的普通 Wyckoff 位置, 其多重度是 16; *f* 代表垂直于

图 1 AET 沸石分子筛的骨架结构及组成单元

Fig.1 Framework and the building units of zeolite AET

Oxygen atoms are omitted for clarity.

[100]方向的一组镜面, 位置分别在 $x=0$ 和 $x=0.5$ 处, 其多重度为 8).²³

我们利用 FraGen 程序在上述晶胞内随机产生 5 个独立 T 原子, 其中 4 个属于 h 位置, 1 个属于 f 位置. FraGen 程序自动产生晶胞内的其它等价 T 原子. 此时所形成的随机结构显然不是一个合理的分子筛结构. 我们定义所产生的结构与合理的分子筛结构之间的差距(无量纲)为:

$$E_{\text{total}} = w_1 \sum (n_c - 4)^2 + w_2 \sum (d_{1-2} - 0.31)^2 + w_3 \sum (d_{1-3} - 0.50)^2 \quad (1)$$

其中, n_c 为每个 T 原子的配位数, 理想分子筛骨架的 $n_c=4$; d_{1-2} 为两个最近邻 T 原子间的距离, 理想分子筛骨架中的 $d_{1-2}=0.31$ nm; d_{1-3} 为两个与同一 T 原子相连的 T 原子间的距离, 理想分子筛骨架的 $d_{1-3}=0.50$ nm; w_1 、 w_2 和 w_3 分别为这三项的权重. 从 E_{total} 的定义中可以看出: E_{total} 恒大于 0, 且 E_{total} 越小, 所得到的原子排布越接近于理想的分子筛结构. 这样, 预测合理的分子筛结构这一问题就转化为在指定条件下寻找具有最低 E_{total} 的 T 原子排布.

FraGen 程序采用平行回火的 Monte Carlo 方法优化结构中的原子排布以降低体系的 E_{total} .²¹ 我们设定 FraGen 在 5 个平行温度中寻找合理的沸石结构. 为保证各平行温度之间的结构可以有效地交换, 调节平行温度之间的温度差, 使相邻温度之间的结构交换率保持在 20% 左右. 同时我们调节在每个平行温度中 T 原子的最大位移, 以保持每个温度下 Monte Carlo 移动的平均接受率在 50% 左右. 我们设定在每个平行温度中进行 2000 次 Monte Carlo 尝试, 之后重新分配各个 T 原子的初始位置, 开始新的循环. FraGen 程序在每次循环终止时自动保存该次循环中所得到的具有最低 E_{total} 的 T 原子排布. 经过 1000 轮循环, 我们得到了 1000 个初始结构. 最后, 通过计算并比较所得结构的配位序,²⁴ 剔除结果中的重复结构.

2.2 结构优化

FraGen 产生的预测结构需要做进一步的优化. 我们选取结果中具有较低 E_{total} 的结构, 在每个结构中的相邻 T 原子之间添加桥氧原子. 然后利用 GULP 程序²⁵ 对添加了桥氧原子的预测结构做更为精细的分子力学优化. 优化采用的是 Lewis 和 Catlow²⁶ 提出的关于 SiO_2 材料的势能函数, 所有结构的晶胞参数和原子坐标均在无对称性限制的条件下完成优化. 同时还计算了每个结构的骨架密度 (FD) 和以石英结构为基准的相对骨架能量 (ΔE). 为

确保优化后的结构中不含有虚频, 对最终的优化结构进行了频率计算.

2.3 预测结构合理性的检验

最近, 我们通过总结和计算, 发现所有已知分子筛结构中的局域原子间距 (LID) 都遵循着一系列规律:¹⁹

(a) O—O 原子间距 (D_{OO}) 的平均值 ($\langle D_{\text{OO}} \rangle$) 与 T—O 原子间距 (D_{TO}) 的平均值 ($\langle D_{\text{TO}} \rangle$) 具有高度的正线性相关性, 其线性方程为 $\langle D_{\text{OO}} \rangle = 1.6284 \langle D_{\text{TO}} \rangle + 0.00071$, 相关系数为 0.9998. 已知结构偏离此线性关系的最大偏差 ($\varepsilon_{\langle \text{OO} \rangle}$) 不超过 0.00009 nm;

(b) T—T 原子间距 (D_{TT}) 的平均值 ($\langle D_{\text{TT}} \rangle$) 与 T—O 原子间距的平均值具有高度的负线性相关性, 其线性方程为 $\langle D_{\text{TT}} \rangle = -4.8929 \langle D_{\text{TO}} \rangle + 1.09128$, 相关系数为 -0.9981. 已知结构偏离此线性关系的最大偏差 ($\varepsilon_{\langle \text{TT} \rangle}$) 不超过 0.00046 nm;

(c) 已知结构中 D_{TO} 、 D_{OO} 、 D_{TT} 三者对应的标准偏差 σ_{TO} 、 σ_{OO} 、 σ_{TT} 分别不超过 0.00196、0.00588 和 0.00889 nm;

(d) 已知结构中 D_{TO} 、 D_{OO} 、 D_{TT} 三者的极差 R_{TO} 、 R_{OO} 、 R_{TT} 分别不超过 0.00634、0.02746 和 0.03332 nm.

相比于其它不完善的结构检验方法, 我们所提出的 LID 检验法是国际上第一个也是目前唯一一个对所有已知沸石结构均适用的检验方法, 同时对化学上不合理的结构又具有极高的灵敏度.¹⁹ 通过计算预测结构中的 LID, 我们可以根据上述规律判断所得到的预测结构是否在化学上是真正合理的. 本文中的 LID 计算是采用 FraGen 程序的单点计算功能完成的.

3 结果与讨论

3.1 结构预测与结构优化

利用 FraGen 程序在 1000 轮循环中产生了 1000 个预测分子筛结构, 在普通的桌面 PC 上仅耗时约 2.5 min. 通过对比预测结构的配位序, 我们发现这 1000 个结构中有 343 个结构是拓扑上完全不同的独立结构. 在这 343 个独立结构中, 选择具有较低 E_{total} 的结构做更精确的分子力学优化. 最终得到了 68 个具有较低骨架能量且没有产生虚频的预测结构.

3.2 预测结构合理性的检验

为了检验结构预测的合理性, 采用 FraGen 程序计算了 68 个预测结构的 LID. 图 2 显示的是 68 个预测结构中三种 LID 平均值之间的相互关系. 对比已

图2 68种预测沸石结构的(A) $\langle D_{oo} \rangle$ 与 $\langle D_{to} \rangle$ 关系图及(B) $\langle D_{tt} \rangle$ 与 $\langle D_{to} \rangle$ 关系图

Fig.2 Plots of (A) $\langle D_{oo} \rangle$ versus $\langle D_{to} \rangle$ and (B) $\langle D_{tt} \rangle$ versus $\langle D_{to} \rangle$ in 68 hypothetical zeolite structures

The regression lines derived from known structures are also shown.
 $\langle D_{to} \rangle$: average distance of T—O atoms, $\langle D_{oo} \rangle$: average distance of O—O atoms, $\langle D_{tt} \rangle$: average distance of T—T atoms

知结构的LID规律,我们发现在这68个预测结构中有47个结构满足2.3节中的LID规律(a)(图2A),67个结构满足规律(b)(图2B),33个结构满足规律(c),43个结构满足规律(d)。综合这些判据,同时满足所有LID规律的预测结构共有31个。这些结构的相对骨架能量介于 $11.48\text{--}25.58\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,骨架密度介于 $16.82\text{--}21.10\text{ T}\cdot\text{nm}^{-3}$ (T为骨架中四面体配位的原子)之间。这31个结构的具体计算数据列在表S1中(Supporting Information)。需要说明的是,这31个结构中的H63-3就是我们一开始用做结构模板的AET结构。除AET以外,我们认为剩余的30个预测结构也是同样合理并有可能被合成出的。例如,预测结构H63-8具有与AET结构类似的沿[001]方向上的一维十四元环孔道,它除了包含有AET结构中的所有组成单元外,²⁷还具有一种独特的 $[4^16^38^1]$ 笼结构(图3)。

3.3 本方法的优势

目前国际上有两种最流行的方法用来预测沸石分子筛的骨架结构,分别是由Falcioni和Deem⁶开发的ZEFS程序以及Treacy等⁷开发的对称性限制键连搜索法(SCIBS)。这两种方法已经预测出几百万种分子筛结构,分别收录在专门的数据库中。^{13,28}为了与我们的方法进行对比,我们分别在Deem和

图3 预测结构H63-8的骨架及组成单元

Fig.3 Framework and the building units of hypothetical structure H63-8

Oxygen atoms are omitted for clarity.

Treacy的数据库中搜索相同条件下预测出的结构(空间群为 $Cmcm$,独立原子数为5,总原子数为72, $2.98\text{ nm}<a<3.58\text{ nm}$, $1.14\text{ nm}<b<1.74\text{ nm}$, $0.54\text{ nm}<c<1.14\text{ nm}$),最终找到了21个独立结构。然而经过LID规律判断,我们发现其中真正在化学上合理的预测结构仅有5个,且不包含已被合成的AET结构。作为对比,我们利用FraGen程序在完全相同的条件下预测出包括已合成的AET结构在内的31个合理的结构,这说明控制T原子的Wyckoff点对称性确实可以大大提高计算机搜索构象空间的效率,同时也表明本文中所提出的结构预测方法在预测效率上远远高于现有的其它方法。

4 结论

本文采用FraGen程序,以已知的AET分子筛结构为模板,通过控制每个T原子的Wyckoff点对称性,成功预测出31种合理的沸石分子筛结构。对比主流的结构预测方法,FraGen程序在搜索构象空间方面具有更高的效率。需要强调的是,FraGen程序产生本文中提及的所有结构仅耗时不到2.5 min。如果延长FraGen运算的时间,如增加Monte Carlo尝试次数或增加FraGen循环次数等,将会得到更多合理的结构。本文的主要目的是展示FraGen程序在沸石分子筛结构预测方面的巨大优势。从原理上说,FraGen程序同样适用于其它无机晶体材料的结构预测。在下一步的工作中,我们将尝试FraGen程序在其它材料领域的应用。

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Xu, R. R.; Pang, W. Q.; Yu, J. H.; Huo, Q. S.; Chen, J. S. *Molecular Sieve and Porous Materials Chemistry*, 1st ed.; Science Press: Beijing, 2004; pp 13–22. [徐如人, 庞文琴, 于吉红, 霍启生, 陈接胜. 分子筛与多孔材料化学. 第一版. 北京: 科学出版社, 2004: 13–22.]
- (2) Xu, R.; Pang, W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, 1st ed.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2007; pp 1–18.
- (3) Mellot-Draznieks, C.; Girard, S.; Férey, G.; Schön, J. C.; Cancarevic, Z.; Jansen, M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4102. doi: 10.1002/1521-3765(20020916)8:18<4102::AID-CHEM4102>3.0.CO;2-3
- (4) Woodley, S. M.; Catlow, C. R. A.; Battle, P. D.; Gale, J. D. *Chem. Commun.* **2004**, 22. doi: 1039/B312526B
- (5) Deem, M. W.; Newsam, J. M. *Nature* **1989**, *342*, 260. doi: 10.1038/342260a0
- (6) Falcioni, M.; Deem, M. W. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1754. doi: 10.1063/1.477812
- (7) Treacy, M. M. J.; Randall, K. H.; Rao, S.; Perry, J. A.; Chadi, D. *J. Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 768. doi: 10.1524/zkri.1997.212.11.768
- (8) Treacy, M. M. J.; Rivin, I.; Balkovsky, E.; Randall, K. H.; Foster, M. D. *Microporous Mesoporous Mat.* **2004**, *74*, 121. doi: 10.1016/j.micromeso.2004.06.013
- (9) Li, Y.; Yu, J.; Liu, D.; Yan, W.; Xu, R.; Xu, Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2780. doi: 10.1021/cm0213826
- (10) Li, Y.; Yu, J.; Wang, Z.; Zhang, J.; Guo, M.; Xu, R. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4399. doi: 10.1021/cm050536p
- (11) Li, Y.; Guo, M.; Yu, J.; Li, J.; Xu, R. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154*, 308. doi: 10.1016/S0167-2991(04)80817-6
- (12) Li, Y.; Yu, J.; Xu, R.; Baerlocher, C.; McCusker, L. B. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 4401. doi: 10.1002/anie.200705175
- (13) Deem, M. W. *Deem Database*; <http://www.hypotheticalzeolites.net/DATABASE/DEEM/index.html> (accessed Mar 05, 2013).
- (14) Foster, M. D.; Treacy, M. M. J. <http://www.hypotheticalzeolites.net/NEWDATABASE/about.html> (accessed Mar 05, 2013).
- (15) Earl, D. J.; Deem, M. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5449. doi: 10.1021/ie0510728
- (16) Deem, M. W.; Pophale, R.; Cheeseman, P. A.; Earl, D. J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21353. doi: 10.1021/jp906984z
- (17) Pophale, R.; Cheeseman, P. A.; Deem, M. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 12407. doi: 10.1039/c0cp02255a
- (18) Li, Y.; Yu, J.; Xu, R. *Hypothetical Zeolite Database*. <http://mezeopor.jlu.edu.cn/hypo/> (accessed Mar 05, 2013).
- (19) Li, Y.; Yu, J.; Xu, R. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 1673. doi: 10.1002/anie.201206340
- (20) Sartbaeva, A.; Wells, S. A.; Treacy, M. M. J.; Thorpe, M. F. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 962. doi: 10.1038/nmat1784
- (21) Li, Y.; Yu, J.; Xu, R. *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 855. doi: 10.1107/S002188981201878X
- (22) Baerlocher, C.; McCusker, L. B. *Database of Zeolite Structures*; <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed Mar 05, 2013).
- (23) *International Tables for Crystallography: Space-group Symmetry*, 5th ed.; Springer: Dordrecht, 2005; Vol. A, pp 300–301.
- (24) Meier, W. M.; Moeck, H. J. *J. Solid State Chem.* **1979**, *27*, 349. doi: 10.1016/0022-4596(79)90177-4
- (25) Gale, J. D. *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 552. doi: 10.1524/zkri.220.5.552.65070
- (26) Lewis, G. V.; Catlow, C. R. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1985**, *18*, 1149. doi: 10.1088/0022-3719/18/6/010
- (27) Huo, W. F.; Li, Y.; Lu, J. R.; Yu, J. H.; Xu, R. R.; Li, J. *Acta Phys. -Chim Sin.* **2012**, *28*, 536. [霍卫峰, 李乙, 卢君然, 于吉红, 徐如人, 李晶. 物理化学学报, **2012**, *28*, 536.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201201041
- (28) Foster, M. D.; Treacy, M. M. J. *Atlas of Prospective Zeolite Structures*; <http://www.hypotheticalzeolites.net/> (accessed Mar 05, 2013).

利用 FraGen 程序预测沸石分子筛的骨架结构

卢君然 李乙^{*} 于吉红 陆莹

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

Predicting Hypothetical Zeolite Frameworks Using Program FraGen

LU Jun-Ran LI Yi^{*} YU Ji-Hong LU Ying

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China)

*Corresponding author. Email: yili@jlu.edu.cn; Tel: +86-431-85168609.

表 1 31 种预测结构的结构代码、骨架能量、骨架密度、 $\langle D_{TO} \rangle$ 、 σ_{TO} 、 R_{TO} 、 $\langle D_{OO} \rangle$ 、 σ_{OO} 、 R_{OO} 、 ε_{OO} 、 $\langle D_{TT} \rangle$ 、 σ_{TT} 、 R_{TT} 和 ε_{TT} 。

Table 1 The framework code, ΔE , FD, $\langle D_{TO} \rangle$, σ_{TO} , R_{TO} , $\langle D_{OO} \rangle$, σ_{OO} , R_{OO} , ε_{OO} , $\langle D_{TT} \rangle$, σ_{TT} , R_{TT} , and ε_{TT} in 31 hypothetical structures.

Code	ΔE / (kJ·mol ⁻¹)	FD / (T·nm ⁻³)	$\langle D_{TO} \rangle$ / nm	σ_{TO} / nm	R_{TO} / nm	$\langle D_{OO} \rangle$ / nm	σ_{OO} / nm	R_{OO} / nm	ε_{OO} / nm	$\langle D_{TT} \rangle$ / nm	σ_{TT} / nm	R_{TT} / nm	ε_{TT} / nm
H63-1	11.4843	20.9711	0.160134	0.000716	0.002605	0.261454	0.003079	0.014114	0.000017	0.307530	0.004902	0.017276	0.000233
H63-2	11.9144	21.0968	0.160195	0.000857	0.003403	0.261555	0.003107	0.015203	0.000017	0.307196	0.004347	0.017966	0.000265
H63-3	12.9313	18.2558	0.160258	0.000990	0.004957	0.261667	0.002934	0.019171	0.000007	0.306996	0.005954	0.025316	0.000159
H63-4	13.3979	20.5117	0.160326	0.000997	0.004952	0.261762	0.003316	0.014934	0.000022	0.306598	0.004145	0.014991	0.000224
H63-5	13.7528	21.3319	0.160453	0.000995	0.003345	0.261979	0.003023	0.014187	0.000013	0.305943	0.006230	0.019836	0.000255
H63-6	14.6215	17.8518	0.160422	0.000902	0.004308	0.261934	0.002852	0.019128	0.000007	0.306253	0.006071	0.022232	0.000097
H63-7	14.8282	20.2088	0.160272	0.001118	0.004490	0.261682	0.003903	0.017251	0.000014	0.306888	0.005012	0.017206	0.000200
H63-8	15.7133	20.6948	0.160188	0.001050	0.005215	0.261524	0.004206	0.018986	0.000036	0.307404	0.006721	0.025647	0.000094
H63-9	15.7934	20.4357	0.160227	0.001019	0.004555	0.261588	0.004001	0.016933	0.000036	0.307238	0.006714	0.027938	0.000065
H63-10	16.4647	20.7018	0.160369	0.001240	0.005232	0.261828	0.003895	0.015293	0.000027	0.306448	0.006432	0.025436	0.000161
H63-11	16.9620	19.7240	0.160342	0.000976	0.004240	0.261790	0.003658	0.016557	0.000021	0.306769	0.006557	0.024607	0.000026
H63-12	16.9858	18.7342	0.160476	0.001377	0.005013	0.262040	0.002034	0.007787	0.000010	0.305844	0.005553	0.021038	0.000242
H63-13	17.2069	19.7163	0.160763	0.001011	0.004695	0.262486	0.003062	0.013489	0.000010	0.304468	0.005067	0.020294	0.000216
H63-14	17.6281	18.5536	0.160486	0.001360	0.004942	0.262048	0.002663	0.010165	0.000003	0.305834	0.005935	0.022098	0.000206
H63-15	17.8643	17.4140	0.160520	0.000991	0.004367	0.262085	0.003582	0.021746	0.000016	0.305862	0.005979	0.022077	0.000009
H63-16	17.9658	17.4591	0.160425	0.001285	0.005947	0.261894	0.004198	0.020864	0.000051	0.306303	0.007313	0.026089	0.000035
H63-17	18.0201	16.9942	0.160385	0.001135	0.004586	0.261854	0.003656	0.017344	0.000027	0.306646	0.007498	0.025154	0.000113
H63-18	18.3608	20.8287	0.160705	0.001293	0.005833	0.262379	0.003826	0.013594	0.000022	0.304704	0.007375	0.023238	0.000264
H63-19	18.6060	20.0429	0.160533	0.001201	0.005004	0.262086	0.004559	0.020128	0.000035	0.305747	0.005577	0.026443	0.000062
H63-20	19.0549	19.9663	0.160551	0.001016	0.004299	0.262100	0.004620	0.017817	0.000052	0.305755	0.007434	0.026380	0.000037
H63-21	19.4483	17.9640	0.160318	0.001619	0.005433	0.261771	0.002817	0.010109	0.000001	0.306807	0.006743	0.022964	0.000053
H63-22	19.5591	16.8169	0.160499	0.001254	0.004798	0.262023	0.004263	0.017680	0.000043	0.306091	0.007780	0.025876	0.000115
H63-23	19.9436	17.8837	0.160456	0.001541	0.005289	0.261994	0.003113	0.009826	0.000002	0.306101	0.006553	0.024047	0.000085
H63-24	20.6999	17.9582	0.160576	0.001448	0.006200	0.262189	0.003207	0.014373	0.000004	0.305499	0.007065	0.025673	0.000097
H63-25	21.7510	19.4765	0.160706	0.001039	0.004763	0.262326	0.005393	0.022155	0.000078	0.305045	0.007169	0.027583	0.000084
H63-26	21.8538	17.4202	0.160841	0.000963	0.004311	0.262604	0.003677	0.018414	0.000020	0.304274	0.007383	0.024263	0.000026

H63-27	22.1256	19.5764	0.160782	0.000974	0.004889	0.262459	0.005100	0.020636	0.000068	0.304637	0.007879	0.027103	0.000046
H63-28	22.2184	17.3294	0.160745	0.001478	0.005446	0.262472	0.003108	0.011404	0.000005	0.304718	0.006559	0.025428	0.000052
H63-29	22.5010	18.8110	0.160375	0.001578	0.005813	0.261804	0.005167	0.022886	0.000061	0.306724	0.007963	0.028550	0.000142
H63-30	23.4199	17.7113	0.160832	0.001260	0.005317	0.262541	0.004871	0.025382	0.000068	0.304496	0.008223	0.022640	0.000151
H63-31	25.5800	17.4437	0.161012	0.001465	0.005665	0.262838	0.004974	0.026965	0.000064	0.303546	0.008005	0.025620	0.000081