

06  
**Локальная структура медных центров в цеолите Cu–морденит, образованных в процессе твердофазного синтеза**

© В.В. Прядченко, Г.Б. Сухарина, А.М. Ермакова, С.В. Базовая, Т.И. Курзина,  
В.А. Дурыманов, В.А. Толстопятенко, В.В. Срабионян, Л.А. Авакян, Л.А. Бугаев

Южный федеральный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия  
e-mail: vvpriyadchenko@sfnedu.ru, ermakova.alexandra.bk@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 января 2021 г.  
В окончательной редакции 6 февраля 2021 г.  
Принято к публикации 7 февраля 2021 г.

Изучено влияние температурных условий синтеза на структуру ближнего окружения атомов меди в цеолитах Cu–морденитах, полученных методом твердофазного ионного обмена. С помощью двух взаимодополняющих методов — спектроскопии рентгеновского поглощения и теории функционала плотности — определены модели локальной атомной структуры активных центров меди в цеолите Cu–морденит при температурах 300 и 400°C. Установлено, что при 300°C среди ближайших соседей атома меди нет других атомов меди (одноцентровая модель), тогда как при 400°C структура центра содержит не менее двух атомов меди, формирующих мостиковые структуры типа Cu–O–Cu. Определены структурные параметры Cu–O-связей.

**Ключевые слова:** цеолиты, мордениты, спектроскопия рентгеновского поглощения, метод DFT.

DOI: 10.21883/JTF.2021.07.50954.166-20

## Введение

Медьсодержащие цеолиты типа Cu–морденит (Cu–MOR) с медными центрами, полученные методом твердофазного ионного обмена, отличаются высокой каталитической активностью и способствуют высокому удельному выходу метанола в процессе реакции превращения метана в метанол [1]. Одной из наиболее значимых задач, решаемых в работах, посвященных исследованиям таких катализаторов, является исследование атомного и электронного строения металл-кислородных центров, поскольку именно они определяют каталитическую активность материалов [2–7]. В работах [6,7] было выполнено исследование медных центров в цеолитах, полученных методом жидкофазного ионного обмена, было показано, что XAS-подход (XAS -X-ray absorption spectroscopy) в сочетании с DFT-моделированием (DFT-density functional theory) является чувствительным и надежным инструментом для исследования медных центров в цеолитах. В работе [1] показано, что при жидкофазном ионном обмене процесс получения однородного распределения Cu затруднителен и может приводить к заниженному выходу метанола, с другой стороны, твердофазный синтез приводит к более однородной дисперсии Cu [1,8–10] и приводит к увеличению выхода метанола. Таким образом, для создания эффективных катализаторов необходимо понимание взаимосвязи атомной структуры активных центров меди в цеолитах с условиями и способами их получения, а также изучение структурных изменений в процессе реакции. Основной задачей данного исследования является получение информации о моде-

лях локальной структуры медных центров в цеолите Cu–MOR при различных температурах в процессе твердофазного ионного обмена. По результатам предыдущих исследований установлено, что формирование медных центров происходит при температурах выше 200°C [11], поэтому особый интерес представляет температурный диапазон от 300 до 400°C. Полученная в настоящей работе информация об изменениях локальной структуры медных центров, сформированных в цеолите Cu–MOR при 300°C и 400°C, является важным вкладом в решение практической задачи поиска путей оптимизации условий синтеза катализаторов, способных обеспечить высокую эффективность каталитического процесса.

## 1. Экспериментальные методы

Спектры рентгеновского поглощения XAFS за K-краем меди в Cu–MOR (Si/Al=8.5, Cu/Al=0.30) в температурном диапазоне от комнатной температуры (RT-room temperature) до 400°C были получены в *in-situ* условиях на станции superXAS источника синхротронного излучения Института Пауля Шерера в Виллигене, Швейцария.

Синтез исследуемых образцов Cu–MOR, с предположительно однородным распределением Cu(I), был выполнен методом твердофазного ионного обмена. Процесс синтеза состоит из подготовки физической смеси цеолита и соли Cu(I) с последующей высокотемпературной обработкой в потоке газа или вакуума для облегчения реакции в газовой фазе Cu(I) с Бренстедовскими протонами. В процессе нагрева H–MOR и CuCl до высокой температуры образуются Cu(I)–MOR и HCl. Затем

HCl десорбируется и удаляется с потоком газа. Смесь H–MOR весом 200 и 12 mg CuCl измельчали в ступке в атмосфере аргона. Около 15 mg этой измельченной смеси было зафиксировано в тонкостенном кварцевом капилляре. Кварцевый капиллярный реактор нагревали в проточном сухом гелии в температурном диапазоне от комнатной температуры до 120°C. Поток газа был остановлен, и линия реактора была переключена на вакуум в течение 1 h для удаления воды, захваченной в цеолите. Затем в потоке гелия нагрев со скоростью 1°C/min до 400°C. Реакции в твердом состоянии давали протекать в течение 4 h при 400°C.

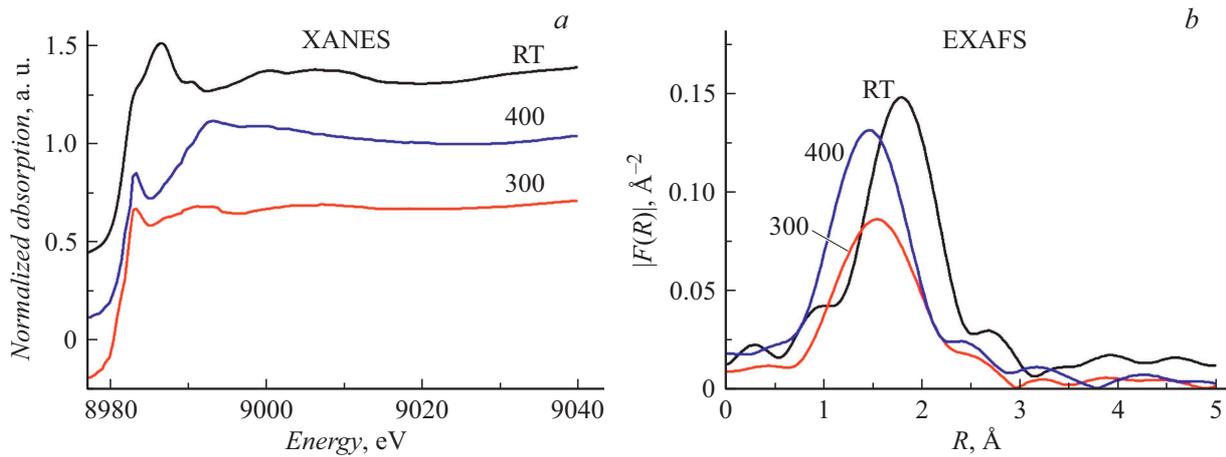
## 2. Теоретические метода и подходы

Рентгеновская спектроскопия поглощения в сочетании с методом теории функционала плотности (DFT) позволяет получать достаточно полную трехмерную картину локальной атомной структуры пористых материалов, к которым относятся цеолиты [12], кроме того, XAFS-методика является эффективным инструментом анализа структуры и для других сложных систем, содержащих как медные центры [13], так и атомы других переходных металлов [14]. В настоящей работе для цеолита Cu–MOR расчеты в рамках метода DFT выполнены с использованием обменного корреляционного потенциала PBE [15]. Волновые функции разлагались по базису плоских волн, остовные электроны учитывались в приближении ультрамягкого псевдопотенциала. Расчет проводился с помощью программного комплекса Quantum Espresso [16]. Базисный набор плоских волн был ограничен энергией обрезания, равной 400 eV. Для подавления ложного взаимодействия между ионами меди соседних ячеек, введенных для обеспечения периодических граничных условий, использовалась суперячейка  $1 \times 1 \times 3$ , так что рассматриваемая система содержала 432 атома с цеолитным каркасом размерами  $18.3 \times 20.5 \times 22.7 \text{ \AA}$ . Из-за большого размера системы рассматривались электронные состояния только для Г-точки в зоне Бриллюэна. Полученные в результате DFT-расчетов структурные данные проверялись путем использования в прямых расчетах спектров рентгеновского поглощения за К-краем меди в цеолите Cu–MOR (Cu K-XAFS), которые сопоставлялись с экспериментальными спектрами. Для обработки и анализа экспериментальных спектров Cu K-EXAFS был применен стандартный подход с использованием программного комплекса IFEFFIT [17]. На первом этапе в протяженной области спектра из нормированного коэффициента поглощения  $\mu(E)$  выделялась осциллирующая часть  $\chi(k)$ , далее осуществлялось построение теоретической модели структуры, расчет EXAFS-функции и подгонка теоретического спектра к экспериментальному спектру. Моделирование Cu K-XANES в Cu–MOR было выполнено на основе метода конечных разностей с использованием программного комплекса FDMNES [18].

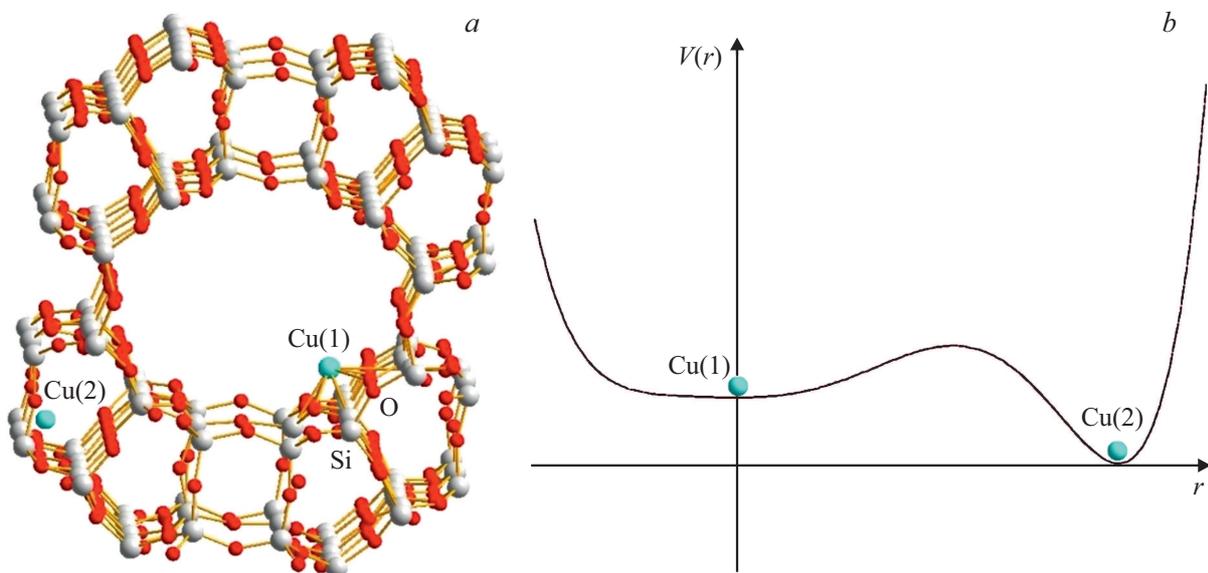
## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены окологороговые области (XANES) и модули фурье-образов  $|F(R)|$  протяженных энергетических областей (EXAFS) для экспериментальных Cu K-XAFS-спектров в цеолитах Cu–MOR при температурах: RT, 300 и 400°C. Существенные изменения спектральных особенностей в Cu K-XANES (рис. 1, a) и в  $|F(R)|$  спектров Cu K-EXAFS (рис. 1, b) по сравнению с RT показывают, что повышение температуры до 300°C, а затем и до 400°C приводит к значительным изменениям локальной атомной структуры вокруг поглощающего атома Cu при высоких температурах. Подобные изменения в спектрах и результаты фитинга, основанные на CuCl-модели для локальной структуры Cu в Cu–MOR, позволяют сделать качественный вывод, что при 300°C происходит разложение структуры CuCl и внедрение образовавшихся свободных атомов Cu в структуру цеолитного каркаса. Важная структурная информация следует из рис. 1, b, показывающего, что  $|F(R)|$  для Cu K-EXAFS в цеолите при 400°C значительно выше, чем при 300°C, тогда как следовало бы ожидать уменьшения  $|F(R)|$  с увеличением температуры в силу роста значений параметра Дебая–Валлера (DW) с температурой. Такое изменение  $|F(R)|$  при повышении температуры указывает на то, что атомы Cu при 300 и 400°C имеют различное расположение в каркасе цеолита: при температуре 300°C они расположены вблизи больших структурных колец, где количество ближайших соседей для атома Cu является наименьшим, а при 400°C атомы Cu, вероятно, располагаются вблизи малых колец (рис. 2, a), либо вблизи больших колец, но во вновь формируемых позициях, где количество ближайших соседей меди возрастает, что соответствует, например, образованию медных центров, включающих два и более атомов меди. Изменение положения атомов Cu, сопровождающееся изменением числа ближайших соседей, при различных температурах, можно объяснить, приняв во внимание, что вероятность занятия определенной атомной позиции зависит не только от глубины соответствующей потенциальной ямы, но и от ее ширины. Очевидно, что позиции вблизи больших колец, где количество ближайших соседей невелико, характеризуются широкой, но не глубокой потенциальной ямой (схематически изображенной на рис. 2, b), которая, вероятно, не может удерживать атом Cu при увеличении температуры до 400°C и, как следствие, происходит миграция в малые кольца или изменение его положения в каркасе цеолита с образованием центров с двумя, и возможно более, атомами меди в большом кольце. Атомы Cu либо удерживаются в окрестности малых колец, либо происходит формирование центров с двумя и более атомами меди у больших колец, и такие позиции характеризуются более узкими и более глубокими потенциальными ямами.

Для подтверждения возможности миграции атомов меди, приводящей к формированию медных центров,



**Рис. 1.** Сопоставление экспериментальных спектров Cu K-XANES в цеолите Cu–MOR при температурах RT, 300 и 400°C (a). Сопоставление экспериментальных  $|F(R)|$  Cu K-EXAFS спектров в цеолите Cu–MOR при температурах RT, 300 и 400°C (b).

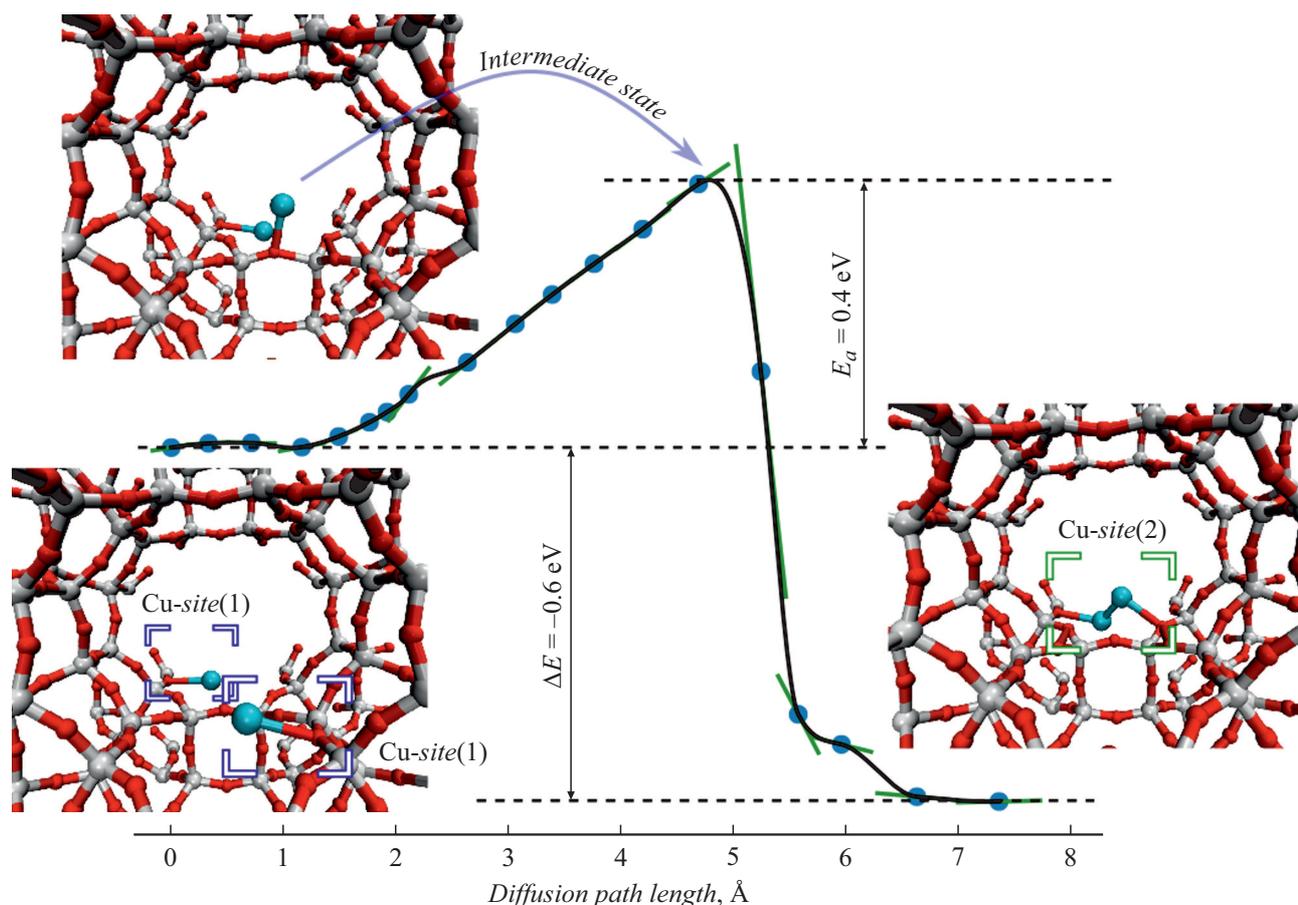


**Рис. 2.** Схематическая иллюстрация возможных позиций атомов Cu в окрестности больших и малых структурных колец (атомы Cu1 и Cu2 соответственно) в каркасе цеолита Cu–MOR (a), и изображение вида потенциала  $V(r)$ , допускающего перемещение атомов Cu из окрестности больших колец (минимум V1) в окрестность малых колец (минимум V2) (b).

состоящих из двух и более атомов меди, были оценены энергетические барьеры диффузии атомов меди методом упругой ленты (Nudged elastic band, NEB) [19–21]. Этот метод позволяет найти приближенный путь диффузии и переходное состояние в результате согласованной оптимизации координат атомов нескольких конфигураций, связанных дополнительной фиктивной упругой силой. Рис. 3 демонстрирует полученный энергетический профиль диффузии атома меди в канале цеолита и образование связанной пары атомов меди. Промежуточным состоянием с наибольшей энергией (точкой „перевала“) является конфигурация, в которой атом меди связан с одним из атомов кислорода каркаса. Высота барьера оказывается не большой и составляет  $\sim 0.4$  eV. Учет мостикового атома кислорода, соединяющего атомы ме-

ди в цепочку вида MOR–Cu–O–Cu–MOR, затруднен из-за сложности учета ненасыщенной кислородной связи Cu–O– в начальной конфигурации. Добавление в модель замещения атомов кремния на атомы алюминия приводит к существенному увеличению барьера диффузии до  $\sim 10$  eV в зависимости от конкретной конфигурации. Таким образом, процесс диффузии атомов меди в каркасе цеолита и образование пар атомов меди возможен, но может быть затруднен атомами алюминия, нерегулярно замещающими атомы кремния.

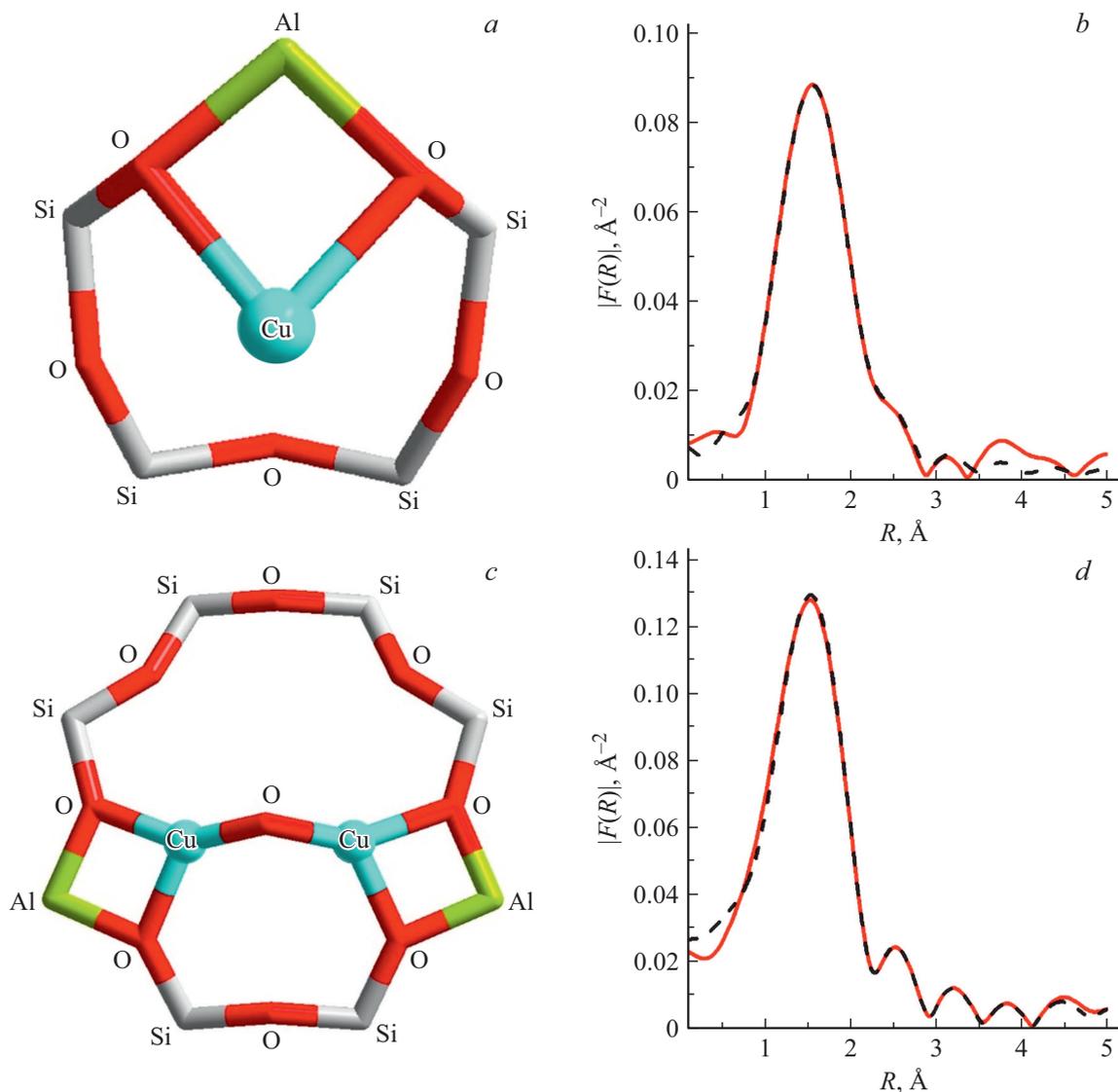
Происходящее при этом увеличение числа ближайших соседей у поглощающего атома Cu при температуре 400°C по сравнению с температурой 300°C может служить объяснением наблюдаемого изменения  $|F(R)|$ . Для получения более детальной инфор-



**Рис. 3.** Энергетический профиль диффузии атома меди, полученный методом NEB в случае, если в модели каркаса цеолита отсутствуют замещения атомами алюминия тетраэдрических позиций.

мации об атомной структуре сформированных активных центров Cu в каркасе цеолита при 300°C (образец Cu–MOR\_300) и 400°C (образец Cu–MOR\_400) был выполнен анализ Cu K-EXAFS-спектров в сочетании с DFT-моделированием структур для образцов Cu–MOR\_300 и Cu–MOR\_400. Построение стартовых моделей локальной атомной структуры медных центров для DFT-расчетов основывалось на том, что катионо-обменные свойства алюмосиликатных морденитов обусловлены изоморфным замещением атомов Si атомами Al с сохранением тетраэдрической координации последних [22]. Согласно работам [23,24], во второй координационной сфере кремния в мордените может присутствовать до трех атомов Al, которые могут занимать, согласно данным рентгеноструктурного анализа, одно из четырех возможных кристаллографически различных позиций [25]. При этом, как было показано в работе [26], в морденитах два атома Al не могут находиться в одном пятичленном кольце. Все вышесказанное использовалось в качестве стартовых условий для выбора возможных, наиболее вероятных местоположений атомов алюминия и меди в структуре морденитного каркаса при поиске моделей ближнего окружения атомов меди в образцах Cu–MOR\_300 и

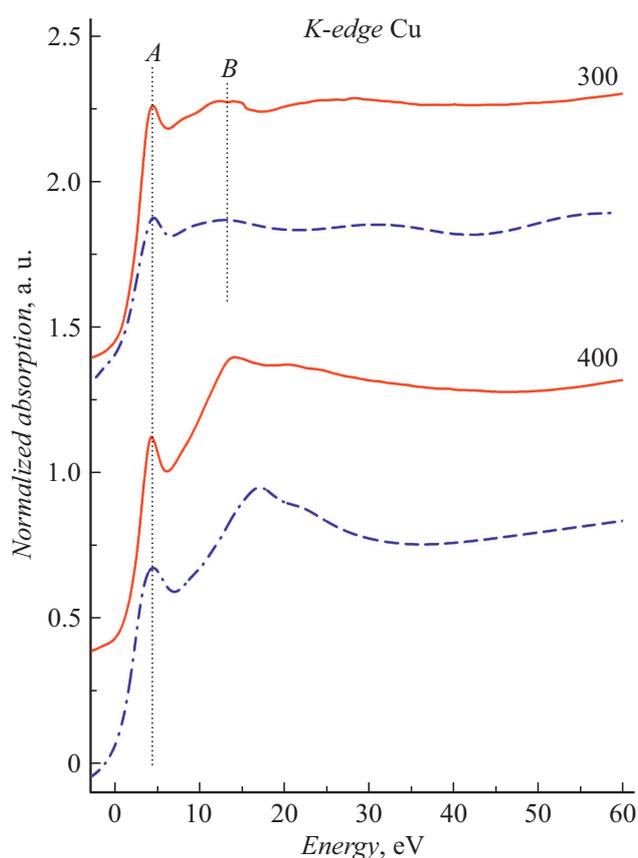
Cu–MOR\_400, который осуществлялся на основе расчетов методом DFT. Стоит отметить, что модель, полученная в процессе оптимизации структуры методом DFT, может не соответствовать модели, согласующейся с данными рентгеноструктурного анализа в случае сильного ангармонизма в тепловом движении атомов, поскольку вид эффективного парного потенциала не является симметричным относительно положения минимума, и средние межатомные расстояния с учетом влияния температуры не соответствуют межатомным расстояниям конфигурации, соответствующей минимуму энергии. Однако, как показывают наши оценки энергий, полученных при оптимизации структуры методом DFT, влияние ангармонизма при рассматриваемых температурах приводит к неопределенности  $\sim 0.01$  Å при вычислении межатомных расстояний, что находится на уровне погрешности их определения методом EXAFS [27]. Одной из основных проблем применения метода DFT к определению локальной атомной структуры материалов является неоднозначность получаемых с его помощью структур. Для хотя бы частичного снятия или уменьшения такой неоднозначности, в настоящей работе используется подход верификации получаемой из метода DFT структурной модели путем расчета на



**Рис. 4.** Модель активного центра меди в образце Cu–MOR\_300, полученная в результате расчета методом DFT (a). Сопоставление  $|F(R)|$  осциллирующей части экспериментального Cu K-EXAFS спектра образца Cu–MOR\_300 (сплошная кривая) с теоретической функцией (штриховая кривая), полученной в результате многопараметрической оптимизации Cu K-EXAFS (b). Модель медного центра в образце Cu–MOR\_400 (c). Сопоставление  $|F(R)|$  осциллирующей части экспериментального Cu K-EXAFS спектра образца Cu–MOR\_400 с теоретической функцией, полученной в результате многопараметрической оптимизации Cu K-EXAFS (d).

ее основе теоретического Cu K-XAFS-спектра и соответствующей ему функции  $F(R)$ , которая и сравнивается с функцией, полученной из экспериментального спектра. Полученная с помощью такого подхода модель структуры ближнего окружения атома меди в образце Cu–MOR\_300 схематично представлена на рис. 4, a, а модуль фурье-преобразования ( $|F(R)|$ ) осциллирующей части  $\chi(k)$  теоретического Cu K-EXAFS-спектра, рассчитанного на основе такой модели, сравнивается с соответствующей экспериментальной функцией на рис. 4, b. Представленное на рисунке сопоставление показывает, что полученная модель структуры ближнего окружения атома меди в цеолите Cu–MOR\_300 поз-

воляет хорошо воспроизвести все особенности экспериментальной функции  $|F(R)|$  в протяженной области межатомных расстояний  $R$  (до  $\sim 3.5 \text{\AA}$ ). Кроме того, полученные результаты подтверждаются также моделированием Cu K-XANES в Cu–MOR\_300 (рис. 5). Полученное согласие теоретических и экспериментальных XANES/EXAFS-данных может рассматриваться в качестве критерия справедливости полученной структурной модели. Следует отметить, что полученная модель подтверждает сделанное ранее предположение о локализации атомов меди в окрестности больших структурных колец цеолитного каркаса при  $t = 300^\circ\text{C}$ . В то же время для образца Cu–MOR\_400 расчеты DFT с



**Рис. 5.** Сопоставление экспериментальных Cu K-XANES в цеолите Cu–MOR (сплошные кривые) и теоретических (пунктирные кривые) соответствующих структурным моделям медных центров при температурах 300 и 400°C.

использованием только одного атома меди в стартовой структуре центра (второй атом меди не присутствует среди ближайших соседей поглощающего рентгеновский фотон, атома меди) приводят к моделям локальной атомной структуры, не позволяющим удовлетворительно описать особенности функции  $F(R)$  экспериментального Cu K-EXAFS-спектра. Такой результат свидетельствует о вероятном формировании в Cu–MOR при 400°C активных центров, включающих два или более атомов меди, что было реализовано в предлагаемой структурной модели для образца Cu–MOR\_400 рис. 4, с. Теоретический Cu K-XANES в Cu–MOR\_400, полученный на основе данных DFT для модели с двумя атомами меди в большом кольце, воспроизводит все основные особенности (пики A и B) экспериментального спектра рис. 5, и, таким образом, подтверждает предположение о формировании активного центра с двумя атомами меди при повышении температуры до 400°C. Основные структурные параметры установленных моделей атомного строения центров меди в образцах Cu–MOR\_300 и Cu–MOR\_400 представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

**Таблица 1.** Структурные параметры, характеризующие ближайшее окружение атома меди в образце Cu–MOR\_300

| Параметры                                | Cu–O |      |      | Cu–Al | Cu–Si |      |
|--|------|------|------|-------|-------|------|
|  | $N$  | 2    | 2    | 1     | 1     | 2    |
| $\sigma^2$ , ( $10^{-3} \text{ \AA}^2$ ) | 8.5  | 8.7  | 9.2  | 8.8   | 9.3   | 9.5  |
| $R$ , ( $\text{\AA}$ )                   | 1.88 | 2.35 | 2.79 | 2.33  | 2.64  | 2.87 |

Примечание.  $N$  — координационное число,  $\sigma^2$  — параметр DW,  $R$  — радиус координационной сферы.

**Таблица 2.** Структурные параметры, характеризующие ближайшее окружение атома меди в образце Cu–MOR\_400

| Параметры                                | Cu–O |      |      |      | Cu–Al | Cu–Si | Cu–Cu |
|--|------|------|------|------|-------|-------|-------|
|  | $N$  | 3    | 2    | 1    | 1     | 1     | 1     |
| $\sigma^2$ , ( $10^{-3} \text{ \AA}^2$ ) | 3.1  | 4.5  | 4.7  | 5.3  | 4.0   | 4.5   | 4.6   |
| $R$ , ( $\text{\AA}$ )                   | 1.9  | 3.19 | 3.53 | 4.15 | 2.83  | 3.74  | 3.76  |

Примечание.  $N$  — координационное число,  $\sigma^2$  — параметр DW,  $R$  — радиус координационной сферы.

## Заключение

Для цеолитов Cu–MOR выполнено исследование локальной атомной структуры медных центров, сформированных в процессе твердофазного ионного обмена, в температурном диапазоне от 300 до 400°C. Структурные исследования проведены с использованием экспериментальных и теоретических подходов XANES, EXAFS спектроскопий и DFT моделирования. Согласованный анализ результатов моделирования и XANES/EXAFS спектров позволил установить наиболее вероятную модель медных центров в Cu–MOR сформированных при температуре 300°C, а также показать, что при повышении температуры до 400°C, полученная структура медных центров, содержащих один атом меди существенно трансформируется, что приводит к образованию центров, содержащих два и более атомов меди. На основе анализа XANES и EXAFS спектров установлено, что с наибольшей вероятностью при температуре 400°C образуются медные центры, содержащие два атома меди. Определены структурные параметры, характеризующие локальное окружение сформированных медных центров в цеолите Cu–MOR. Полученные результаты являются важным заданием для проведения дальнейших структурных исследований активных центров меди в Cu–MOR на разных этапах каталитического цикла и понимания зависимости „синтез–структура–каталитическая активность“, что в дальнейшем позволит перейти к оптимизации условий синтеза и созданию эффективных катализаторов.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Й.В. Бокховену (Швейцарский федеральный институт

химии и биоинженерии (ЕТН) за участие и помощь в работе, Л.А. Бугаев и Л.А. Авакян выражают благодарность ЮФУ за поддержку работ по статье.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-32-000586 мол\_a.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.E. Bozbag, E.M.C. Alayon, J. Pecháček, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J. van Bokhoven. *Catal Sci. Technol.*, **6** (13), 5011 (2016). DOI: 10.1039/C6CY00041J
- [2] E.M. Alayon, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven. *Chem Commun.*, **48** (3), 404 (2012). DOI: 10.1039/C1CC15840F
- [3] S. Grundner, W. Luo, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher. *Chem Commun.* **52** (12), 2553–2556 (2016). DOI: 10.1039/C5CC08371K
- [4] E.M.C. Alayon, M. Nachtegaal, E. Kleymenov, J.A. van Bokhoven. *Microporous Mesoporous Mater.*, **166**, 131 (2013). DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.04.054
- [5] J.S. Woertink, P.J. Smeets, M.H. Groothaert, M.A. Vance, B.F. Sels, R.A. Schoonheydt, E.I. Solomon. *Proc Natl Acad Sci.*, **106** (45), 18908 (2009). DOI: 10.1073/pnas.0910461106
- [6] C. Buono, A. Martini, I.A. Pankin, D.K. Pappas, C. Negri, K. Kvande, K.A. Lomachenko, E. Borfecchia. *Radiat Phys. Chem.*, **175**, 108111 (2020). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2018.12.031
- [7] V.L. Sushkevich, O.V. Safonova, D. Palagin, M.A. Newton, J.A. van Bokhoven. *Chem. Sci.*, **11**, 5299 (2020). DOI: 10.1039/D0SC01472A
- [8] N.V. Beznis, B.M. Weckhuysen, J.H. Bitter. *Catal Lett.*, **138** (1–2), 14 (2010). DOI: 10.1007/s10562-010-0380-6
- [9] C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic, M. Bellatreccia. *J. Phys. Chem. B*, **101** (3), 344 (1997). DOI: 10.1021/jp9601577
- [10] C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, M. Salvalaggio, F. Geobaldo, C. Otero Areán. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94** (10), 1519 (1998). DOI: 10.1039/A708778K
- [11] V.V. Srabionyan, G.B. Sukharina, S.Y. Kaptelinin, V.A. Durymanov, A.M. Ermakova, T.I. Kurzina, L.A. Avakyan, L.A. Bugaev. *Phys. Solid State*, **62** (7), 1222 (2020). DOI: 10.1134/S1063783420070252
- [12] L. Braglia, E. Borfecchia, L. Maddalena, S. Øien, K.A. Lomachenko, A.L. Bugaev, S. Bordiga, A.V. Soldatov, K.P. Lillerud, C. Lamberti. *Catal. Today*, **283**, 89 (2017). DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.039
- [13] G. Smolentsev, G. Sukharina, A.V. Soldatov, L.X. Chen. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. Accel. Spectr., Detect Assoc Equip.*, **603** (1–2), 122 (2009). DOI: 10.1016/S0168-9002(09)00773-6
- [14] G.B. Sukharina, A.N. Kravtsova, A.V. Soldatov, Y.V. Zubavichus, N.A. Kryuchkova, N. Mazalov. *J. Phys. Conf. Ser.*, **190** (1), 012148 (2009).
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77** (18), 3865 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [16] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys. Condens Matter.*, **21** (39), 395502 (2009).
- [17] B. Ravel, M. Newville. *J. Synchrotron Radiat.*, **12** (4), 537 (2005). DOI: 10.1107/S0909049505012719
- [18] Y. Joly. *Phys. Rev. B*, **63** (12), 125120 (2001).
- [19] G. Henkelman, H. Jónsson. *J. Chem. Phys.*, **113** (22), 9978 (2000). DOI: 10.1063/1.1323224
- [20] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H.A. Jónsson. *J. Chem. Phys.*, **113** (22), 9901 (2000). DOI: 10.1063/1.1329672
- [21] E.L. Kolsbjerg, M.N. Groves, B. Hammer. *J. Chem. Phys.*, **145** (9), 094107 (2016). DOI: 10.1063/1.4961868
- [22] J. Cejka. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects* (Elsevier, Prague, 2005)
- [23] G.R. Hays, W.A. van Erp, N.C.M. Alma, P.A. Couperus, R. Huis. *Zeolites*, **4** (4), 377 (1984). DOI: 10.1016/0144-2449(84)90015-0
- [24] C.A. Fyfe, G.C. Gobbi, G.L. Kennedy. *J. Phys. Chem.*, **88** (15), 3248 (1984). DOI: 10.1021/j150659a023
- [25] C. Baerloche, L.B. McCusker. *Database of Zeolite Structures*. 1996.
- [26] T. Takaishi, M. Kato, K. Itabashi. *Zeolites*, **15** (1), 21 (1995). DOI: 10.1016/0144-2449(94)00015-K
- [27] L.A. Bugaev, L.A. Avakyan, V.V. Srabionyan, A.L. Bugaev. *Phys. Rev. B*, **82** (6), 064204 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.064204