06

Строение центров меди в цеолите–мордените на этапе активации по данным XAFS и компьютерного моделирования

© Г.Б. Сухарина, Я.Н. Гладченко-Джевелекис, А.М. Ермакова, К.Д. Кулаев, В.В. Прядченко, Е.Е. Поносова, А.С. Бабаянц, Л.А. Авакян, Л.А. Бугаев

Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия e-mail: gbsukharina@sfedu.ru, ygl@sfedu.ru

Поступило в Редакцию 6 ноября 2024 г. В окончательной редакции 6 февраля 2025 г. Принято к публикации 11 февраля 2025 г.

Представлены результаты исследования локальной структуры центров меди в цеолитах типа морденит, полученных методом твердофазного ионного обмена. С использованием комплексной методики, сочетающей компьютерное моделирование с элементами машинного обучения и рентгеновскую спектроскопию поглощения XAFS, установлена локация вероятных моделей центров меди в каркасе цеолита типа морденит для наиболее значимого этапа каталитического цикла — кислородной активации и определены особенности 3D-моделей ближнего окружения меди на изучаемом этапе цикла.

Ключевые слова: цеолиты, центры меди, кислородная активация, XAFS, компьютерное моделирование, DFT.

DOI: 10.61011/JTF.2025.06.60463.404-24

Введение

Цеолиты — это семейство микропористых кристаллических алюмосиликатных материалов, содержащих атомы кремния, алюминия и кислорода [1,2]. Соединения такого типа встречаются в природе, но могут также быть получены синтетическим путем [3]. Цеолиты имеют пористую структуру и могут функционировать как молекулярные сита, селективно адсорбируя и сепарируя молекулы различных размеров, форм и полярностей, а также катализировать процессы, для управления которыми необходимо разделять компоненты реакции [4-6]. Благодаря своей исключительной каталитической активности и широкой возможности для модификаций цеолиты используются в большом количестве индустриальных приложений: как катализаторы в нефтепереработке и химической промышленности, разделении и очистке газовых смесей, очистке воды, а также в солнечной энергетике и в качестве кровоостанавливающих средств в медицине [3,7-9]. Для увеличения каталитической активности цеолиты могут быть модифицированы с помощью атомов тяжелых и переходных металлов, таких как Zn, Pb, Cu, Co, Fe и др. Такая модификация может улучшить реакционную способность цеолитов путем увеличения их удельной площади поверхности и пористости [10].

В фокусе внимания настоящей работы находятся цеолиты, которые применяются в С1-химии — области науки, изучающей каталитическое преобразование молекул с одним атомом углерода, включающих в себя СО, СО₂, СН₄, СН₃ОН и НСООН [11,12]. С1-химия изучает возможности эффективного и экологичного синтеза углеводородов и оксигенатов из простых органических молекул, и цеолиты, как эффективные катализаторы, широко исследуются в данной области [13]. Одним из наиболее широко исследуемых процессов в С1-химии является преобразование CH₄, который образуется при добыче природного газа и разложении бытовых отходов и может использоваться в нефтепромышленности [14-16]. Ключевая проблема химического преобразования метана заключается в сильной связи С-Н с энергией диссоциации связи 435 kJ/mol, что создает большой энергетический барьер для проведения реакций и требует применения селективных и эффективных катализаторов, таких как цеолиты [17-19]. В нашей работе рассматривается медьсодержащий цеолит-морденит (Cu-MOR), структурно состоящий из восьмеричного и двенадцатеричного кольцевых каналов — 8 и 12, которые идут параллельно друг другу. Между однонаправленными каналами находятся "боковые карманы", которые заключены в два восьмеричных кольца — 8.8 и 8.12 (название колец определено согласно номенклатуре, описанной в работе [20]). Цеолит такого типа гораздо более эффективен в каталитическом окислении метана до метанола по показателю полученных молей CH₃OH на моль используемой меди по сравнению с другими цеолитами, такими как MFI, CHA и FER [17,21,22]. Каталитические свойства цеолитов во многом определяются структурой металлических центров, трансформирующейся на различных этапах каталитического цикла, одним из значимых этапов которого является кислородная активация.

В наших предыдущих работах [23–25] для определения структуры медных центров цеолита типа морденит, сформированных в процессе твердофазного синтеза в температурном диапазоне от 300 °C до 400 °C, мы успешно использовали подход, включающий комплекс традиционных методов, таких как спектроскопия рентгеновского поглощения и компьютерное моделирование с применением DFT (Density Functional Theory) [26] вычислений. Такой подход является эффективным, но энергоемким и времязатратным, а современные реалии требуют ускорения процесса получения информации о структуре и ее взаимосвязи со свойствами новых катализаторов.

В настоящей работе для решения сложной задачи определения локальной структуры медных центров цеолитов на этапе кислородной активации был использован подход для анализа *in situ* спектров рентгеновского поглощения XAFS, в основе которого лежит предложенная нами в работе [20] методика определения локации наиболее вероятных центров меди в каркасе цеолита по экспериментальным данным XANES с использованием алгоритмов машинного обучения.

1. Экспериментальные и теоретические методы

Рассматриваемые в настоящей работе образцы медьсодержащего цеолита типа морденит были получены методом твердофазного синтеза — $Cu-MOR_{TF}$ (Si/Al = 8.5, Cu/Al = 0.30), подробно описанного в работе [27]. Для синтеза использовали смесь H-MOR (форма цеолита типа морденит) и CuCl, которую измельчали в ступке в атмосфере аргона, 15 mg этой смеси было зафиксировано в тонкостенном кварцевом капилляре, затем было выполнено нагревание от комнатной температуры до 120 °C в проточном сухом гелии. Для удаления воды, захваченной в цеолите, поток газа был остановлен, и смесь находилась в условиях вакуума в течение 1 h, после чего в потоке гелия продолжали нагрев со скоростью 1 °C/min до 400 °C. Реакция в твердом состоянии при температуре 400 °C продолжалась в течение 4 h. Затем проводили охлаждение до 200 $^\circ C$ и вводили O_2 для активации.

Для изучения структуры активных центров меди на этапе активации кислородом была использована спектроскопия рентгеновского поглощения XAFS и компьютерное моделирование с элементами машинного обучения. Спектры рентгеновского поглощения XAFS за *K*-краем меди были измерены в институте Пауля Шеррера в Виллигене (Швейцария) на линии SuperXAS Швейцарского источника синхротронного излучения с энергией пучка 2.4 GeV и током 400 mA. Спектры рентгеновского поглощения были получены в *in situ* условиях в режиме "на прохождение" с использованием двухкристального монохроматора Si(111). Обработка полученных спектров была выполнена в программном комплексе IFEFFIT [28].

Моделирование спектров рентгеновского поглощения Си *K*-XANES Cu-MOR_{TF} было выполнено ме-

тодом конечным разностей в программном комплексе FDMNES [29]. При моделировании методом конечных разностей Cu K-XANES для структур центров меди в Cu-MOR использовались следующие параметры расчета: шаг сетки — 0.5 eV до 10 eV, 1 eV до 20 eV и 3 eV до 80 eV после края поглощения, радиус сферы для расчета — 6 Å. Для размазки спектров использовалась модель арктангенса со стандартными параметрами по умолчанию при расчетах в программе FDMNES [29]. DFT-расчеты были выполнены в программе Quantum Espresso [30] с использованием обменнокорреляционного потенциала РВЕ для ячейки каркаса цеолита морденит размером 1 × 1 × 2, содержащей 288 атомов, которой оказалось достаточно для воспроизведения всех основных спектральных особенностей Си K-XANES спектра.

2. Результаты и обсуждение

В настоящей работе выполнена апробация предлагаемого нами подхода [20], позволяющего по экспериментальным XAFS данным определять локацию наиболее вероятных медных центров, характерных для рассматриваемых этапов каталитического цикла, с использованием компьютерного моделирования с элементами машинного обучения. К результатам XAFS спектроскопии относится анализ экспериментальных Cu *K*-XANES/EXAFS спектров в Cu–MOR_{TF}, полученных на одном из наиболее значимых этапов каталитического цикла — кислородной активации (O₂), после которого следует этап взаимодействия с метаном (CH₄) и далее непосредственно экстракция метанола.

Как видно на рис. 1, форма Cu K-XANES спектра в Cu-MOR_{TF}, соответствующего этапу кислородной активации (O₂), имеет характерные особенности предкрай (A1), пики А, В и С. При этом по сравнению с экспериментальным Cu K-XANES, характеризующим ближнее окружение меди, сформированное в процессе твердофазного синтеза при температуре 400 °C, заметна трансформация предкраевой особенности A₁, а также существенное изменение формы основного максимума, а именно увеличение интенсивности пика А и формирование пика В. Кроме того, наблюдается изменение модулей фурье-образов |F(R)| протяженных энергетических областей (EXAFS) для экспериментальных Си K-XAFS-спектров в цеолитах Си-MOR_{TF}. Функции Фурье F(R) осциллирующих частей $\chi(k)$ (k, волновые числа фотоэлектронов) экспериментального спектра Си *K*-EXAFS представлены для диапазона Δk от 3 до 8 Å⁻¹. Такое поведение экспериментальных спектров свидетельствует об изменении ближнего окружения меди в каркасе цеолита на этапе кислородной активации (О₂) по сравнению с предшествующим этапом твердофазного синтеза при температуре 400 °С. Для определения структуры центров меди на данном этапе каталитического цикла мы апробировали методику, представляю-



Рис. 1. Сопоставление экспериментальных Cu K-XANES (*a*), модулей Фурье преобразования |F(R)| (FT-Fourier transform) (*b*) и мнимых частей Im(F(R)) — (*c*) осциллирующей части $\chi(k)$ EXAFS спектров в цеолите Cu–MOR_{TF}, измеренных на этапе твердофазного синтеза при температуре 400 °C и на этапе кислородной активации (O₂).

щую собой комбинацию методов машинного обучения и спектроскопии рентгеновского поглощения, предложенную нами в работе [20]. В данном исследовании мы использовали полносвязную нейросеть, созданную на основе модулей библиотеки pytorch [31] и обученную на тренировочном наборе синтетических данных спектрах Си K-XANES, рассчитанных в программном комплексе FDMNES более чем для 14000 моделей медных центров с учетом присутствия оксидов меди CuO и Cu₂O. Используемые алгоритмы машинного обучения способны определять расположение медного центра в кольце цеолита с точностью 0.97 согласно метрике F1. Таким образом, в качестве первого приближения для определения наиболее вероятного ближнего окружения меди в каркасе цеолита, соответствующего этапу кислородной активации, с использованием предлагаемой нами в работе [20] методики была установлена локация медных центров в конкретном структурном кольце. Далее с учетом полученной структурной информации и литературных данных [23,32,33] было выполнено моделирование одиннадцати наиболее вероятных вариантов медных центров (рис. 2), для каждого из которых был рассчитан Си K-XANES спектр. В табл. 1 представлены значения невязки (Δ) для экспериментального и теоретических Cu *K*-XANES в Cu–MOR_{TF}, рассчитанных для одиннадцати рассматриваемых моделей медных центров на этапе кислородной активации.

Невязка представляет собой величину, которая определялась с использованием среднеквадратичного отклонения между моделируемыми и экспериментальными Cu *K*-XANES спектрами в Cu–MOR_{TF} по следующей формуле:

$$\Delta = \left[\frac{1}{E_2 - E_1} \int_{E_1}^{E_2} (\mu(E) - \mu_{\exp}(E))^2 dE\right]^{\frac{1}{2}},$$

где $\mu(E)$ — теоретический спектр, $\mu_{\exp}(E)$ — экспериментальный спектр, E_1 и E_2 — пределы энергетического интервала.

Для расчета невязки использовался энергетический интервал 8969—9059 eV, соответствующий рассматриваемым XANES спектрам. Как можно видеть из табл. 1, лучшее согласие с экспериментом демонстрируют теоретические спектры, рассчитанные для моделей m_3 , m_6 , m_9 , m_{10} и m_{11} . Однако ни одна из этих моделей не позволила воспроизвести все особенности экспериментального Cu *K*-XANES спектра (рис. 2).



Рис. 2. Набор возможных структурных моделей медных центров, рассматриваемых в качестве вероятных для этапа кислородной активации, и рассчитанные Cu *K*-XANES спектры в программном комплексе FDMNES, соответствующие представленным моделям.

Таблица 1. Количественная характеристика соответствия предложенных моделей центров меди экспериментальным данным Cu *K*-XANES в Cu-MOR_{TF} на этапе кислородной активации

Среднеквадратичное отклонение (Δ)										
m_1 0.11	m_2 0.10	<i>m</i> ₃ 0.07	<i>m</i> ₄ 0.08	<i>m</i> 5 0.09	<i>m</i> ₆ 0.05	<i>m</i> ₇ 0.10	<i>m</i> ₈ 0.16	<i>m</i> ₉ 0.07	m_{10} 0.07	m_{11} 0.07

Поскольку XAFS содержит усредненную информацию о локальной атомной структуре для определенного типа атома по всему образцу, для достижения согласия с экспериментом необходим учет вкладов в теоретический Cu K-XANES от нескольких вероятных центров меди, характерных для этапа кислородной активации. Кроме того, нужно принять во внимание, что на этапе кислородной активации некоторый вклад в Cu K-XANES спектр могут вносить оксиды меди, такие как CuO и Cu₂O. Для автоматизированного определения вкладов каждой из рассматриваемых моделей медного центра и соответствующего оксида (CuO и Cu₂O) на языке Python был написан алгоритм подбора коэффициентов, отвечающих за величину вклада от той или иной модели центра меди. С использованием функции dirichlet из библиотеки питру [34] сформировано распределение Дирихле (рис. 3) с параметрами $\alpha = [0.9, 0.9, 0.9]$ в виде матрицы весовых коэффициентов размерностью 3×1000 .

Сумма каждой строки такой матрицы равнялась единице. Для каждой комбинации коэффициентов перебором были найдены модели центров меди, позволяющие получить наименьшую невязку между экспериментальным и теоретическими Cu *K*-XANES спектрами.



Рис. 3. Визуальное представление распределения Дирихле для коэффициентов, характеризующих вклады от двух различных моделей медных центров и оксида меди.



Рис. 4. Экспериментальный и теоретические Cu *K*-XANES в Cu–MOR_{TF}, рассчитанные для рассматриваемых ЛКМ до оптимизации геометрии структурных моделей центров меди, предположительно соответствующих ближнему окружению меди на этапе кислородной активации.

В табл. 2 для примера приведены количественные характеристики качества согласия экспериментального и теоретического Cu *K*-XANES спектра, соответствующего различным комбинациям коэффициентов, учитывающих вклады от определенных наиболее вероятных m_3 , m_6 , m_9 , m_{10} и m_{11} моделей центров меди и одного из рассматриваемых оксидов меди CuO или Cu₂O. Таким образом, рассмотрены следующие линейные комбинации (ЛКМ), учитывающие вклады от различных наиболее вероятных моделей ближнего окружения меди с соответствующими коэффициентами C_1 , C_2 и C_3 : ЛКМ-1 с коэффициентами

Таблица 2. Количественная характеристика достоверности рассматриваемых ЛКМ ближнего окружения атомов Cu в каркасе цеолита Cu-MOR_{TF} с учетом вкладов от различных медных центров, характерных для этапа кислородной активации

Вилон	Среднеквадратичное отклонение (Δ)						
БКЛад	ЛКМ-1	ЛКМ-2	ЛКМ-3	ЛКМ-4	ЛКМ-5		
до оптимизации после оптимизации	0.037 0.100	0.075 0.040	0.057 0.037	0.097 0.055	0.033 0.003		

 $C_1 = 0.7$ и $C_2 = 0.3$, учитывающая вклады от центра меди m_6 и оксида CuO; ЛКМ-2 — $C_1 = 0.4$, $C_2 = 0.4$ и $C_3 = 0.2$, вклады от моделей m_{11} , m_9 и оксида Cu₂O; ЛКМ-3 — $C_1 = 0.7$, $C_2 = 0.2$ и $C_3 = 0.1$, вклады от моделей m_3 , m_6 и оксида Cu₂O; ЛКМ-4 — $C_1 = 0.6$, $C_2 = 0.3$ и $C_3 = 0.1$, вклады от моделей m_{10} , m_9 и оксида Cu₂O; ЛКМ-5 — $C_1 = 0.7$, $C_2 = 0.2$ и $C_3 = 0.1$, вклады от моделей m_3 , m_6 и оксида Cu₂O.

На рис. 4 представлено сопоставление экспериментального и рассчитанных Си *K*-XANES в Cu-MOR_{TF}, соответствующих рассматриваемым ЛКМ, предположительно характеризующим локальную атомную структуру ближнего окружения меди на этапе кислородной активации. Совокупность качественной и количественной оценки экспериментальных и теоретических Си *K*-XANES в Cu-MOR_{TF}, представленных на рис. 4 и в табл. 2, позволяет выделить ЛКМ-5 как наиболее вероятную, характеризующую ближнее окружение меди на этапе кислородной активации.

Как можно видеть на рис. 4, найденная комбинация коэффициентов, соответствующая ЛКМ-5, позволяет воспроизвести основные тенденции экспериментального



Рис. 5. Сопоставление экспериментального и теоретических Cu *K*-XANES в Cu–MOR_{TF} для этапа кислородной активации, соответствующих ЛКМ-5, учитывающей вклады от наиболее вероятных моделей центров меди, и визуализация их структуры до и после геометрической оптимизации в программном комплексе Quantum Espresso: m_3 (*a*, *b*) и m_6 (*c*, *d*).

Таблица 3. Структурные параметры, полученные в результате геометрической оптимизации, для модели центра меди-*m*₃, характерного для этапа кислородной активации в Cu-MOR_{TF}

Cu–O	Cu-Cl	Cu-Cl	Cu–O	Cu-Al	Cu-Cl-Cu
	угол $\pm 1^{\circ}$				
$R_1 = R_5$	$R_2 = R_6$	$R_3 = R_7$	$R_4 = R_8$	R	lpha=eta
1.98	2.24	2.21	2.04	2.80	74

Cu K-XANES, соответствующего этапу кислородной активации, однако в области основного максимума особенности A и B, а также в энергетическом диапазоне от 9008 до 9018 eV наблюдается незначительное несоответствие теоретического и экспериментального спектров. Выполненная в программном комплексе Quantum Espresso геометрическая оптимизация структурных моделей таз и *m*₆ (ЛКМ-5) позволила минимизировать наблюдаемые несоответствия между экспериментальным и теоретическим Cu K-XANES спектрами, соответствующими ближнему окружению меди на этапе кислородной активации, и воспроизвести все основные спектральные особенности эксперимента. Таким образом, было установлено, что учет вкладов от моделей центров меди m₃, m₆ и оксида Cu₂O с соответствующими коэффициентами $C_1 = 0.7, C_2 = 0.2$ и $C_3 = 0.1$ позволяет достичь согласия теоретических и экспериментальных данных (рис. 5). Среднеквадратичное отклонение для полученной ЛКМ-5 составило 0.003, что на порядок меньше всех остальных рассматриваемых нами ЛКМ, учитывающих вклады от центров меди других типов. В табл. 3 и 4 представлена полная 3D-геометрия полученных структурных моделей центров меди m₃ и *m*₆ — межатомные расстояния и углы связей.

Таким образом, установлено, что центры меди m_3 и m_6 (рис. 5), характерные для этапа кислородной активации, расположены в структурном кольце — 8.12 каркаса цеолита типа морденит. Полученные модели m_3 и m_6 представляют собой двумедные и трехмедные центры, в которых в ближнем окружении меди расположены либо два атома кислорода и два ато-

ма хлора, либо четыре атома кислорода соответственно.

Заключение

Предложен подход, который позволяет использовать комбинацию методов компьютерного моделирования с элементами машинного обучения и спектроскопии рентгеновского поглощения для решения задачи определения наиболее вероятных структур центров меди цеолитов, трансформирующихся на различных этапах каталитического цикла. Сложность определения структурных моделей ближнего окружения меди с использованием только традиционных подходов, таких как XANES или EXAFS, обусловлена наличием в каркасе цеолита различных типов центров меди, поскольку такие методы позволяют получить усредненную структурную информацию. Однако в работе с использованием предложенного подхода удалось определить вероятную модель ближнего окружения атомов меди в Cu-MOR_{TF}, характерную для наиболее значимого этапа каталитического цикла — кислородной активации. Установлено, что теоретическая линейная комбинация (ЛКМ-5), соответствующая ближнему окружению меди в каркасе цеолита-морденита на этапе кислородной активации, содержит вклады от оксида Си₂О, а также центров меди типа m_3 и m_6 . Выполнена структурная характеризация полученных моделей, определены структурные параметры межатомные расстояния и углы связей для обоих типов центров меди. Таким образом, данная методика показала себя как эффективный инструмент для относительно быстрого по сравнению с традиционными подходами определения структуры центров меди цеолитов типа морденит. В дальнейшем для исследования подобных пористых материалов, в частности других типов цеолитов, с использованием предложенной методики требуется ее усовершенствование и обобщение.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00438, https://rscf.ru/project/23-22-00438/ на базе Южного федерального университета.

Таблица 4. Структурные параметры, полученные в результате геометрической оптимизации, для модели центра меди-*m*₆, характерного для этапа кислородной активации в Cu-MOR_{TF}

Cu–O	Cu-Cl	Cu-Cl	Cu–O	Cu–O	Cu-Al	Cu–O–Cu	
	угол $\pm 1^{\circ}$						
$R_1 = R_5 = R_8$ $= R_9 = R_{12}$	$R_3 = R_{11}$	$R_2 = R_7$ $= R_{10}$	R_4	R ₆	R	$\alpha = \beta = \gamma$	
1.77	1.91	1.95	1.81	1.99	2.77(1) 2.77(2)	112	

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Й.В. Бокховену (Швейцарский федеральный институт химии и биоинженерии (ЕТН), а также доценту физического факультета ЮФУ В.В. Срабионяну за участие и помощь в работе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- E.M.C. Alayon, M. Nachtegaal, A. Bodi, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 7681 (2015). https://doi.org/10.1039/C4CP03226H
- [2] E.M.C. Alayon, M. Nachtegaal, E. Kleymenov, J.A. van Bokhoven. Microporous Mesoporous Mater., 166, 131 (2013). https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.054
- [3] Y. Li, L. Li, J. Yu. Chem., 3, 928 (2017).
- https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.009 [4] Y. Li, J. Yu. Nat. Rev. Mater., 6, 1156 (2021).
- https://doi.org/10.1038/s41578-021-00347-3
- [5] M. Moliner, C. Martinez, A. Corma. Chem. Mater., 26, 246 (2014). https://doi.org/10.1021/cm4015095
- [6] N. Rangnekar, N. Mittal, B. Elyassi, J. Caro, M. Tsapatsis. Chem. Soc. Rev., 44, 7128 (2015). https://doi.org/10.1039/C5CS00292C
- [7] T. Bein, S. Mintova. Adv. Applications Zeolites, 263 (2005). https://doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80015-1
- [8] S. Mintova, M. Jaber, V. Valtchev. Chem. Soc. Rev., 44, 7207 (2015). https://doi.org/10.1039/C5CS00210A
- [9] E.T.C. Vogt, B.M. Weckhuysen. Chem. Soc. Rev., 44, 7342 (2015). https://doi.org/10.1039/C5CS00376H
- [10] M. Senila, O. Cadar. Heliyon, 10, e25303 (2024). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25303
- [11] W. Zhou, K. Cheng, J. Kang, C. Zhou, V. Subramanian, Q. Zhang, Y. Wang. Chem. Soc. Rev., 48, 3193 (2019). https://doi.org/10.1039/C8CS00502H
- [12] X. Jiang, X. Nie, X. Guo, C. Song, J.G. Chen. Chem. Rev., 120, 7984 (2020). https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723
- [13] Q. Zhang, J. Yu, A. Corma. Adv. Mater., 32, (2020). https://doi.org/10.1002/adma.202002927
- [14] M. Saunois, A.R. Stavert, B. Poulter, P. Bousquet, J.G. Canadell, R.B. Jackson, P.A. Raymond, E.J. Dlugokencky, S. Houweling, P.K. Patra, P. Ciais, V.K. Arora, D. Bastviken, P. Bergamaschi, D.R. Blake, G. Brailsford, L. Bruhwiler, K.M. Carlson, M. Carrol, S. Castaldi, N. Chandra, C. Crevoisier, P.M. Crill, K. Covey, C.L. Curry, G. Etiope, C. Frankenberg, N. Gedney, M.I. Hegglin, L. Höglund-Isaksson, G. Hugelius, M. Ishizawa, A. Ito, G. Janssens-Maenhout, K.M. Jensen, F. Joos, T. Kleinen, P.B. Krummel, R.L. Langenfelds, G.G. Laruelle, L. Liu, T. Machida, S. Maksyutov, K.C. McDonald, J. McNorton, P.A. Miller, J.R. Melton, I. Morino, J. Müller, F. Murguia-Flores, V. Naik, Y. Niwa, S. Noce, S. O'Doherty, R.J. Parker, C. Peng, S. Peng, G.P. Peters, C. Prigent, R. Prinn, M. Ramonet, P. Regnier, W.J. Riley, J.A. Rosentreter, A. Segers, I.J. Simpson, H. Shi, S.J. Smith, L.P. Steele, B.F. Thornton, H. Tian, Y. Tohjima, F.N. Tubiello, A. Tsuruta, N. Viovy, A. Voulgarakis,

T.S. Weber, M. van Weele, G.R. van der Werf, R.F. Weiss, D. Worthy, D. Wunch, Y. Yin, Y. Yoshida, W. Zhang, Z. Zhang, Y. Zhao, B. Zheng, Q. Zhu, Q. Zhu, Q. Zhuang. Earth Syst. Sci. Data, **12**, 1561 (2020).

https://doi.org/10.5194/essd-12-1561-2020

- [15] J.E. Rorrer, G.T. Beckham, Y. Román-Leshkov. JACS Au. 1, 8–12 (2021). https://doi.org/10.1021/jacsau.0c00041
- [16] Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, A. Aihemaiti. Energy Convers. Manag., **171**, 133 (2018). https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083
- [17] S. Prodinger, K. Kvande, B. Arstad, E. Borfecchia, P. Beato, S. Svelle. ACS Catal., 12, 2166 (2022). https://doi.org/10.1021/acscatal.1c05091
- [18] N.J. Gunsalus, A. Koppaka, S.H. Park, S.M. Bischof, B.G. Hashiguchi, R.A. Periana. Chem. Rev., 117, 8521 (2017). https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00739
- [19] M.H. Groothaert, P.J. Smeets, B.F. Sels, P.A. Jacobs, R.A. Schoonheydt. J. Am. Chem. Soc., **127**, 1394 (2005). https://doi.org/10.1021/ja047158u
- [20] Я.Н. Гладченко-Джевелекис, Г.Б. Сухарина, А.М. Ермакова, К.Д. Кулаев, В.В. Прядченко, Е.Е. Поносова, Э.И. Шеметова, Л.А. Авакян, Л.А. Бугаев. ЖТФ, 94 (4), 622 (2024). https://doi.org/10.61011/JTF.2024.04.57533.287-Gladchenko-Djevelekis, 23 Ya.N. G.B. Sukharina. A.M. Ermakova, K.D. Kulaev, V.V. Pryadchenko, E.E. Ponosova, E.I. Shemetova, L.A. Avakyan, L.A. Bugaev. Tech. Phys. 69, 586 (2024).

https://doi.org/10.61011/JTF.2024.04.57533.287-23]

- [21] M.A. Newton, A.J. Knorpp, V.L. Sushkevich, D. Palagin, J.A. van Bokhoven. Chem. Soc. Rev., 49, 1449 (2020). https://doi.org/10.1039/C7CS00709D
- [22] A.J. Knorpp, M.A. Newton, S.C.M. Mizuno, J. Zhu, H. Mebrate, A.B. Pinar, J.A. van Bokhoven. Chem. Commun., 55, 11794 (2019). https://doi.org/10.1039/C9CC05659A
- [23] V.V. Srabionyan, G.B. Sukharina, T.I. Kurzina, V.A. Durymanov, A.M. Ermakova, L.A. Avakyan, E.M.C. Alayon, M. Nachtegaal, J.A. van Bokhoven, L.A. Bugaev. J. Phys. Chem. C, 125, 25867 (2021). https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08240
- [24] B.B. Прядченко, Г.Б. Сухарина, А.М. Ермакова, Т.И. Курзина, Базовая, B.A. C.B. Дурыманов, Толстопятенко, В.В. Срабионян, Л.А. Авакян, B.A. ЖТФ, 91 Бугаев. ЛА (7), 1132 (2021).https://doi.org/10.21883/JTF.2021.07.50954.166-20 V.V. Pryadchenko, G.B. Sukharina, A.M. Ermakova, T.I. S.V. Bazovaya, Kurzina, V.A. Durymanov, V.A. Tolstopyatenko, V.V. Srabionyan, L.A. Avakyan, L.A. Bugaev. Tech. Phys., 66, 1018 (2021). https://doi.org/10.1134/S1063784221070124]
- [25] 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, 1222 (2020). https://doi.org/10.1134/S1063783420070252
- [26] N. Argaman, G. Makov. Am. J. Phys., 68, 69 (2000). https://doi.org/10.1119/1.19375
- [27] S.E. Bozbag, E.M.C. Alayon, J. Pech.ek, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven. Catal. Sci. Technol., 6, 5011 (2016). https://doi.org/10.1039/C6CY00041J
- [28] B. Ravel, M. Newville. J. Synchrotron Radiat., 12, 537 (2005). https://doi.org/10.1107/S0909049505012719
- [29] Y. Joly. Phys. Rev. B, 63, 125120 (2001). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125120

- [30] 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, 395502 (2009). https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502
- [31] Электронный ресурс. Режим доступа: https://pytorch.org/
- [31] Shektpolinish pecype. Feature decryna: https://pytoreneorg/
 [32] M.H. Mahyuddin, T. Tanaka, A. Staykov, Y. Shiota, K. Yoshizawa. Inorg. Chem., 57, 10146 (2018). https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01329
- [33] P. Han, Z. Zhang, Z. Chen, J. Lin, S. Wan, Y. Wang, S. Wang. Catalysts., 11, 751 (2021). https://doi.org/10.3390/catal11060751
- [34] Электронный ресурс. Режим доступа: https://numpy.org/