

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 промышленных 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 C1-химии — области науки, изучающей каталитическое преобразование молекул с одним атомом углерода, включающих в себя CO, CO₂, CH₄, CH₃OH и HCOOH [11,12]. C1-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 C1-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 C–H 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 односторонними 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 °С до 400 °С, 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 °С 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 °С/min до 400 °С. Реакция в твердом состоянии при температуре 400 °С продолжалась в течение 4 h. Затем проводили охлаждение до 200 °С и вводили O₂ 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 Cu 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 обменно-корреляционного потенциала PBE для ячейки каркаса цеолита морденит размером 1 × 1 × 2, содержащей 288 атомов, которой оказалось достаточно для воспроизведения всех основных спектральных особенностей Cu 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 A, B и C. При этом по сравнению с экспериментальным Cu K-XANES, характеризующим ближнее окружение меди, сформированное в процессе твердофазного синтеза при температуре 400 °С, заметна трансформация предкраевой особенности A₁, а также существенное изменение формы основного максимума, а именно увеличение интенсивности пика A и формирование пика B. Кроме того, наблюдается изменение модулей фурье-образов |F(R)| протяженных энергетических областей (EXAFS) для экспериментальных Cu K-XAFS-спектров в цеолитах Cu–MOR_{TF}. Функции Фурье F(R) осциллирующих частей $\chi(k)$ (k, волновые числа фотоэлектронов) экспериментального спектра Cu 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 (O₂) 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-

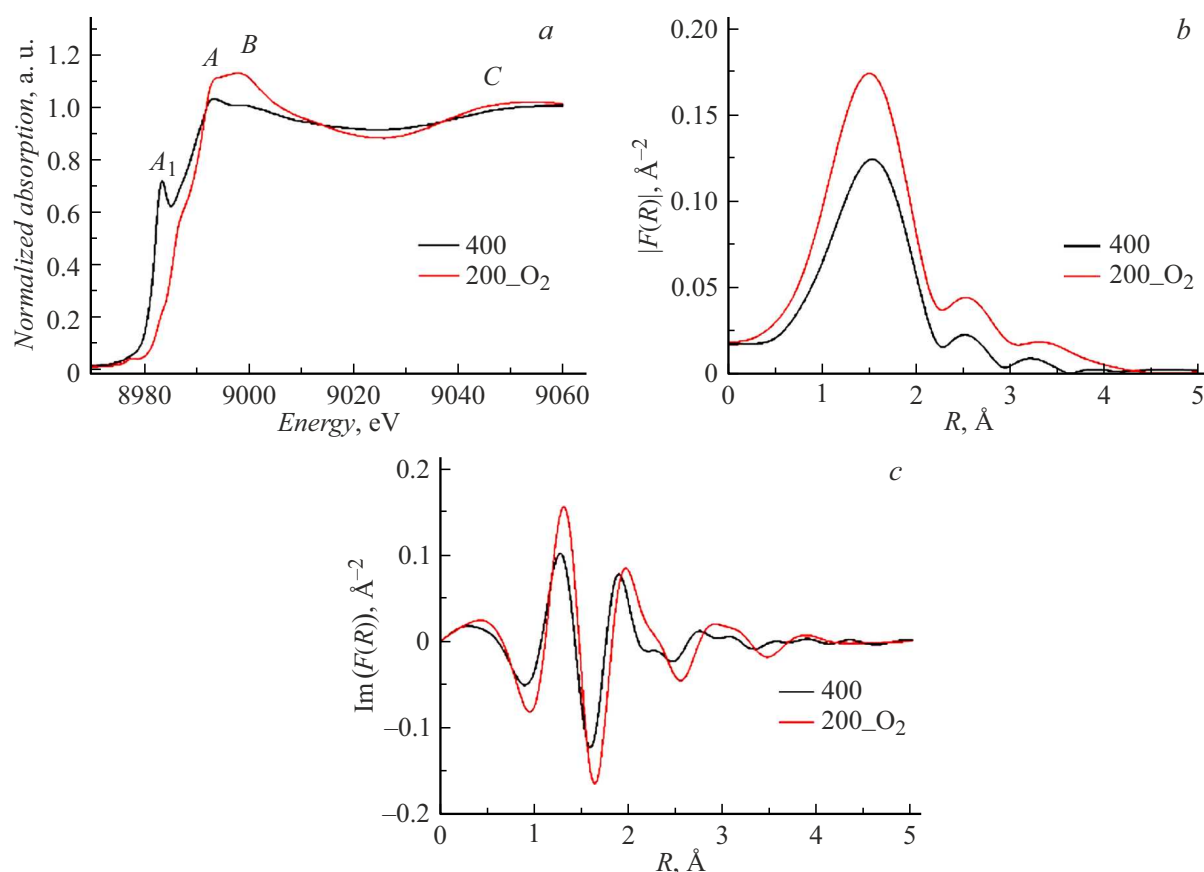


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных Cu K-XANES (a), модулей Фурье преобразования $|F(R)|$ (FT-Fourier transform) (b) и мнимых частей $\text{Im}(F(R))$ — (c) осциллирующей части $\chi(k)$ EXAFS спектров в цеолите Cu-MOR_{TF}, измеренных на этапе твердофазного синтеза при температуре 400 °C и на этапе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

шую 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 Cu K-XANES, рассчитанных в программном комплексе FDMNES более чем для 14 000 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 Cu K-XANES спектр. В табл. 1 представлены значения невязки (Δ) для экспериментального и теоре-

тических 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:

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

где $\mu(E)$ — теоретический спектр, $\mu_{\text{exp}}(E)$ — 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).

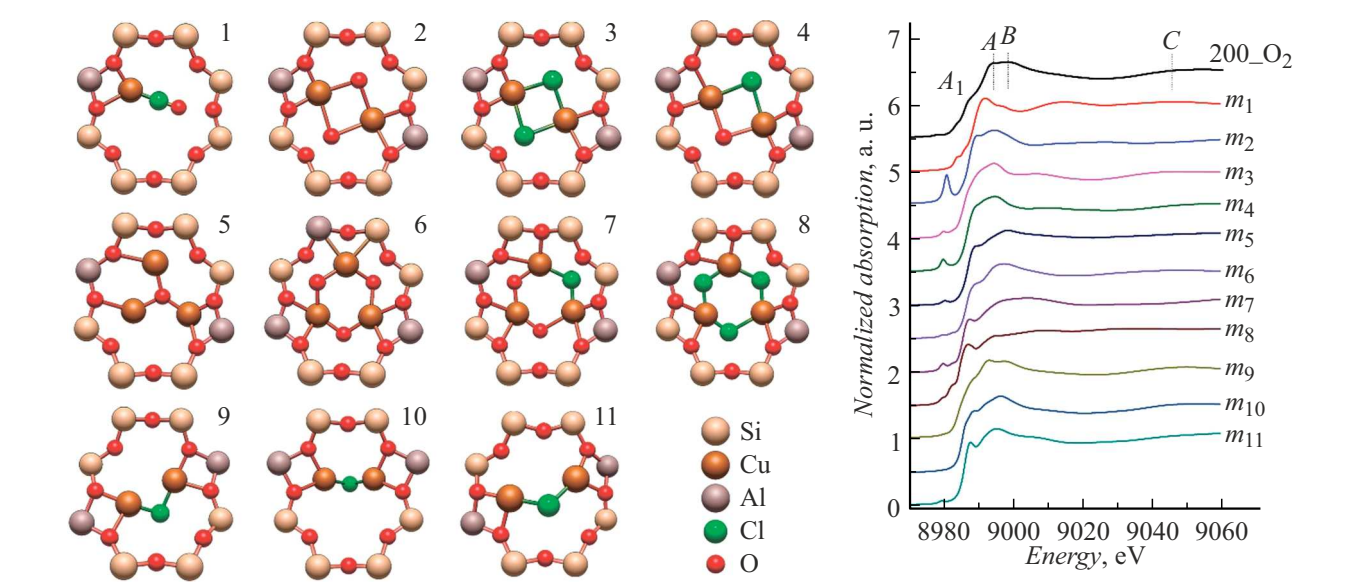


Рис. 2. Набор возможных структурных моделей медных центров, рассматриваемых в качестве вероятных для этапа кислородной активации, и рассчитанные Cu K-XANES спектры в программном комплексе FDMNES, соответствующие представленным моделям.

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	m_2	m_3	m_4	m_5	m_6	m_7	m_8	m_9	m_{10}	m_{11}
0.11	0.10	0.07	0.08	0.09	0.05	0.10	0.16	0.07	0.07	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 `pymru` [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.

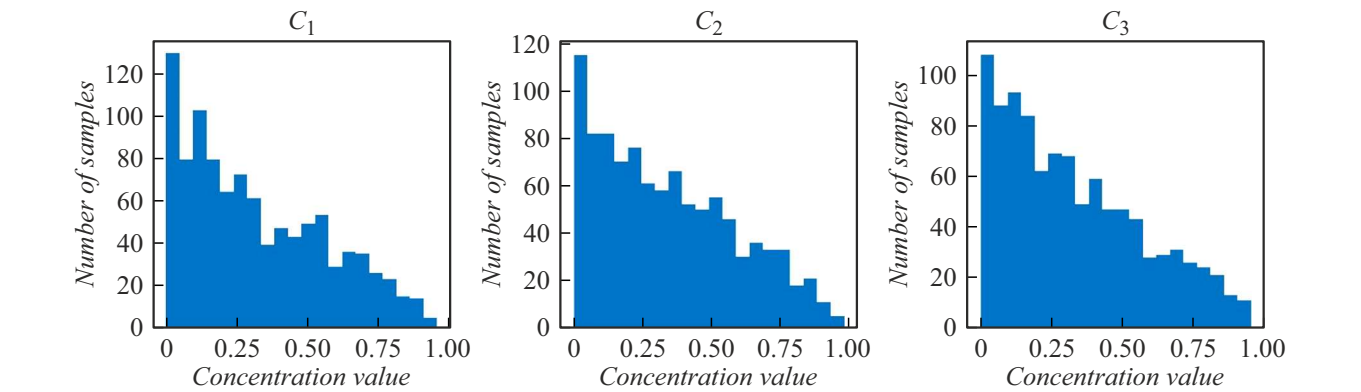


Рис. 3. Визуальное представление распределения Дирихле для коэффициентов, характеризующих вклады от двух различных моделей медных центров и оксида меди.

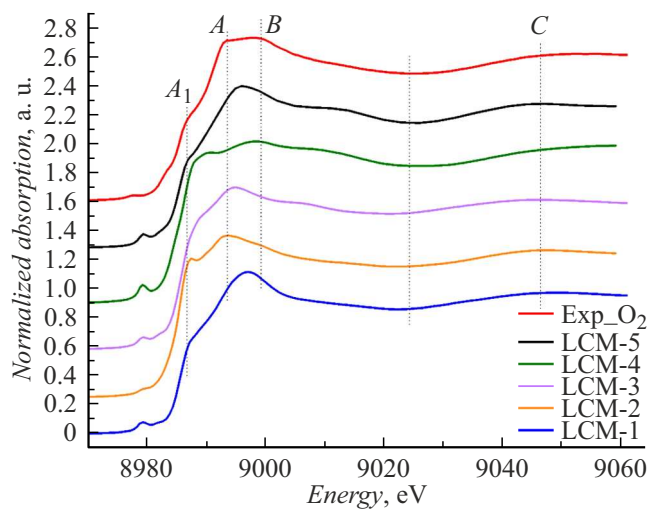


Рис. 4. Экспериментальный и теоретические Cu K-XANES в Cu–MOR_{TF}, рассчитанные для рассматриваемых ЛКМ до оптимизации геометрии структурных моделей центров меди, предположительно соответствующих ближайшему окружению меди на этапе кислородной активации.

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

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

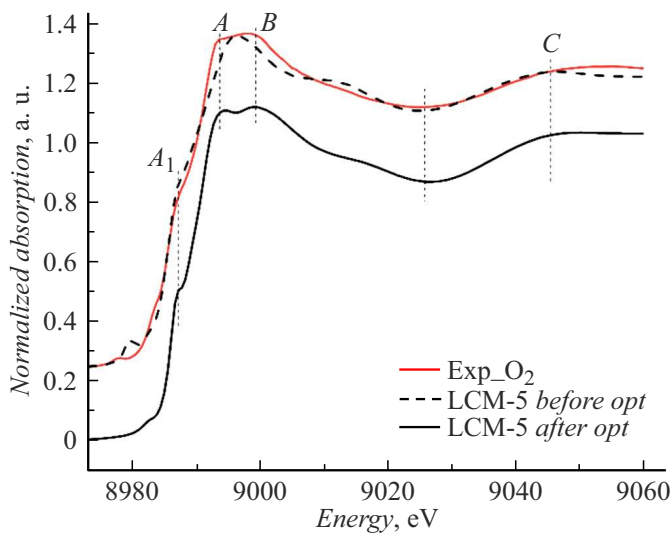


Рис. 5. Сопоставление экспериментального и теоретических Cu K-XANES в Cu–MOR_{TF} для этапа кислородной активации, соответствующих ЛКМ-5, учитывающей вклады от наиболее вероятных моделей центров меди, и визуализация их структуры до и после геометрической оптимизации в программном комплексе Quantum Espresso: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

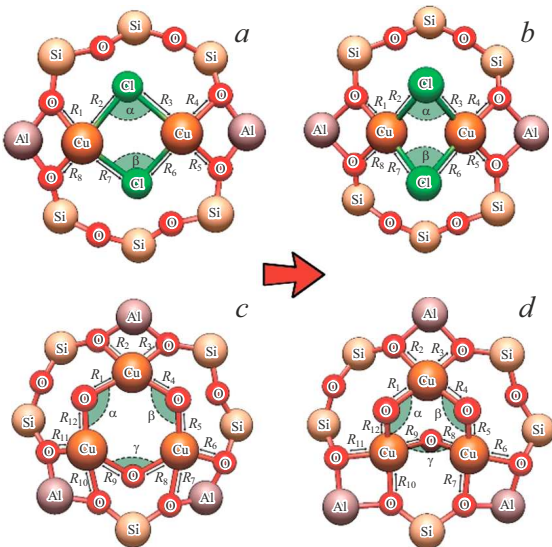


Таблица 3. Структурные параметры, полученные в результате геометрической оптимизации, для модели центра меди– m_3 , характерного для этапа кислородной активации в Cu–MOR_{TF}

Cu–O	Cu–Cl	Cu–Cl	Cu–O	Cu–Al	Cu–Cl–Cu
$R \pm 0.01$ (Å)					угол $\pm 1^\circ$
$R_1 = R_5$	$R_2 = R_6$	$R_3 = R_7$	$R_4 = R_8$	R	$\alpha = \beta$
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 m_3 и m_6 (ЛКМ-5) позволила минимизировать наблюдаемые несоответствия между экспериментальным и теоретическим Cu K-XANES спектрами, соответствующими ближайшему окружению меди на этапе кислородной активации, и воспроизвести все основные спектральные особенности эксперимента. Таким образом, было установлено, что учет вкладов от моделей центров меди m_3 , m_6 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 m_3 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 ближайшему окружению меди в каркасе цеолита-морденита на этапе кислородной активации, содержит вклады от оксида Cu₂O, а также центров меди типа m_3 и m_6 . Выполнена структурная характеристика 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
$R \pm 0.01$ (Å)						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 (ETH)), 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

- [1] 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](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. Saunio, 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. Murguía-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. Prodingier, 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.2024.04.57533.287-23> [Ya.N. Gladchenko-Djevelekis, 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/C9CC005659A>
- [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] В.В. Прядченко, Г.Б. Сухарина, А.М. Ермакова, С.В. Базовая, Т.И. Курзина, В.А. Дурманов, В.А. Толстопятенко, В.В. Срабионян, Л.А. Авакян, Л.А. Бугаев. *ЖТФ*, **91** (7), 1132 (2021). <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.07.50954.166-20> [V.V. Pryadchenko, G.B. Sukharina, A.M. Ermakova, S.V. Bazovaya, T.I. Kurzina, V.A. Durymanov, V.A. Tolstopiatenko, 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. Pechek, 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/>
- [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/>