

УДК 535-34

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ XANES-СПЕКТРОВ ДЛЯ ЦЕНТРОВ Cu(II) В ПЛОСКО-КВАДРАТНОЙ КООРДИНАЦИИ В Cu-ОБМЕННЫХ ЦЕОЛИТАХ

© 2022 г. И. А. Панкин^а, *, А. В. Солдатов^а

^аМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: pankin@sfnu.ru

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 05.05.2022 г.

Понимание взаимосвязи структуры активных центров катализаторов на основе Cu-обменных цеолитов и их производительности является важным шагом на пути получения катализаторов с оптимизированными свойствами. Одной из основных экспериментальных методик, используемых для характеристики металлических центров в Cu-обменных цеолитах, является XANES-спектроскопия, которая позволяет получать информацию об изменении заряда и структуры активных центров при активации и в условиях протекания химических реакций. Рассмотрены особенности моделирования спектров XANES для модельных конфигураций центров Cu(II) в плоско-квадратной координации. Показано, что для воспроизведения формы экспериментальных кривых важно учитывать вклады двух конкурирующих каналов поглощения, обусловленных так называемыми эффектами “shake-down”, в которых атомы меди имеют электронные конфигурации $3d^{10}L$ и $3d^9$ в возбужденном состоянии. Данный метод позволяет получить наиболее репрезентативные теоретические XANES-спектры для центров Cu(II) и в дальнейшем может быть использован для анализа структуры медных центров в Cu-обменных цеолитах различных топологий.

Ключевые слова: Cu-обменные цеолиты, комплексы меди, XANES, моделирование, эффекты “shake-down”, электронные конфигурации.

DOI: 10.31857/S102809602211019X

ВВЕДЕНИЕ

Cu-обменные цеолиты могут быть использованы в качестве эффективных катализаторов для ряда важнейших химических реакций, в числе которых селективное каталитическое восстановление вредоносных оксидов азота в присутствии молекул аммиака (так называемая NH_3 -SCR реакция (SCR – Selective Catalytic Reduction)) [1] и реакция прямой конверсии метан–метанол (так называемая MTM реакция (MTM – Methane-to-Methanol)) [2]. Было показано, что для эффективной работы Cu-обменные катализаторы требуют предварительной высокотемпературной активации. Варьирование условий активации, а также параметры самого каркаса, например, соотношение Si : Al, могут приводить к формированию центров Cu с различной структурной топологией и зарядовым состоянием [3–5].

Важным инструментом для исследования зарядового состояния и структурной топологии центров меди в Cu-обменных цеолитах является спектроскопия рентгеновского поглощения в ближ-

ней (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) и протяженной (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure) области спектра. В частности, XANES-спектроскопия позволяет получать информацию об усредненном зарядовом состоянии центров меди и об их структурной топологии. Данная информация также может быть получена непосредственно в процессе протекания химических реакций (в режимах in situ/operando). В недавних работах [4–6] с помощью статистических методов анализа массива экспериментальных XANES-спектров (таких как метод MCR–ALS (Multivariate Curve Resolution–Alternating Least Square)) [7, 8]) было показано, что при высокотемпературной активации Cu-обменные цеолиты топологии шабазит (далее Cu-CHA) характеризуются совокупностью центров меди различных типов, которые вносят вклад в усредненный экспериментальный сигнал, что в свою очередь существенно усложняет теоретическую интерпретацию экспериментальных кривых. Однако применение таких методов, как MCR–ALS, позволяет выделить XANES-спектры, соответствующие

щие так называемым “чистым компонентам”, т.е. отдельно взятым топологиям центров меди, что актуализирует вопрос применения теоретического моделирования XANES-спектров для структурного анализа.

В настоящей работе рассмотрены особенности моделирования спектров XANES в рамках метода конечных разностей с использованием полного потенциала (программный комплекс FDMNES [9, 10]) для центров меди Cu(II) в плоско-квадратной координации на примере модельных конфигураций мобильного тетра-амино-комплекса $m\text{-Cu}(\text{NH}_3)_4$ и каркас-координированного комплекса $\text{Z}_2\text{Cu@6MR}$. Данные конфигурации могут быть сформированы в Cu-CHA в условиях NH_3 -SCR-реакции (в низкотемпературном режиме) и при высокотемпературной активации в атмосфере кислорода соответственно.

Продемонстрирована важность учета двух возможных каналов поглощения, в которых атомы меди имеют заполненную и незаполненную $3d$ -оболочку (в возбужденном состоянии), для корректного описания экспериментальных кривых четырехкоординированных комплексов Cu(II) в квадратно-плоской координации.

МЕТОДЫ

Получение структурных моделей

Структурные модели конфигураций мобильного $m\text{-Cu}(\text{NH}_3)_4$ и каркас-координированного $\text{Z}_2\text{Cu@6MR}$ были получены с помощью оптимизации атомной структуры исходных моделей в рамках метода PAW-псевдопотенциалов (PAW – Projector Augmented Wave), реализованного в программном комплексе VASP [11]. Размер базиса плоских волн был ограничен энергией 450 эВ. Минимизацию энергии в ходе оптимизации структурных параметров проводили в рамках метода сопряженных градиентов, минимизацию энергии в рамках самосогласованного расчета электронной плотности – с помощью алгоритма Дэвидсона. Критерий сходимости составил 10^{-6} эВ. В соответствии с результатами систематического исследования применения различных функционалов для описания связей Cu–N и Cu–O в Cu-обменных цеолитах [12] был использован функционал Perdew–Burke–Ernzerhof с поправкой Хаббарда (параметр $U = 6$ в соответствии с [13]).

Для каркас-координированного комплекса $\text{Z}_2\text{Cu@6MR}$ была рассмотрена ячейка CHA с 36 “тетраэдрическими” позициями (2 атома Al, 34 атома Si и 72 атома O). Исходная модель каркаса была взята из базы данных структур цеолитов (www.iza-structure.org). Атом меди помещали приблизительно в центр плоскости шестичленного кольца (6MR) с двумя атомами Si, замещенными атомами Al. Для мобильного комплекса m -

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ оптимизация была выполнена в квадратной ячейке со стороной 10 Å с целью исключения возможных взаимодействий молекул, расположенных в соседних ячейках. Исходные структурные параметры были заданы согласно [14, 15].

Моделирование XANES-спектров

Моделирование XANES-спектров за K -краем Cu было выполнено в рамках метода конечных разностей и полного потенциала с использованием программного комплекса FDMNES [9, 16]. Спектр рассчитывали из первых принципов в рамках одноэлектронного приближения в прямом пространстве для сферического атомного кластера, в центре которого расположен поглощающий атом. Решение дискретизированного уравнения Шредингера получено в конечном количестве узловых точек, где межатомный потенциал определяется суперпозицией самосогласованных атомных потенциалов. Энергетически зависимую часть обменно-корреляционного потенциала определяли в рамках приближения локальной плотности LDA (Local Density Approximation) и формализма Хедина–Лангквиста [9].

В работе было применено постоянное гауссово и энергозависимое лоренцево уширение в рамках модели арктангенса. С целью учета уширения, вызванного конечным временем жизни вакансии $1s$ -уровня Cu, значение соответствующего параметра функции “размазки” gamma hole было задано на уровне 1.55 эВ в соответствии с табулированными значениями [17]. Параметры функции “размазки” в рамках модели арктангенса были оптимизированы ранее при моделировании XANES-спектров оксидов меди [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на большой потенциал применения XANES-спектроскопии для анализа локальной атомной и электронной структуры Cu-центров в медных цеолитах, далеко не всегда для интерпретации экспериментальных данных и, как результат, структурного анализа применяется моделирование XANES-спектров. Так, в [19, 20] проводили моделирование для некоторых каркас-координированных и мобильных водноили аммиак-координированных комплексов меди (формируемых в Cu-CHA при различных условиях) в рамках метода псевдопотенциалов с использованием программного кода CASTEP. В [21] моделирование XANES-спектров за K -краем Cu применяли для уточнения результатов рентгеноструктурного и EXAFS-анализа с целью уточнения параметров атомной структуры ионов меди в окрестности шестичленного кольца Cu-CHA. В ряде работ [3, 4] моделирование XANES-спектров для каркас-взаимодействующих конфигураций

ионов меди $ZCu(I)$, $ZCu(II)$ и $ZCu(II)OH$ было выполнено в рамках метода молекулярных орбиталей в программном комплексе ADF. Ранее в работе [18] методом конечных разностей с использованием полного потенциала (программный код FDMNES) в рамках стандартного одноэлектронного приближения было проведено моделирование спектров XANES ряда каркас-взаимодействующих Cu-оксидных комплексов, инкорпорированных в каркасы цеолитов топологии шабазит CHA и морденит (MOR). Также метод конечных разностей был использован для моделирования спектров мобильного ди-амино-комплекса меди $Cu(I)[NH_3]_2$ [22] и уточнения структуры центров Cu, формируемых в Cu-обменном мордените, при твердотельном ионном обмене $H-MOR$ и $CuCl_2$ [23].

Тем не менее важным вопросом для дискуссий остается предсказательная точность различных методов моделирования XANES-спектров. В частности, известно, что определенные трудности возникают при моделировании XANES-спектров для комплексов $Cu(II)$ с квадратно-плоской координацией ионов меди. В работе [24] для более точного описания экспериментальной кривой мобильного тетра-амино-комплекса было учтено влияние нескольких слоев молекул воды в качестве растворителя. Моделирование проводили в рамках метода полного многократного рассеяния в среде MXAN. Авторы пришли к выводу, что спектр amino-комплекса меди в водном растворе может быть наиболее точно описан только при учете пятикоординированной квадратно-пирамидальной модели с использованием дополнительного лиганда NH_3 в первой координационной сфере меди и молекул воды в качестве растворителя во второй и третьей координационных сферах. Однако в [25] было показано, что корректное описание экспериментальной кривой для тетра-амино-комплекса без учета дополнительного лиганда или молекул растворителя можно получить в рамках теории полного многократного рассеяния (использовали коды FEFF и CONTINUUM) с учетом вкладов двух конкурирующих каналов поглощения в рамках так называемого эффекта “shake-down”. Было показано, что теоретический спектр, получаемый в результате суперпозиции расчетных спектров для двух различных каналов возбуждения $3d^{10}L$ (где L указывает на формирование вакансии на p -орбитали лиганда за счет переноса электрона с лиганда на $3d$ -уровень меди — так называемый LMCT-переход (Ligand-to-Metal Charge Transfer)) и $3d^9$, позволяет воспроизвести форму основного максимума (пика WL (White Line)) экспериментального сигнала, представленного двумя обособленными максимумами, разность в энергетической локализации которых составляет ~ 5.9 эВ (рис. 1). Су-

перпозицию учитывали в пропорции 2/3 вклада $3d^{10}L$ - и 1/3 вклада $3d^9$ -каналов возбуждения. Возникновение двух каналов поглощения было также описано в [26, 27] при интерпретации поляризованных XANES-спектров некоторых соединений меди.

В настоящей работе был применен аналогичный подход для моделирования XANES-спектров комплексов $Cu(II)$ в квадратно-плоской координации в рамках метода конечных разностей с использованием полного потенциала. На рис. 1 продемонстрированы результаты моделирования XANES-спектров для структурных моделей мобильного тетра-аминокомплекса $m-Cu(NH_3)_4$ и каркас-координированного центра $Z_2Cu@6MR$. Полученные в результате геометрической оптимизации структурные модели, а также длины связей $Cu-N$ и $Cu-O$ в первой координационной сфере атомов Cu показаны на рис. 2. В случае $m-Cu(NH_3)_4$ можно видеть, что стандартный расчет в рамках “одноканального” подхода (рис. 1а, кривая 1) позволяет корректно предсказать лишь наличие одной из двух особенностей (пик В) в области основного максимума (пика WL) экспериментального спектра, расщепленного на два пика (В и С). Интенсивность краевого максимума (пик А) также оказывается несколько переоцененной по сравнению с экспериментальной кривой. Из рис. 1а можно видеть, что учет “двухканального” процесса позволяет более аккуратно описать форму основного максимума экспериментальной кривой (пики В и С), а также получить более корректное значение интенсивности краевого пика А. Важно отметить, что в рамках “двухканального” процесса не учитывали создание вакансии на p -оболочке лигандов, т.е. рассматривали атом меди, содержащий все 29 электронов (соответствующий нейтральному атому), а формирование $3d^9$ -канала поглощения обуславливалось переносом одного d -электрона на $4s$ - и $4p$ -оболочку атома меди (рис. 1б, кривые 2 и 3). Энергетический сдвиг при суммировании компонент каналов поглощения $3d^{10}$ и $3d^9$ определяли непосредственно из расчета как разницу в значениях параметра “ ϵ_{psii} ”.

Важно отметить, что в рамках “двухканального” процесса с использованием как $3d^9(4s)$ -, так и $3d^9(4p)$ -конфигураций удается довольно точно определить разность в энергетическом положении пиков В и С, в то время как конфигурация $3d^9(4s)$ более корректно описывает относительные интенсивности пиков, что обеспечивает более точное описание экспериментальной кривой и делает данный метод расчета предпочтительным. Стоит заметить, что в случае как “одноканального”, так и “двухканального” процессов энергетическая разность в положении пиков А и В остается несколько недооцененной.

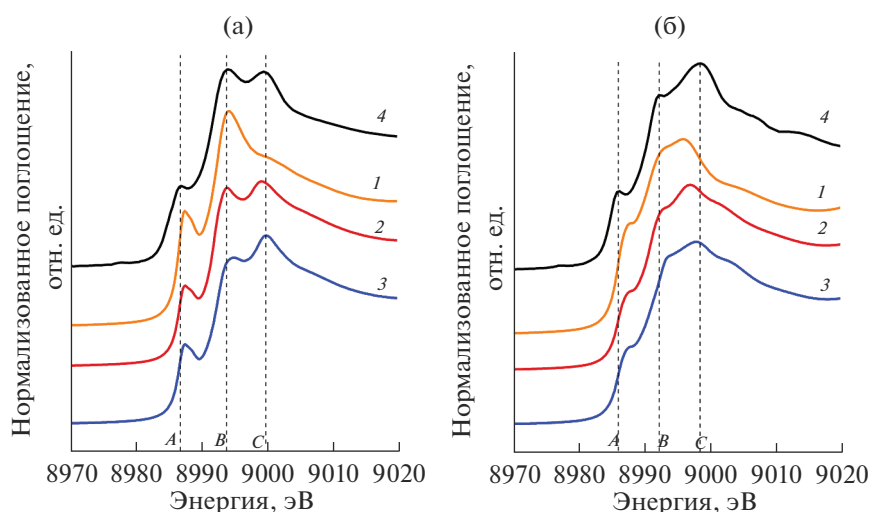


Рис. 1. Результаты моделирования XANES-спектров за K -краем Cu (1–3) для структурных моделей m -Cu(NH₃)₄ (а) и Z₂Cu@6MR (б) в сравнении с экспериментальными кривыми (4): 1 – расчеты в рамках “одноканального” процесса; 2, 3 – расчеты в рамках “двухканального” процесса с учетом конфигураций $3d^9(4s)$ и $3d^9(4p)$ соответственно; 4 – оцифрованы экспериментальные кривые для комплекса Cu(NH₃)₄ [15] и O₂-активированного Cu-CHA с высоким содержанием Al в каркасе (Si : Al = 5) [28]. Теоретические кривые для комплекса m -Cu(NH₃)₄ сдвинуты по шкале энергии на +1.57 эВ с целью лучшего согласования с экспериментом. Теоретические кривые, полученные для модели Z₂Cu@6MR, представлены без сдвига.

Переходя к обсуждению результатов моделирования для конфигурации Z₂Cu, стоит отметить, что экспериментальная кривая (оцифрованные данные [28]) образца Cu-CHA (Si : Al = 5), характеризующегося содержанием преимущественно парных центров 2Al, после активации в присутствии O₂ демонстрирует существенно большую разницу в интенсивностях пиков B и C в области основного максимума поглощения, а структурная модель Z₂Cu@6MR, описывающая положение иона Cu(II) в плоскости шестичленного кольца в окрестности центров 2Al, обладает заметно меньшей симметрией и однородностью длин связей

Cu–O по сравнению со связями Cu–N в структуре мобильного комплекса Cu(NH₃)₄ (рис. 2). При моделировании спектров Z₂Cu@6MR были также рассмотрены стандартный “одноканальный” и “двухканальный” подходы с учетом конфигураций $3d^9(4s)$ и $3d^9(4p)$.

В случае Z₂Cu@6MR можно видеть, что моделирование в рамках “одноканального” процесса (рис. 1б, кривая 1) позволяет получить более корректный (по сравнению с тетра-амино-комплексом) теоретический спектр, что может свидетельствовать о менее выраженном эффекте “shake-down” для центров Cu(II) в данной конфигурации. Действительно, в рамках “одноканального” подхода удается воспроизвести обе особенности основного максимума экспериментального спектра (пики B и C) и даже корректно воспроизвести тенденцию в распределении их интенсивности. Однако можно заметить, что энергетическое положение пика C оказывается существенно недооцененным по сравнению с экспериментальной кривой, а интенсивность краевого пика “A” (аналогично комплексу m -Cu(NH₃)₄), напротив, переоцененной. В рамках “двухканального” подхода удается более корректно описать интенсивность пика A и в случае $3d^9(4p)$ -конфигурации (рис. 1б, кривая 3) получить более корректное положение пика C. Однако стоит заметить, что оно сопровождается переоценкой энергетической локализации пика B (по отношению к экспериментальной кривой). Аналогично моделированию комплекса m -Cu(NH₃)₄ для конфигурации $3d^9(4s)$

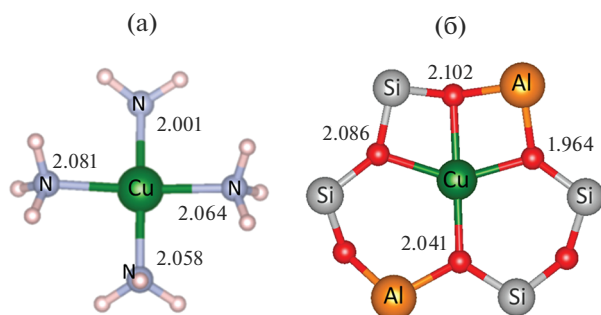


Рис. 2. Структурные модели комплексов m -Cu(NH₃)₄ (а) и Z₂Cu@6MR (б), полученные в результате оптимизации структурных параметров. Для Z₂Cu@6MR показаны атомы каркаса только в составе шестичленного кольца, остальная часть каркаса цеолита не приведена. Длины связей Cu–N и Cu–O указаны в Å; обозначены все атомы за исключением H и O.

(рис. 1б, кривая 2) удается получить наиболее корректное соотношение интенсивностей максимумов *B* и *C* по сравнению с результатами моделирования в рамках “одноканального” процесса и конфигурации $3d^9(4p)$ в рамках “двухканального” процесса. Аналогично *m*-Cu(NH₃)₄ во всех методах моделирования также наблюдается недооценка энергетической разности в положении пиков *A* и *B* относительно экспериментальной кривой. Также стоит отметить, что в рамках “двухканального” процесса недостатком является отсутствие заметного уменьшения поглощения в области справа от максимума *C*.

В целом стоит отметить, что рассмотрение “двухканального” подхода обеспечивает лучшее согласие теоретических и экспериментальных кривых для модельных систем, где ионы Cu(II) имеют плоско-квадратную координацию. Важно подчеркнуть, что ввиду более приемлемого результата, полученного в рамках стандартного “одноканального” подхода, в случае модели Z₂Cu@6MR с меньшей симметрией в локальном окружении атома меди стоит ожидать, что так называемый эффект “shake-down” при формировании спектра рентгеновского поглощения будет менее выражен. Учет двух каналов возбуждения при моделировании XANES-спектров для центров Cu(II) обеспечивает более точный результат и в дальнейшем может быть использован для моделирования и интерпретации экспериментальных XANES-спектров Cu-обменных цеолитов, где центры меди представлены конфигурациями Cu(II), в том числе в составе димеров и тримеров.

ВЫВОДЫ

По результатам моделирования спектров XANES за *K*-краем Cu методом конечных разностей для комплексов меди Cu(II) в плоско-квадратной координации было показано, что учет двух каналов поглощения, возникающих в результате так называемого эффекта “shake-down”, позволяет более корректно описать экспериментальные спектры тетра-амино-комплекса и Cu-CHA с большим соотношением Si : Al в каркасе цеолита после O₂-активации. В результате моделирования спектров XANES в рамках стандартного “одноканального” процесса для Z₂Cu@6MR комплекса показано, что в этом случае так называемый эффект “shake-down”, вероятно, менее выражен. При рассмотрении “двухканального” процесса учет $3d^9$ -конфигурации с переносом *d*-электрона на 4*s*-уровень меди обеспечивает более корректное описание интенсивности пиков *B* и *C* в области основного максимума поглощения. Ожидается, что представленный в работе подход может быть использован для более надежного структурного анализа различных центров Cu(II), формируемых

в Cu-обменных цеолитах в условиях O₂-активации и в процессе протекания реакций, на основе интерпретации экспериментальных XANES-спектров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено при поддержке РНФ (проект № 21-73-00309). Расчеты выполнены с использованием вычислительных мощностей кластера “Блохин” (Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета). Авторы признательны профессору Y. Joly (основному разработчику программного комплекса FDMNES), профессору С. Paolucci и доктору К. Ломаченко за активное участие в обсуждении представленных в работе результатов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groothaert M.H., van Bokhoven J.A., Battiston A.A., Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 25. P. 7629. <https://doi.org/10.1021/ja029684w>
2. Groothaert M.H., Smeets P.J., Sels B.F., Jacobs P.A., Schoonheydt R.A. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 5. P. 7629. <https://doi.org/10.1021/ja047158u>
3. Borfecchia E., Lomachenko K.A., Giordanino F., Falsig H., Beato P., Soldatov A.V., Bordiga S., Lamberti C. // Chem. Sci. 2015. V. 6. № 1. P. 548. <https://doi.org/10.1039/c4sc02907k>
4. Martini A., Borfecchia E., Lomachenko K.A., Pankin I.A., Negri C., Berlier G., Beato P., Falsig H., Bordiga S., Lamberti C. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 10. P. 6836. <https://doi.org/10.1039/C7SC02266B>
5. Martini A., Alladio E., Borfecchia E. // Top. Catal. 2018. V. 61. № 14. P. 1396. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1036-9>
6. Usberti N., Gramigni F., Nasello N.D., Iacobone U., Sel-leri T., Hu W., Liu S., Gao X., Nova I., Tronconi E. // Appl. Catal. B. 2020. V. 279. P. 119397. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119397>
7. de Juan A., Tauler R. // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 500. № 1. P. 195. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00724-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00724-4)
8. de Juan A., Jaumot J., Tauler R. // Anal. Methods. 2014. V. 6. № 14. P. 4964. <https://doi.org/10.1039/C4AY00571F>
9. Joly Y. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 12. P. 125120. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012007>
10. Joly Y., Bunau O., Lorenzo J.E., Galera R.M., Grenier S., Thompson B. // 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure / Eds. DiCicco A., Filippini A., Iop Publishing Ltd, Bristol, 2009.

11. Kresse G., Furthmüller J. // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. № 1. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
12. Chen L., Janssens T.V.W., Grönbeck H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 21. P. 10923.
<https://doi.org/10.1039/c9cp01576k>
13. Isseroff L.Y., Carter E.A. // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. № 23. P. 23514.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.235142>
14. McEwen J.S., Anggara T., Schneider W.F., Kispersky V.F., Miller J.T., Delgass W.N., Ribeiro F.H. // *Catal. Today.* 2012. V. 184. № 1. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.037>
15. Janssens T.V.W., Falsig H., Lundegaard L.F., Vennestrom P.N.R., Rasmussen S.B., Moses P.G., Giordano F., Borfecchia E., Lomachenko K.A., Lamberti C., Bordiga S., Godiksen A., Mossin S., Beato P. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. № 5. P. 2832.
<https://doi.org/10.1021/cs501673g>
16. Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A., Lomachenko K.A., Bugaev A.L., Lamberti C., Gawelda W., Bressler C., Smolentsev G., Soldatov A.V., Joly Y. // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. № 9. P. 4512.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00327>
17. Krause M.O., Oliver J.H. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1979. V. 8. № 2. P. 329.
<https://doi.org/10.1063/1.555595>
18. Pankin I.A., Martini A., Lomachenko K.A., Soldatov A.V., Bordiga S., Borfecchia E. // *Catal. Today.* 2020. V. 345. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.032>
19. Zhang R., Szanyi J., Gao F., McEwen J.-S. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 15. P. 5812.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.025>
20. Zhang R., McEwen J.-S. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. № 11. P. 3035.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00675>
21. Deka U., Juhin A., Eilertsen E.A., Emerich H., Green M.A., Korhonen S.T., Weckhuysen B.M., Beale A.M. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 116. № 7. P. 4809.
<https://doi.org/10.1021/jp212450d>
22. Lomachenko K.A., Borfecchia E., Bordiga S., Soldatov A.V., Beato P., Lamberti C. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. V. 712. P. 012041.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012041>
23. Srabionyan V.V., Sukharina G.B., Kurzina T.I., Durymanov V.A., Ermakova A.M., Avakyan L.A., Alayon E.M.C., Nachtegaal M., van Bokhoven J.A., Bugaev L.A. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. № 46. P. 25867.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08240>
24. Frank P., Benfatto M., Hedman B., Hodgson K.O. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 10. P. 4126.
<https://doi.org/10.1021/ic7021243>
25. Chaboy J., Muñoz-Páez A., Carrera F., Merklings P., Marcos E.S. // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. № 13. P. 134208.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.134208>
26. Kosugi N., Yokoyama T., Kuroda H. // in *EXAFS and Near Edge Structure III* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1984). P. 55–57.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-46522-2_15
27. Kosugi N., Yokoyama T., Asakura K., Kuroda H. // *Chem. Phys.* 1984. V. 91. № 2. P. 249.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)80058-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)80058-0)
28. Paolucci C., Parekh A.A., Khurana I., Di Iorio J.R., Li H., Albarracin Caballero J.D., Shih A.J., Anggara T., Delgass W.N., Miller J.T., Ribeiro F.H., Gounder R., Schneider W.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 18. P. 6028.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b02651>

Peculiarities of XANES Spectra Simulations for Cu(II) Sites in Square-Planar Coordination in Cu-Exchange Zeolites

I. A. Pankin^{1,*}, A. V. Soldatov¹

¹Smart Materials International Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: pankin@sfned.ru

Understanding the relationship between the active site structure of the catalysts based on Cu-exchange zeolites and their productivity is an important step towards obtaining catalysts with optimized properties. One of the main experimental techniques employed for characterization of metal sites in Cu-exchange zeolites is XANES spectroscopy, which provides information on changes in the charge and structure of catalyst active sites during activation and under the chemical reaction conditions. The peculiarities of XANES spectra simulation for model Cu (II) sites in the square-planar coordination are considered. It is shown that, in order to reproduce the shape of the experimental curves, it is important to take into account the contributions of two competitive adsorption channels due to so-called shake-down effects, in which Cu ions have the $3d^{10}L$ and $3d^9$ electron configurations in the excited state. This method allows obtaining the most representative XANES spectra and can later be used to analyze the structure of copper centers in Cu-exchange zeolites of various topologies.

Keywords: Cu-exchanged zeolites, copper complexes, XANES simulations, shake-down effects, electronic configurations.