

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ФЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# ХАБАРЛАРЫ

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ

◆  
СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ

◆  
SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

5 (413)

ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2015 ж.  
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2015 г.  
SEPTEMBER – OCTOBER 2015

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА  
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД  
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰФА  
АЛМАТЫ, НАН РК  
ALMATY, NAS RK

Бас редактор

ҚР ҰҒА академигі  
**М. Ж. Жұрынов**

Редакция алқасы:

хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ергожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жұсіпбеков У.Ж.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ф. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ф. докторы, проф. **Мансуров З.А.**; техн. ф. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Редакция кеңесі:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзіrbайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзіrbайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ф. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ф. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ф. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Г л а в н ы й р е д а к т о р

академик НАН РК  
**М. Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н на я кол л е г и я:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Баешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Р е д а к ц и о н н ы й с о в е т:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

**«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286**

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz> / [chemistry-technology.kz](http://chemistry-technology.kz)

---

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

**Editor in chief**

**M. Zh. Zhurinov,**  
academician of NAS RK

**Editorial board:**

**S.M. Adekenov**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkutbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. MULDAKHMETOV**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

**Editorial staff:**

**V.Ye. Agabekov**, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.**  
**ISSN 2224-5286**

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz> / [chemistry-technology.kz](http://chemistry-technology.kz)

---

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky  
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,  
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 413 (2015), 104 – 109

## **QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF Rh, Pd SMALL CLUSTERS ADSORPTION ON THE FACES OF $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MONO-CRYSTAL**

**I. A. Shlygina, A. R. Brodskii, B. K. Musaev, A. A. Shapovalov**

“D. V. Sokolsky Institute of Fuel Catalysis and Electrochemistry”, AS, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: i.shlygina@ioce.kz , albrod@list.ru

**Key words:** quantum chemical calculations, heterogeneous catalytic systems.

**Abstract.** The models of Rh, Pd atoms and clusters adsorption on (0 0 1)O and (1 0 0)Al<sub>2</sub>O faces of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mono-crystal where designed using the method of digital modeling (Material Studio, Accelrys software). The structures were optimized by means of molecular mechanics. Quantum chemical calculations (Gaussian-09 software) were made for surface fragments of the relevant faces with Rh, Pd atoms and clusters. The geometry of Rh, Pd atoms and clusters on the fragments of the faces was optimized using semiempirical PM6 software. Single point DFT/B3LYP/LanL2DZ calculations were made for optimized structures.

The forms of Rh, Pd atoms and clusters adsorption on fragments of (0 0 1)O and (1 0 0)Al<sub>2</sub>O faces of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, were determined. It was shown that in the framework of the adsorption models the properties of Rh, Pd atoms and clusters depends on the face.

УДК 530.145;542.971.3

## **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ, АКТИВНЫХ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.**

**I. ЛОКАЛИЗАЦИЯ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ Rh, Pd  
НА ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, Б. К. Мусаев, А. А. Шаповалов**

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** квантово-химические расчеты, гетерогенные каталитические системы.

**Аннотация.** Построены модели адсорбции атомов и кластеров металлов Rh, Pd на гранях (00 1)O и (1 0 0)Al<sub>2</sub>O монокристалла  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с применением методов численного моделирования (лицензионный программный пакет Material Studio, Accelrys). Проведена оптимизация их геометрии методом молекулярной механики. Для фрагментов поверхности соответствующих граней с адсорбатом проведены квантово-химические расчеты (лицензионный программный пакет Gaussian-09). Геометрия адсорбата на фрагментах граней оптимизирована методом PM6, после чего проводился расчет полученных структур методом DFT с функционалом B3LYP в базисе LanL2DZ.

Определены формы адсорбции атомов и кластеров металлов Rh, Pd на фрагментах граней (00 1)O и (1 0 0)Al<sub>2</sub>O  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что в рамках полученных моделей адсорбции свойства адсорбата зависят от грани, на которую осуществляется адсорбция.

Моделирование современных нанесенных катализаторов нефтехимической промышленности может осуществляться на разных уровнях - от уравнений кинетики реакций до молекулярного дизайна[1-3]. При этом разработка моделей на молекулярном уровне требует определенных представлений о строении оксидного носителя [4, 5].

В работе модели поверхности кристаллита  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  были представлены поверхностным слоем разных граней идеального кристалла. Предполагалось, что поверхность кристаллита граничит с вакуумом. Исследовалась адсорбция атомов и малых кластеров металлов Rh, Pd на гранях  $(00\bar{1})\text{O}$  и  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ . Методики построения модели элементарной ячейки оксида алюминия и поверхности выбранных граней, описаны в [6].

Определение наиболее выгодных положений атомов и кластеров металлов над поверхностью граней  $(00\bar{1})\text{O}$  и  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$  проводилось в рамках метода молекулярной механики (МММ) для периодических структур. Для расчетов использовались модули Forcite, Adsorption Locator из лицензионного программного пакета Material Studio, фирмы Accelrys. Для поиска минимумов на многомерных потенциальных поверхностях, соответствующих наиболее вероятным формам

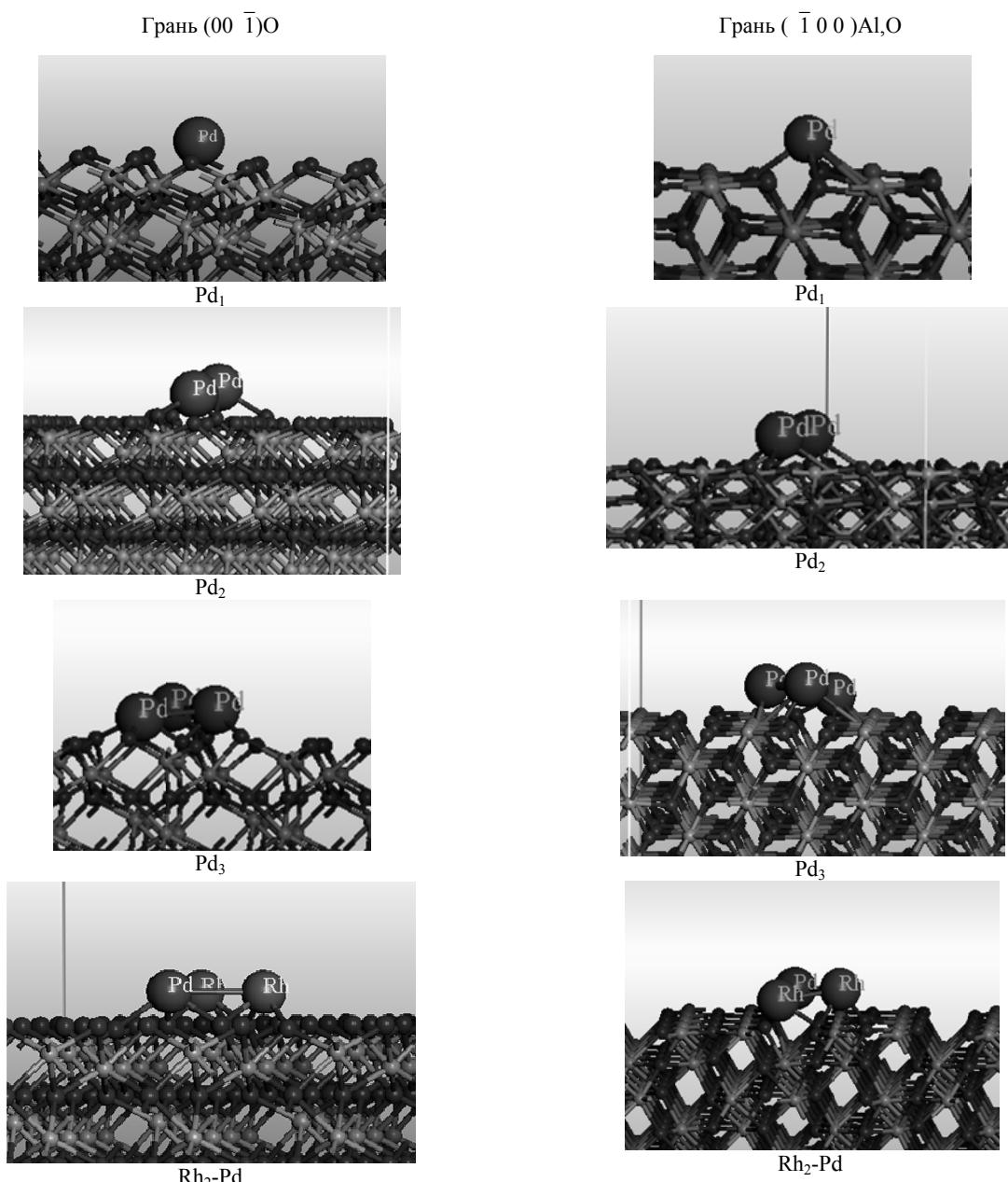


Рисунок 1 – Наиболее вероятные центры адсорбции атомов и кластеров Pd и Rh на различных гранях  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  по результатам расчета с помощью модуля Adsorption Locator

адсорбции, в модуле Adsorption Locator используется метод Монте-Карло на базе МММ. В расчетах использовалось силовое поле Universal [7]. Оно включает гармонические потенциалы, характеризующие действие сил при изменении длин связей, валентных и диэдриальных углов. Невалентные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) описываются при помощи потенциала Леннард-Джонса и электростатического потенциала, для которого в рассматриваемых периодических структурах используется суммирование по Эвальду. Заряды на атомах решетки для учета электростатических взаимодействий получены из расчета фрагмента решетки квантово-химическим методом HF/6-31G(d,p) с использованием комплекса программ Gaussian-09 [8]. Расчет зарядов на атомах биметаллических кластеров Rh-Pd проводился методом B3LYP/LanL2DZ [9, 10].

Для поиска возможных конфигураций, возникающих при адсорбции, в модуле Adsorption Locator используется процедура "отжига". В результате расчетов определены наиболее вероятные формы адсорбции кластеров, которые показаны на рисунке 1.

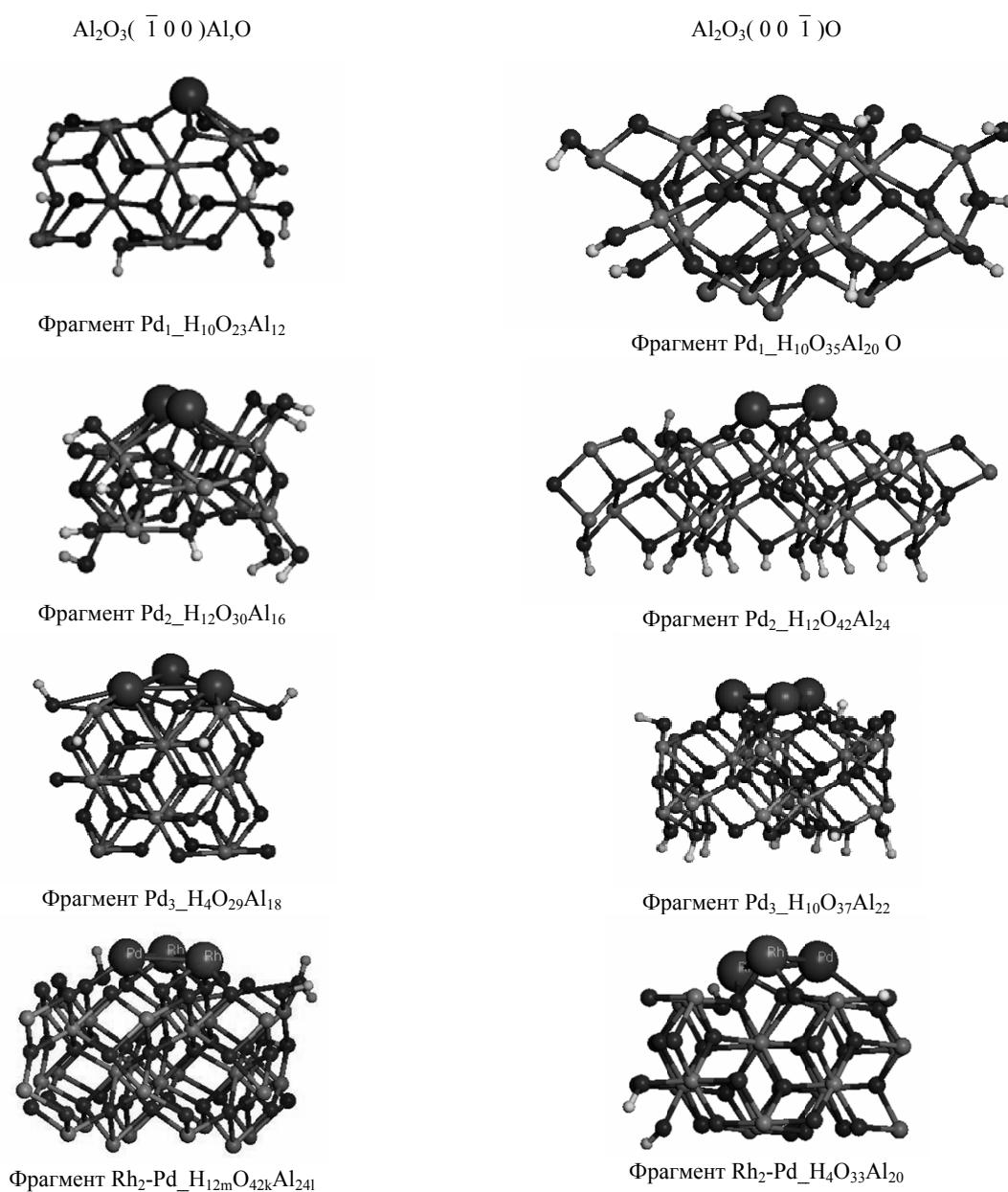


Рисунок 2 – Модели кластеров Rh, Pd на фрагментах граней  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В идеальном кристалле  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  плоскость  $(00\bar{1})$  можно провести, смещающая параллельно самой себе, через плотноупакованный слой атомов и кислорода или через центры атомов алюминия, занимающих октаэдрические пустоты над или под этим плотноупакованным слоем. Здесь рассматривается ситуация, когда поверхность грани  $(00\bar{1})$  покрыта атомами кислорода. Следовательно, атомы нанесенного металла взаимодействуют с анионами кислорода. Плоскость  $(\bar{1}00)$  всегда проходит через атомы кислорода и алюминия, т.е. на поверхности присутствуют как катионы алюминия, так и анионы кислорода.

Для проведения квантово-химических расчетов с оптимизацией геометрии кластеров на поверхности граней построены «супермолекулы», включающие фрагменты поверхностей  $(00\bar{1})\text{O}$ ;  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$  и кластеры Rh, Pd. Из периодических структур произвольно вырезались фрагменты поверхностей с адсорбированными атомами или кластерами. Размер фрагмента выбирался так, чтобы окружение кластеров сохранялось во второй и третьей координационной сфере, а количество атомов алюминия и кислорода было близко к стехиометрическому. "Оборванные" валентности закрывались атомами водорода. Полученные структуры «супермолекул» приведены на рисунке 2.

Оптимизация геометрии кластеров металлов над фрагментом поверхности грани с фиксированной геометрией проводилась в рамках полуэмпирического квантово-химического метода PM6 (лицензионный программный пакет Gaussian-09 [8]). Для полученных оптимизированных структур проведены расчеты без дополнительной оптимизации методом функционала матрицы плотности с гибридным функционалом B3LYP [9] и базисом LANL2DZ [10].

Как следует из таблицы 1, энергии адсорбции металлических кластеров выше на поверхности грани  $(00\bar{1})\text{O}$ . Перенос электронной плотности происходит от кластера к поверхности, при этом заряды на кластерах составляют примерно половину от заряда электрона на каждый атом металла. Это связано с тем, что на данной грани атомы металла взаимодействуют с атомами кислорода. На грани  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$  атомы кластера могут взаимодействовать как с атомами кислорода, так и с атомами алюминия.

Энергии адсорбции для этой грани в 2-3 раза меньше соответствующих величин для грани  $(00\bar{1})\text{O}$ . Для кластера Pd<sub>3</sub> на грани  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$  получено метастабильное состояние с  $\Delta E_{ads} = -48,2$  ккал/моль, т.е. термодинамически существование такого кластера на этой грани менее выгодно, чем раздельное существование фрагмента грани и кластера.

Расчет показывает, что для атомов металла, связанных с атомами алюминия, перенос электронной плотности происходит с фрагмента грани на кластер. Суммарные заряды кластеров на грани  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$  положительны, но имеют разные знаки для атомов в кластере, и существенно ниже, чем заряды соответствующих кластеров на грани  $(00\bar{1})\text{O}$ . Для кластера Pd<sub>3</sub> на грани  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$  суммарный заряд отрицателен.

Результаты квантово-химического расчета фрагментов поверхности граней  $(00\bar{1})\text{O}$  и  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$  с "нанесенными" кластерами Rh, Pd методом DFT (B3LYP/LANL2DZ)

Грань	$(00\bar{1})\text{O}$			
Кластер	Pd <sub>1</sub> (H <sub>10</sub> O <sub>35</sub> Al <sub>20</sub> )	Pd <sub>2</sub> (H <sub>12</sub> O <sub>42</sub> Al <sub>24</sub> )	Pd <sub>3</sub> symm (H <sub>10</sub> O <sub>38</sub> Al <sub>22</sub> )	Rh <sub>2</sub> -Pd (H <sub>6</sub> O <sub>48</sub> Al <sub>32</sub> )
$\Delta E_{ads}$ , ккал/моль	168,2	222,2	244,2	336,7
Q, е	+0,427	+1,154	+1,602	+1,463
Грань	$(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$			
Кластер	Pd <sub>1</sub> (H <sub>10</sub> O <sub>23</sub> Al <sub>12</sub> )	Pd <sub>2</sub> (H <sub>12</sub> O <sub>30</sub> Al <sub>16</sub> )	Pd <sub>3</sub> symm (H <sub>4</sub> O <sub>29</sub> Al <sub>18</sub> )	Rh <sub>2</sub> -Pd (H <sub>12</sub> O <sub>30</sub> Al <sub>16</sub> )
$\Delta E_{ads}$ , ккал/моль	64,6	60,3	-48,2	46,9
Q, е	+0,090	+0,635	-0,379	+0,090

$\Delta E_{ads} = E_{tot}(\text{supermol}) - E_{tot}(\text{clust}) - E_{tot}(\text{support})$

$\Delta E_{ads}$  - энергия адсорбции;  $E_{tot}(\text{supermol})$  - полная энергия "супермолекулы", представляющей фрагмент поверхности с кластером металла;  $E_{tot}(\text{clust})$  - полная энергия кластера;  $E_{tot}(\text{support})$  - полная энергия фрагмента поверхности носителя.

**Заключение.** Таким образом, путем статистических расчетов на основе метода молекулярной механики для атомов и кластеров Rh, Pd определено положение над кристаллографическими поверхностями (00 1)O и ( 1 00)Al<sub>2</sub>O. Полученная геометрия атомов и кластеров над заданными поверхностями позволила построить фрагменты соответствующих граней с атомами и кластерами. Это сделало возможным квантово-химические расчеты в приближении "супермолекулы". Проведена оптимизация положения атомов и кластеров Rh, Pd на различных гранях α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полуэмпирическим квантово-химическим методом PM6. Последующий расчет в приближении функционала матрицы плотности с потенциалом B3LYP в базисе LanL2DZ показал, что энергии адсорбции аналогичных кластеров и перенос электронной плотности между поверхностью грани и кластером на разных гранях существенно различны.

Следовательно, при интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать особенности взаимодействия нанесенных металлов с различными гранями кристаллитов носителя. В свою очередь учет этих особенностей в перспективе может позволить проводить более тонкую настройку каталитических систем к конкретным задачам.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Алиев Р.Р. Состояние и перспективы производства отечественных катализаторов нефтепереработки. // IV Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова. "Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации" / - Новосибирск 2010, С. 17
- [2] Х.Д.Хельтье, В.Зиппль, Д.Роньян, Г.Фолькерс. Молекулярное моделирование. Теория и практика. – Москва.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 318 с.
- [3] Miller J.T., Kropf A.J., Zha Y., Regalbuto J.R., Delannoy L., Louis C., Bus E., van Bokhoven J.A.. The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. // Jurnalof Catalysis. – 2006. - v.240 - P.222 - 234.
- [4] Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. - М.:Химия, 1991. - 240 с.
- [5] Knozinger H., Ratnasamy P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites // Catal. Rev. Sci. Eng. - 1978. - Vol. 17. - P. 31-70.
- [6] Шлыгина И.А., Чанышева И.С., Мусаев Б.К., Бродский А.Р.. Квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы - зонда CO на кристаллографических поверхностях монокристалла α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Известия НАН РК. Серия химическая. - 2014. - № 4. - С. 43-49.
- [7] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III, and W. M. Skiff, “UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations,” *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10024-35.
- [8] Gaussian 09, Revision C.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi RNormand., J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazeyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [9] Dunning T. H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. // *J. Chem. Phys.*. - 1989 - 90. - C.1007-10023.
- [10] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. // *J. Chem. Phys.*. - 1997. - 107. - C. 8554-8560.

#### REFERENCES

- [1] Aliyev R.R. Sostoyaniye i perspektivny proizvodstva otechestvennykh katalizatorov neftepererabotki . IV Seminar pamyati professora YU.I. Yermakova . " Molekulyarnyy dizayn katalizatorov i kataliz v protsessakh pererabotki uglevodorodov i polimerizatsii " - Novosibirsk **2010**, 17 ( in Russ. ).
- [2] KH.D.Khol'tye , V.Zippel' , D.Ron'yan , G.Fol'kers . Molekulyarnoye modelirovaniye . Teoriya i praktika . Moskva. Binom . Laboratoriya znanii. **2010**, 318 p. ( in Russ. ).
- [3] Miller J.T., Kropf A.J., Zha Y., Regalbuto J.R., Delannoy L., Louis C., Bus E., van Bokhoven J.A.. The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. *Jurnalof Catalysis*. **2006**, 240, 222 - 234. (in Eng.)
- [4] Stiles Alvin B.. Catalyst Supports and Supported Catalysts. Theoretical and Applied Concepts. *M.. Himija*, **1991**, 240 p. (in Russ.).

- [5] Knozinger H., Ratnasamy P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1978**, 17, 31-70 (in Eng.).
- [6] Shlygina I.A., Chanyshcheva I.S., Musaev B.K., A.R.Brodskii Quantum-chemical modeling of CO adsorption on the faces of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mono-crysta. *Izvestiya NAN RK Seriya khimicheskaya*. **2014**, 4, 43-49 (in Russ.).
- [7] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III, and W. M. Skiff. UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations,. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10024-10035. (in Eng.)
- [8] Gaussian 09, Revision C.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi RNORMAND., J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2010**.
- [9] Dunning T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007-23. (in Eng.).
- [10] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 8554-8560. (in Eng.).

## МҰНАЙ-ХИМИЯ СИНТЕЗІНДЕГІ БЕЛСЕНДІ КАТАЛИЗАТОРДЫ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ. I. $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> МОНО КРИСТАЛДЫҢ ЖИЕКТЕРІНДЕГІ Rh, Pd КІШІ КЛАСТЕРЛЕРІДІ ОҚШАУЛАУ.

**И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, Б. К. Мусаев, А. А. Шаповалов**

"Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты" АҚ,  
Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** кванттық химия есептеулері, гетерогенді катализатор жүйелері.

**Аннотация.**  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> монокристалының (00  $\bar{1}$ ) О және ( $\bar{1}$  00) Al, O жиектеріндегі Rh, Pd металл атомдары және Rh, Pd кластерлері бар адсорбциясын сандық модельдеу әдістерін (Material Studio, Accelerys программа пакеті) қолданып, модельдер күрүлған. Молекулалық механика әдісімен олардың геометриясын онтайландыру өткізілген. Адсорбатпен тиісті қырлар бетіндегі үзінділеріне кванттық-химиялық есептеулер жүргізілген (Gaussian-09 программа пакеті). Адсорбат үзінділер жүздерін PM6 әдісі арқылы геометриясы онтайландырылған, содан кейін табылған күрүлымдарды B3LYP функционалды бар DFT әдісін қолданып, LanL2DZ базис ішінде есептеу жүргізілген.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> монокристалының (00  $\bar{1}$ ) О және ( $\bar{1}$  00) Al, O  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> жиектеріндегі Rh, Pd металл атомдары және Rh, Pd кластерлерінің адсорбция пішіні анықталған.

Көрсеткендей, табылған модельдер ішіндегі адсорбция орталығы және адсорбат қасиеттері, қай бетте жүзеге асырылып отқанына байланысты.

Поступила 29.07.2015г.

## **Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www:nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*  
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 16.10.2015.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
10,25 п.л. Тираж 300. Заказ 5.