

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

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 ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

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

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

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 **Мангашян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

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. Башов**; 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**

Редакционный совет:

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>

© 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. Burkhitbayev**, 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>

© 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), 110 – 117

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF Cu-La ATOMS AND CLUSTERS LOCATION ON THE FACES OF α -AL₂O₃ MONO-CRYSTAL

I. A. Shlygina, A. R. Brodskii, I. S. Chanysheva, B. K. Musaev

“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 Cu, La atoms and diatomic bimetallic cluster Cu - La adsorption on $(00\bar{1})O$ and $(\bar{1}00)Al_2O_3$ faces of α -Al₂O₃ mono-crystal were designed using the method of digital modeling (Material Studio, Accelrys software). Quantum chemical calculations (Gaussian-09 software) were made for surface fragments of the relevant faces with Cu, La atoms and the cluster.

The geometry of Cu, La atoms and the cluster 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 Cu, La atoms and the cluster adsorption on fragments of $(00\bar{1})O$ and $(\bar{1}00)Al_2O_3$, were determined. It was shown that in the framework of the adsorption models the properties of Cu, La atoms and diatomic cluster Cu - La depends on the face.

УДК 530.145;542.971.3

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ, АКТИВНЫХ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ. II. ЛОКАЛИЗАЦИЯ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ Cu, La НА ГРЯНЯХ МОНОКРИСТАЛЛА α -AL₂O₃

И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, И. С. Чанышева, Б. К. Мусаев

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

Ключевы слова: квантово-химические расчеты, гетерогенные каталитические системы.

Аннотация. Построены модели адсорбции атомов Cu, La и двухатомного биметаллического кластера Cu-La на гранях $(00\bar{1})O$ и $(\bar{1}00)Al_2O_3$ монокристалла α -Al₂O₃ с применением методов численного моделирования (лицензионный программный пакет Material Studio, Accelrys). 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 Cu, La и двухатомного биметаллического кластера Cu-La на фрагментах граней $(00\bar{1})O$ и $(\bar{1}00)Al_2O_3$. Показано, что в рамках полученных моделей центры адсорбции и свойства адсорбата зависят от грани, на которую осуществляется адсорбция.

Создание современных высокотехнологичных катализаторов может быть обеспечено их предварительным дизайном и нанотехнологиями, которые позволяют воплотить "дизайнерский проект" в работающую каталитическую систему. Для гетерогенных нанесенных катализаторов необходимо достижение эффективного распределения активной фазы в носителе. При этом следует различать распределение активной фазы в масштабе гранулы катализатора, по порам

между поликристаллическими зёрнами, по микропорам между кристаллитами в объёме поликристаллического зёрна [1, 2] поскольку атомы металла в скоплениях разного объёма могут иметь принципиально различное электронное состояние. При создании расчетных моделей необходимо учитывать и другие факторы, в частности, можно ли рассматривать кластер металла на стенке поры как кластер на поверхности кристаллита, а также найти стабильные местоположения для отдельных частиц или их небольших скоплений, оценить их стабильность и способность служить активными центрами. При этом само понятие "активный центр" обычно связывается с дефектами структуры, такими как межзёрненные границы, ступеньки на гранях кристаллитов, выходы дислокаций. В [3] активный центр определяется как поверхностный атом основной решетки со свободной связью, свободная связывающая орбиталь с большим сродством к электрону, занятая связывающая орбиталь с низким потенциалом ионизации и др. Такие центры могут принадлежать однородной поверхности или находиться в ее неоднородных областях, где активность их часто бывает выше. При этом "полидисперсность окисных катализаторов и связанные с этим выход различных граней кристаллической решетки, и возможная дефектность окислов обуславливают неоднородность каждого из типов центров адсорбции и различия в их реакционной способности [3]. Вместе с тем, вопрос о природе и структуре активных центров на разных кристаллографических гранях до настоящего времени остаётся открытым.

Численное моделирование поверхности кристаллитов оксидного носителя позволяет определить возможность образования активных центров, содержащих атомы металла, на регулярной поверхности грани, и оценить их относительную стабильность на разных гранях. Решению этой задачи и посвящена данная работа.

В данной работе использовались модули Visualizer, Forcite и Adsorption Locator из лицензионного программного пакета Material Studio, Accelrys, позволившие построить модели поверхности, установить наиболее вероятное положение атомов или малых кластеров нанесенного металла над поверхностью, и лицензионный программный пакет Gaussian-09, с помощью которого проведена квантово-химическая оптимизация их геометрии. Исследована адсорбция атомов Cu, La и двухатомного биметаллического кластера Cu-La на гранях $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}_2\text{O}_3$ монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Построение граней монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ подробно описано в [4]. Поиск наиболее вероятных мест адсорбции атомов и двухатомного кластера проводился для периодических структур (модуль Adsorption Locator) с силовым полем Universal [4] по использованной ранее методике [5, 6]. При определении наиболее вероятных форм адсорбции использовался статистический подход с алгоритмом "отжига" на базе метода молекулярной механики). Расчет зарядов, которые использованы в расчетах Adsorption Locator для атомов в кластере Cu-La, проводился методом функционала матрицы плотности [7] с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP [8] с базисом LanL2DZ [9]. Проведенные расчеты позволили выделить ряд центров адсорбции атомов металла на поверхности носителя. На рисунке 1, 2 показаны фрагменты поверхности двух граней оксидного носителя. Обозначение центров, в которых располагаются атомы Cu и La на фрагментах граней $(00\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 00)\text{Al}_2\text{O}_3$, дано на рисунках 1, 2.

На рисунке 1а фрагмент поверхности грани $(00\ \bar{1})\text{O}$ содержит три плоскости, заполненные атомами кислорода с плотнейшей упаковкой. Поверхностный слой кислорода обозначен кружками большего диаметра (разные размеры атомов алюминия в слоях позволяют различить их на рисунке 1б). Между плоскостями, заполненными атомами кислорода с плотнейшей упаковкой, лежат два слоя атомов алюминия. Атомы Al3 под поверхностным слоем имеют размер больший, чем атомы в самом нижнем слое. Следующие по размеру атомы Al2 лежат над вторым по глубине плотноупакованным слоем атомов кислорода, и еще больший размер имеют атомы Al1, лежащие под ним. Эти атомы «видны» с поверхности, поскольку они лежат под октаэдрической пустотой. Соответствующий центр адсорбции обозначен как C1, причем проведенные расчеты показывают, что это наиболее часто встречающееся местоположение адсорбированного атома металла. В объёме кристалла над этим центром должен был бы лежать атом алюминия следующего слоя, повторяющего слой Al1. Таким образом, центр C1 представляет собой катионную вакансию, которая в случае роста кристалла должна была бы заполниться в первую очередь. Катионная вакансия на месте атомов алюминия следующего, также отсутствующего на рисунке слоя Al2 представляет

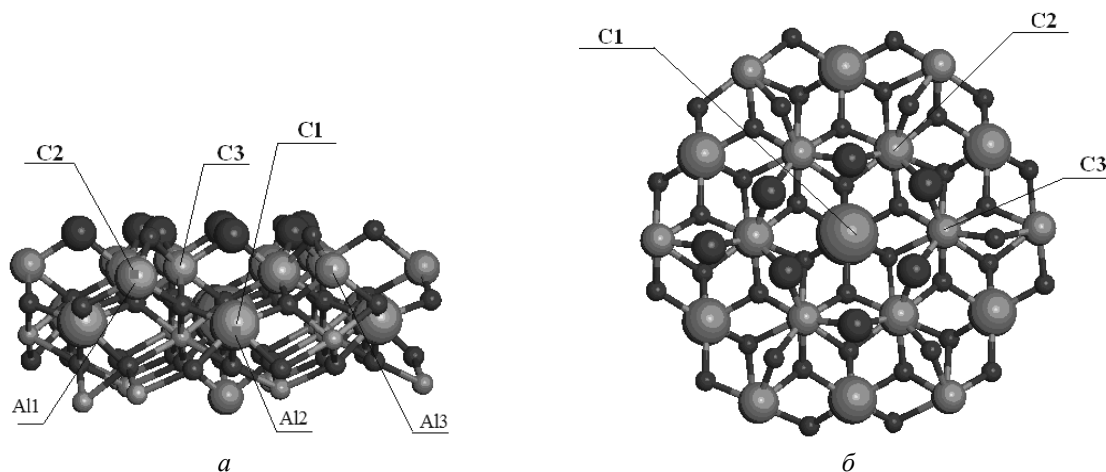


Рисунок 1 – Активные центры C1, C2, C3 на поверхности $(00\bar{1})O$: а – вид сбоку; б – вид сверху.
Атомы кислорода – темносерые, атомы алюминия – светлосерые.

центр C2. Центр C3 соответствует положению атома алюминия Al3 над плотноупакованным слоем атомов кислорода, который должен был бы лежать над слоями Al1 и Al2. В объеме кристалла α - Al_2O_3 все катионы алюминия находятся в октаэдрическом окружении кислородных анионов, но на базальной поверхности они связаны с тремя атомами кислорода, т.е. имеют дефектную тетраэдрическую координацию (эту ситуацию можно рассматривать, как отсутствие одной из связей в тетраэдрическом окружении Al или трех связей в октаэдрическом окружении).

На рисунке 2 показан фрагмент поверхности грани $(\bar{1}00)Al, O$. При оптимизации геометрии поверхностного слоя в рамках МММ на ней возникает волнистый рельеф, связанный с изменением межплоскостных расстояний (эффект известен, как «релаксация поверхности»). Углубления и гребни рельефа параллельны рядам атомов алюминия и кислорода, что видно на рисунке 2а. Пары атомов алюминия и кислорода, выделенные большим диаметром на рисунке 2а, разделены расстоянием 4.759 \AA . Характерные места адсорбции атомов металла находятся между такими атомами алюминия или кислорода на гребнях рельефа. Таким образом, атом адсорбированного металла.

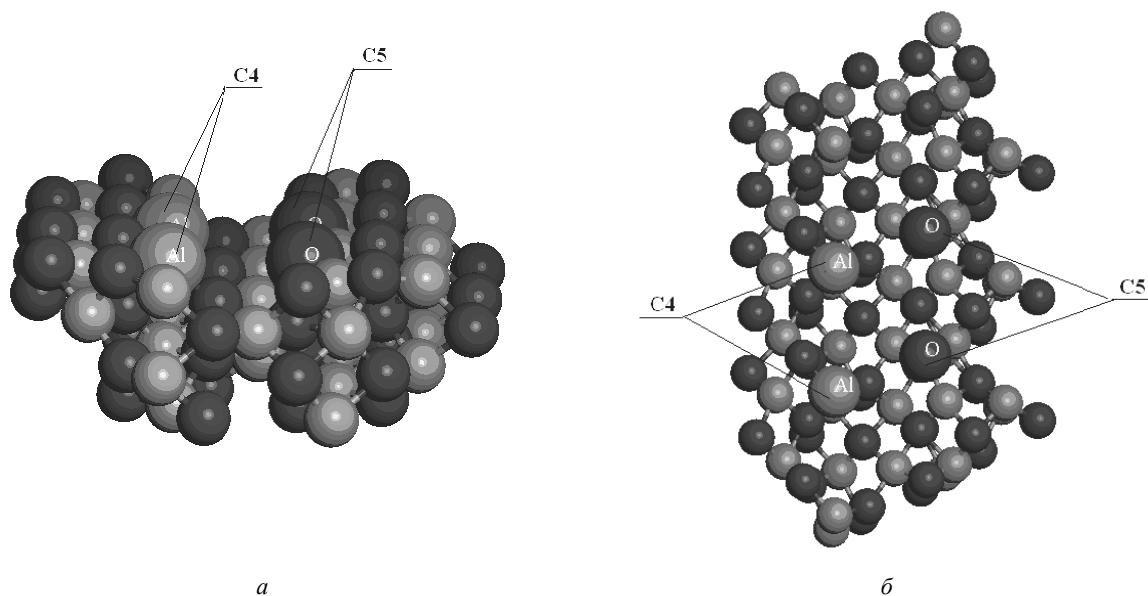
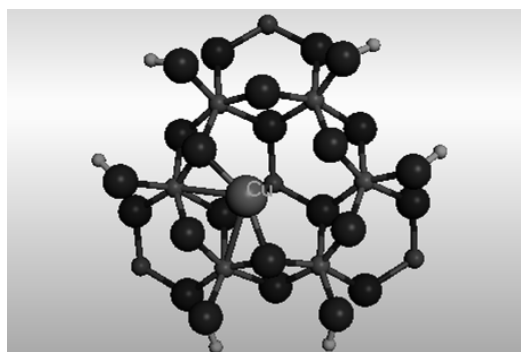


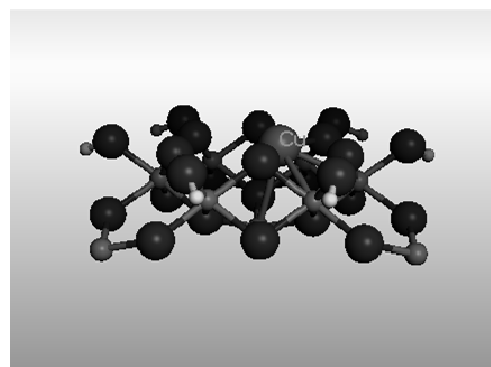
Рисунок 2 – Активные центры на поверхности $(\bar{1}00)Al, O$: а – вид сбоку; б – вид сверху.
Атомы кислорода – темносерые, атомы алюминия – светлосерые

Таким образом, по результатам проведенных расчетов адсорбированный атом металла на грани $(00\bar{1})\text{O}$ занимает катионную вакансию, а на грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ образует дефект внедрения.

Квантово-химические расчеты с оптимизацией положения атомов меди и лантана, а также кластера Cu-La на поверхности граней $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводились двухуровневым методом ONIOM (пакет программ Gaussian-09, [10]). Высокий уровень в приближении функционала плотности (B3LYP/LanL2DZ) использовался для атомов и кластеров Cu, La, геометрия которых по отношению к фрагменту поверхности оптимизировалась. Низкий уровень (полуэмпирический квантово-химический метод PM6) был применен к фрагменту поверхности с фиксированными («замороженными») координатами атомов. Результаты оптимизации геометрии показаны на рисунках 3–5.

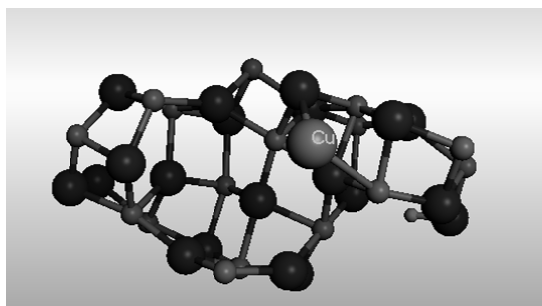


а

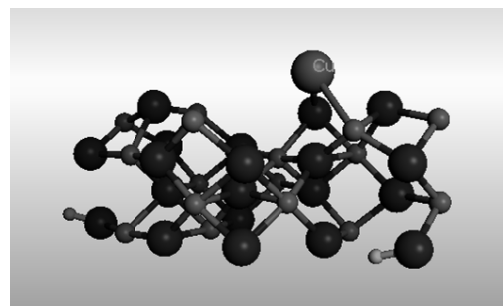


б

Фрагмент грани $(00\bar{1})\text{O}$ с адсорбированным атомом Cu



а



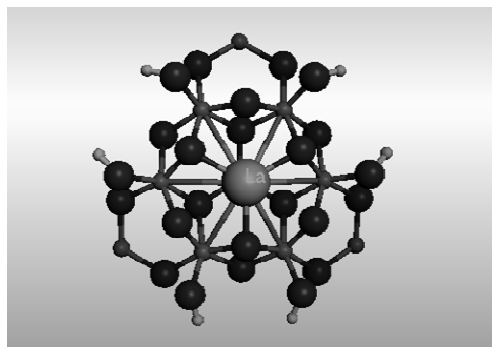
б

Фрагмент грани $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}$ с адсорбированным атомом Cu

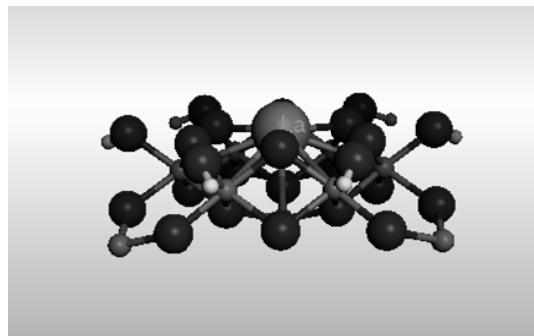
Рисунок 3 – Оптимизированное положение атома меди (Cu1) на гранях оксида алюминия:
а – вид сверху, б – вид сбоку.

Атом меди на грани $(00\bar{1})\text{O}$ занимает положение, слегка смещенное к краю октаэдрической пустоты в центре С1. Расстояния от атома меди до ближайших атомов кислорода находятся в интервале 1.87-1.92 Å. При адсорбции на грани $(\bar{1}00)$ атом Cu занимает центр С4 между атомами алюминия, расстояние до которых порядка 2.33 Å. При этом расстояние до ближайшего атома кислорода составляет = 2.01 Å.

Положение в центре С1 для лантана является наиболее выгодным. Расстояния La – O находятся в пределах 2.01 Å, расстояние La – Al - 2.94 Å. При адсорбции на грани $(\bar{1}00)$ атом La занимает центр С4 на поверхности грани $(\bar{1}00)$. Расстояния между атомом La и атомом O поверхности варьируют от 2.15 до 2.39 Å. Расстояния La-Al находятся в интервале 2.25 – 3.09 Å.

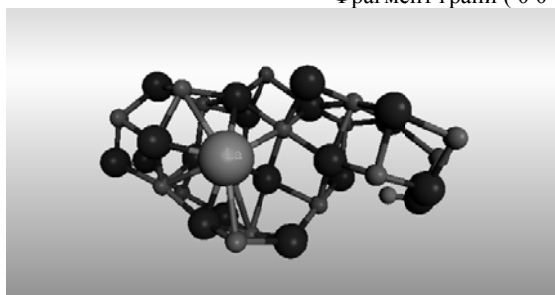


а

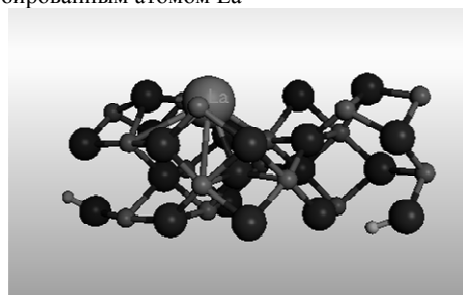


б

Фрагмент грани $(00\bar{1})O$ с адсорбированным атомом La



а



б

Фрагмент грани $(\bar{1}00)Al_2O_3$ с адсорбированным атомом La

Рисунок 4 – Оптимизированное положение атома лантана (La1) на гранях оксида алюминия:
а – вид сверху, б – вид сбоку

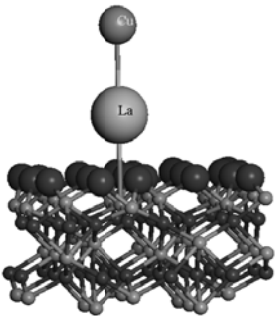
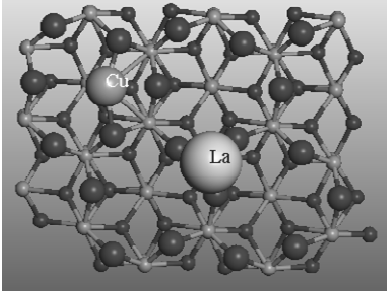
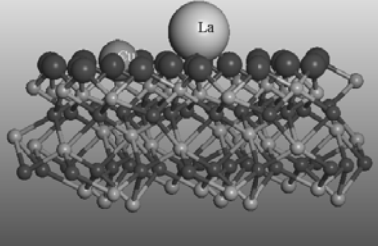
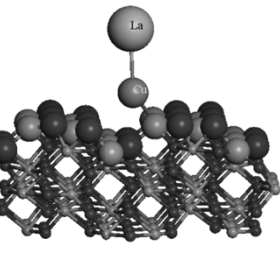
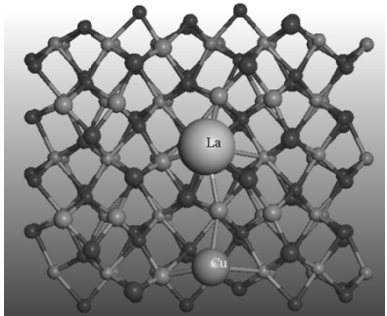
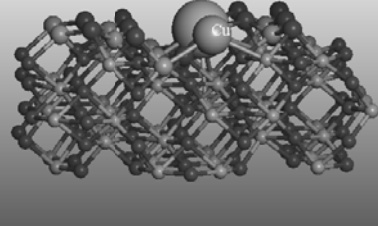
<p>Грань $(00\bar{1})O$</p> 	 <p>а</p>	 <p>б</p>
<p>Исходное положение Расчет Adsorption Locator</p>	<p>Оптимизированное положение а – вид сверху, б - вид сбоку</p>	
<p>Грань $(\bar{1}00)Al_2O_3$</p> 	 <p>а</p>	 <p>б</p>
<p>Исходное положение Расчет Adsorption Locator</p>	<p>Оптимизированное положение а – вид сверху, б - вид сбоку</p>	

Рисунок 5 – Исходное и оптимальное положение атомов кластера Cu-La на гранях $(00\bar{1})O$ и $(\bar{1}00)Al_2O_3$

На рисунке 5 показаны результаты расчета адсорбции кластера Cu-La на фрагментах поверхности граней $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$, O. Приведено исходное положение кластеров Cu - La на гранях $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O, полученное с помощью модуля Adsorption Locator. В результате квантово-химической оптимизации атом меди мигрирует к активному центру C1 и занимает место на стенке октаэдрической пустоты. Атом лантана занимает центр C3.

Поверхностные атомы O грани $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и поверхностные атомы O, Al грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O имеют увеличенный диаметр.

На грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O кластер Cu-La направлен по перпендикуляру к плоскости. При оптимизации геометрии в квантово-химическом расчете атомы Cu-La занимают положение между атомами алюминия в центрах C4.

В таблице приведены теплоты стабилизации атомов Cu,La и двухатомного кластера на гранях $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные полуэмпирическим методом PM6, который хорошо воспроизводит величины термодимических параметров. Как следует из таблицы 1, теплота адсорбции атомов Cu, La и кластера Cu-La на грани $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ выше, чем на грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O. При взаимодействии с поверхностным слоем кислорода, занимая катионные вакансии, атомы металла окисляются, что дает выигрыш в энергии. На грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O атомы Cu, La встраиваются в цепочку катионов Al, образуя дефекты внедрения. Они также отдают часть электронной плотности носителю, но в меньшей степени, чем при «залечивании» катионных вакансий.

Результаты квантово-химического расчета фрагментов поверхности граней $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O с "нанесенными" кластерами Cu и La методом PM6

Грань	$(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$	$(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O	$(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$	$(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O	$(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$	$(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O
Кластер	Cu ₁	Cu ₁	La ₁	La ₁	Cu-La	Cu-La
E _{tot} (supermol), a.e.	-0.75581	-1.033743	-1.74238	-5.46090	-4.51107	-7.45677
E _{tot} (support), a.e.	-0.67954	-1.07729	-0.22730	-4.64841	-3.38556	-6.36982
E _{tot} (clust), a.e.	+0.12860		+0.12015		+0.12106	
ΔE a.e.	0.204878	0.0850556	1.6352274	0.9326432	1.2465628	1.2080051
э.В.	5.575	2.314	44.494	25.377	33.919	32.869
ккал/моль	+128.6	+53.4	+1026.4	+585.4	+782.5	+758.3
ΔQ, e	+0.641	+0.280	+0.689	+0.446	Cu 1.270 La 0.778	Cu 0.198 La 0.283
ΔE _{ads} = E _{tot} (supermol) - E _{tot} (clust) - E _{tot} (support). ΔE _{ads} - энергия адсорбции; E _{tot} (supermol) - полная энергия "супермолекулы", представляющей фрагмент поверхности с кластером металла; E _{tot} (clust) - полная энергия кластера; E _{tot} (support) - полная энергия фрагмента поверхности носителя.						

В таблице приведены теплоты стабилизации атомов Cu,La и двухатомного кластера на гранях $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ и $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные полуэмпирическим методом PM6, который хорошо воспроизводит величины термодимических параметров. Как следует из таблицы 1, теплота адсорбции атомов Cu, La и кластера Cu-La на грани $(0\ 0\ \bar{1})\text{O}$ выше, чем на грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O. При взаимодействии с поверхностным слоем кислорода, занимая катионные вакансии, атомы металла окисляются, что дает выигрыш в энергии. На грани $(\bar{1}\ 0\ 0)\text{Al}$ O атомы Cu, La встраиваются в цепочку катионов Al, образуя дефекты внедрения. Они также отдают часть электронной плотности носителю, но в меньшей степени, чем при «залечивании» катионных вакансий.

Таким образом, полученные результаты показывают, что на поверхности кристаллитов оксидного носителя атомы металла образуют активные центры разного типа в зависимости от индексов грани, выходящей на поверхность поликристаллического зерна.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смоликов М.Д., Белый А.С., Удрас И.Е., Кирьянов Д.И. Дизайн распределения активного компонента по порам в катализаторах гидрокаталитических процессов нефтепереработки // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2007. - т. LI. - №4. - С.48-56.
- [2] Тузиков Ф.В., Бекк И.Э., Тузикова Н.А., Бухтияров В.И. Новый метод оценки дисперсности нанесенных металлических наночастиц и степени их взаимодействия с матрицами-носителями // Журнал структурной химии. - 2010. - Том 51. - С. S7-S16.
- [3] Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. - Новосибирск: Наука. 1984. - 246 с.
- [4] Rappé A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., W. A. G. III, and Skiff W. M. UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - 114. - P.10024-10035.
- [5] Шлыгина И.А., Чанышева И.С., Мусаев Б.К., Бродский А.Р. Квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы - зонда СО на кристаллографических поверхностях монокристалла α -Al₂O₃ // Известия НАН РК Серия химическая. - 2014. - №4. - С.43-49.
- [6] Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Мусаев Б.К., Шаповалов А.А. Квантово-химическое моделирование катализаторов, активных в нефтехимическом синтезе. I. Локализация малых кластеров Rh, Pd на гранях монокристалла α -Al₂O₃ // Известия НАН РК Серия химическая. - В печати.
- [7] Kohn W. and Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. // Phys. Rev. - 1965. - 140. - P. A1133-A138.
- [8] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. // J. Chem. Phys. - 1997. - 107. - P. 8554-60.
- [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. - P.1007-1023.
- [10] 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 R.Normand, 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.

REFERENCES

- [1] Smolikov M.D., Belyy A.S., Udras I.Ye., Kir'yanov D.I. Dizayn raspredeleniya aktivnogo komponenta po poram v katalizatorakh gidrokataliticheskikh protsessov neftepererabotki. *Ros. khim. zh. (Zh. Ros khim. Ob - va im. D.I. Mendeleeva)*, **2007**, 51, 48-56 (in Russ.)
- [2] Tuzikov F.V., Bekk I.E., Tuzikova N.A., Bukhtiyarov V.I. Novyy metod otsenki dispersnosti nanesennykh metallicheskh nanochastits i stepeni ikh vzaimodeystviya s matrirtsami - nositelyami. *Zhurnal strukturnoy khimii*. **2010**, 51, 7 - 16 (in Russ.)
- [3] Davydov A.A. IK - spektroskopiya v khimii poverkhnosti okislov. *Novosibirsk. Nauka*, **1984**, 246 p. (in Russ.)
- [4] Rappé A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., W. A. G. III, and Skiff W. M., UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10024-10035.
- [5] Shlygina I.A., Chanysheva I.S., Musaev B.K., A.R.Brodskii Quantum-chemical modeling of CO adsorption on the faces of α -Al₂O₃ mono-crystal. *Izvestiya NAN RK Seriya khimicheskaya*. **2014**, 4, 43-49. (in Russ.) (in Russ.)
- [6] Shlygina I.A., A.R.Brodskii, Musaev B.K., Shapovalov A.A. Quantum-chemical modeling of Rh, Pd small clusters adsorption on the faces of α -Al₂O₃ mono-crystal. *Izvestiya NAN RK Seriya khimicheskay*. V pechati. (in Russ.)
- [7] Kohn W. and Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133-A1138.
- [8] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 8554-8560.
- [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, 1007-1023.
- [10] 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 R.Normand, 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**.

**МҰНАЙ-ХИМИЯ СИНТЕЗІНДЕГІ БЕЛСЕНДІ КАТАЛИЗАТОРДЫ
КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ.
II. α -Al₂O₃ МОНО КРИСТАЛДЫҢ ЖИЕКТЕРІНДЕГІ Cu, La КІШІ КЛАСТЕРЛЕРІДІ ОҚШАУЛАУ**

И. А. Шлыгина, А. Р. Бродский, И. С. Чанышева, Б. К. Мусаев

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

Тірек сөздер: кванттық химия есептеулері, гетерогенді катализатор жүйелері.

Аннотация. α -Al₂O₃ монокристалының (00 $\bar{1}$)O және ($\bar{1}$ 00)Al₂O₃ жиектеріндегі адсорбциясын сандық модельдеу әдістерін (Material Studio, Accelerlys программа пакеті) қолданып, Cu, La атомдары және Cu, La екі атомдық биметалл кластерлері бар адсорбция модельдері құрылған. Адсорбатпен тиісті қырлар бетіндегі үзінділеріне кванттық-химиялық есептеулер жүргізілген (Gaussian-09 программа пакеті).

Адсорбат үзінділер жүздерін PM6 әдісі арқылы геометриясы оңтайландырылған, содан кейін табылған құрылымдарды V3LYP функционалы бар DFT әдісін қолданып, LanL2DZ базис ішінде есептеу жүргізілген. α -Al₂O₃ монокристалының (00 $\bar{1}$)O және ($\bar{1}$ 00)Al₂O₃ жиектеріндегі Cu, La атомдары және Cu, La екі атомдық биметалл кластерлерінің адсорбция пішіні анықталған.

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

Поступила 29.07.2015г.

CONTENTS

<i>Fazylov S.D., Satpayeva Zh.B., Nurkenov O.A., Tateyeva A.B., Karipova G.K., Issabekova D.S., Akhmetkarimova Zh.S.</i> IR analysis of the liquid product obtained by extraction processing coal.....	5
<i>Tuktin B.T., Zhandarov E.K., Shapovalova L.B.</i> The hydrotreating of gazoline and diesel oil fractions on modified zeolite catalysts KGO.....	10
<i>Kubasheva A.Zh., Tuktin B.</i> Modified by chromium and boron zeolite containing catalysts of the conversion of liquefied petroleum gas.....	16
<i>Bayeshov A.B., Toktar G., Mirzabekov B.E.</i> Cathodic redaction of previously dissolved elemental sulfur in alkaline with formation of sulfide ions.....	23
<i>Tukibayeva A.S., Łęska Bogusława, Tabisz Lukasz.</i> Comparison of nucleophilic substitution reactions between 3-chloroalkylsiloxanes and amines under different conditions of classical and microwave-assisted synthesis.....	29
<i>Tukibayeva Ainur, Kabylbekova Balzhan, Pankiewicz Radosław, Musiał Natalia, Łęska Bogusława, Rybachenko Volodymyr.</i> Spectroscopic and theoretical study of erythromycin and amphotericin B cation complexes.....	38
<i>Aidarova S., Tleuova A., Sharipova A., Bekturganova N., Grigoriyev D., Miller R.</i> Study of polymerized emulsions formed spontaneously and contained active substances.....	44
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Seysenova A.A., Kuanyshbekov E.E.</i> New nanosized ferro-chrome-manganites $\text{LaMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$) and their X-RAY studies.....	52
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Seysenova A.A., Kuanyshbekov E.E.</i> New nanosized ferro-chrome-manganites $\text{NdMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$) and their X-RAY studies.....	57
<i>Tursynbek S., Bakkara A., Kudaibergenov K.K., Lyubchik S., Ongarbayev Ye.K., Mansurov Z.A.</i> Synthesis and studying physico-chemical properties of expanded graphite.....	62
<i>Golovanova O.A., Amerkhanova Sh.K., Zhurinov M.Zh., Uali A.S.</i> The elemental composition of pathogenic minerals as an indicator of the ecological state of some regions.....	69
<i>Konurbaev A.E., Myryshova A.S., Baeshov A.B.</i> Anodic dissolution of zinc elektrode in the solution of sodium sulfite....	77
<i>Massenova A.T., [Gil'mundinov Sh.A.], Kassenova D.Sh., Sassykova L.R., Rakhmetova K.S., Bunin V.N., Basheva Zh.T., Ussenov A.K.</i> Synthesis of nanostructured catalysts based on palladium for neutralizing of harmful emissions of motor transport.....	82
<i>Sassykova L.R., Rakhmetova K.S., Massenova A.T., [Gil'mundinov Sh.A.], Basheva Zh.T., Kalykhberdyev M., Ussenov A.</i> Degree of conversion of nitric oxide and stability of the block catalysts in the processes of exhaust gas cleaning....	89
<i>Kussanova S.K., Itkulova S.S., Kenzhebulatov Z.E., Boleubayev Y.A., Tumabayeva A.I.</i> CO_2 reforming of methane over bimetallic Co-M/ Al_2O_3 catalysts.....	96
<i>Shlygina I.A., Brodskii A.R., Musaev B.K., Shapovalov A.A.</i> Quantum-chemical modeling of Rh, Pd small clusters adsorption on the faces of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mono-crystal.....	104
<i>Shlygina I.A., Brodskii A.R., Chanysheva I.S., Musaev B.K.</i> Quantum-chemical modeling of Cu-La atoms and clusters location on the faces of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mono-crystal.....	110
<i>Kenzhebulatov Z.E., Itkulova S.S., Kussanova S.K., Tumabayeva A.I., Boleubayev Y.A.</i> Syngas production by dry and combined CO_2 -steam reforming of methane over polymetallic Co-containing catalysts.....	117
<i>Konurbaev A.E., Baeshov A.B., Ibragimova G.N., Myryshova A.S.</i> Receiving the mixed salts of iron and aluminium by polarization of electrodes with alternating current.....	126
<i>Kudyarova Zh.B., Mironenko A.V., Kazieva A.B., Mansurov Z.A.</i> Fiberglass catalysts of carbon dioxide conversion of methane.....	133
<i>Bayeshov A.B., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K.</i> Creation of the chemical source of current with use of galvanic pair «lead-iron oxide (III)» in the carbonate solution.....	138
<i>Statsjuk V.N., Fogel L.A., Sultanbek U.</i> Effect of alkaline earth metals and zinc phosphonates on corrosion processes of brass and iron in highly mineralized waters.....	144
<i>Dyusebaeva M.A., Kalugin S.N., [Akhmedova Sh.S.]</i> Synthesis of ethers based on unsaturated alcohols of heterocyclic series.....	149
<i>Imangaliyeva A.N., Seilkhanova G.A., Akbayeva D.N., Karibayeva Zh.K.</i> Sorption of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) by modified natural materials.....	154