

УДК 541.6+539.194

**ИСКАЖЕНИЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИИ ИОНОВ Fe(III)  
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В РЕШЕТКЕ ZSM-5 ЦЕОЛИТА**

© 2007 С.Е. Малыхин<sup>1\*</sup>, В.Ф. Ануфриенко<sup>1</sup>, Е.Дж.М. Хэнсен<sup>2</sup>, Е.В. Кузнецова<sup>1</sup>,  
Т.В. Ларина<sup>1</sup>, Г.М. Жидомиров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

<sup>2</sup>Технический университет Эйндховена, Нидерланды

Статья поступила 21 февраля 2007 г.

Предложен простой качественный метод анализа  $d-d$ -электронных переходов в катионах переходных элементов в оксидных матрицах. В случае, когда возбужденные состояния различаются только электронной конфигурацией  $d$ -орбиталей, энергии переходов могут быть рассчитаны исходя из процедуры конфигурационного взаимодействия (КВ), построенной на пяти базовых  $d$ -орбиталях катиона в рамках простой кластерной модели, учитывающей первую координационную сферу ионов кислорода относительно выделенного катиона, после чего систематическая ошибка завышения энергий переходов корректируется эмпирическим множителем, подбираемым по экспериментальным УФ спектрам. Физическое значение предложенного эмпирического множителя – учет динамической части электронной корреляции, которая остается вне действия ограниченного КВ. Детально проанализированы наблюдаемые  $d-d$ -переходы  $\text{Fe}^{3+}$  ионов в MFI цеолитах. Предположено, что особенности наблюдаемых электронных спектров связаны с искажением тетраэдра кислородных атомов вокруг  $\text{Fe}^{3+}$ . Последнее может быть легко учтено при выборе кластерной модели  $\text{Fe}^{3+}$  в решетке. Показано, что наличие слабой низкочастотной полосы ниже  $21000\text{ см}^{-1}$  является индикатором искажения тетраэдрического окружения  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Ключевые слова:** Fe-ZSM-5 цеолит,  $d-d$ -переходы,  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической координации.

**ВВЕДЕНИЕ**

Широкое применение цеолитных материалов в различных приложениях связано в немалой степени с их катион-обменными свойствами, обусловленными частичным замещением четырехвалентных катионов кремния на катионы другой валентности. Существует сравнительно немного катионов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ), которые можно изоморфно ввести в кремниевую решетку цеолита, и это главным образом такие ионы, которые имеют небольшие отклонения катионных радиусов и валентностей от таковых у  $\text{Si}^{4+}$  [1]. Вместе с тем, указанных отличий уже достаточно для заметной деформации локального окружения примесных катионов в решетке цеолита, в частности, в плане искажения идеальной тетраэдрической координации ближайшими решеточными ионами кислорода. Последнее может, очевидно, проявляться как в спектрах (ЯМР, ИК, УФ, мессбауэровских и др.) изоморфно-замещающих катионов, так и в химической активности цеолитных катализаторов. Так, замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  привлекает внимание в связи с его важностью для Бренстедовского кислотного катализа H-формами цеолитов. В этом случае эффективна  $^{27}\text{Al}$  ЯМР спектроскопия, так как наблюдаемое квадрупольное расщепление прямо зависит от искажения тетраэдрической симметрии оксидного координацион-

\* E-mail: s.malykhin@mail.ru

ного окружения. В частности, с помощью  $^{27}\text{Al}$  ЯМР спектроскопии удалось установить, что эти искажения особенно велики в случаях дегидратированных цеолитов [2]. На основании данных спектроскопии рентгеновского поглощения сделан вывод, что координация атома алюминия варьируется у различных центров в зависимости от степени их гидратации [3]. В этом плане показателен случай катиона  $\text{V}^{3+}$  в цеолитной решетке, где координация в условиях различной гидратации изменяется от искаженного тетраэдра до тригональной бипирамиды [4].

Цеолиты с замещением ионами  $\text{Fe}^{3+}$  изучены несколькими группами [5–10]. Ратнасами и Кумар [5] подробно описали различные способы синтеза и характеристики железосодержащих цеолитов. Из различных физико-химических методов для изучения электронной структуры железа и строения его ближайшего окружения в цеолите можно выделить ЭПР,  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровскую и УФ спектроскопию. Парамагнетизм ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) открывает возможность их изучения методом ЭПР [6–8]. Гольдфарб с сотрудниками [6] исследовали стабилизацию  $\text{Fe}^{3+}$  в различных силикатах, включая ZSM-5, и установили наличие тонкой структуры ( $D = 1200$ – $1500$  мГц), возникающей при искажении тетраэдрического окружения  $\text{Fe}^{3+}$ . Низкие значения параметра  $D$  свидетельствуют о небольшом масштабе изменений локальной тетраэдрической симметрии во всех железосиликатах.

Мессбауэровская спектроскопия  $^{57}\text{Fe}$  также эффективна в исследовании железосиликатов, поскольку различные степени окисления катионов железа хорошо различаются по химическим сдвигам. По спектрам можно отличить "решеточное" железо в тетраэдрической координации и "внеклеточное", вероятнее всего представленное включениями оксидов железа [9, 10]. Искажение локальной тетраэдрической симметрии обнаруживается по ненулевому квадрупольному расщеплению.

УФ спектры железосиликатов с различным содержанием железа приведены в табл. 3.2.5 обзорной статьи [5]; они представляют особый интерес для обсуждения. Из них следует, что авторы отнесли одни и те же полосы к разным переходам ( $^6S \rightarrow ^4G$  и  $^6S \rightarrow ^4D$ ). Например, полоса  $22990\text{ см}^{-1}$  для образца  $\text{Si/Fe} = 86$  отнесена к  $^6A_1 \rightarrow ^4A_1$ ,  $^4E$  ( $^6S \rightarrow ^4G$ ), а полоса  $22940\text{ см}^{-1}$  для необработанного после синтеза образца  $\text{Si/Fe} = 31$ , а также полоса  $22470\text{ см}^{-1}$  этого же образца, но после термической обработки отнесены к  $^6A_1 \rightarrow ^4T_2$  ( $^6S \rightarrow ^4D$ ). Подобные несоответствия связаны, вероятно, с желанием отнести все полосы (на  $18000$ ,  $20000$ ,  $23000$ ,  $24000$  и  $27000\text{ см}^{-1}$ ) к спектру идеального тетраэдра. На самом деле наблюдаемых полос больше, чем доступных состояний ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдре, т.е.  $^4T_1$ ,  $^4T_2$ ,  $^4A_1$  ( $^4E$ ) — всего 3 полосы происходящих из атомного терма  $^4G$ , поэтому для отнесения привлекают еще и  $^6S \rightarrow ^4D$ -переходы. Данный подход вызывает определенные сомнения. Вместо этого можно предложить два варианта толкования наблюдаемых УФ спектров. Во-первых, примеси, такие как частицы оксида железа, могут быть ответственны за поглощения в низкочастотной области ниже  $23000\text{ см}^{-1}$ , а во-вторых, искажение тетраэдрического окружения ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , которое приведет к расщеплению вырожденных состояний тетраэдрической симметрии, и как следствие, будет наблюдаться больше полос в спектрах. Последний фактор практически не обсуждался в литературе по электронным спектрам ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в цеолитах.

Для понимания природы искажений, обусловленных введением в цеолитную решетку ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , мы провели спектральные исследования Fe/MFI цеолитов. При этом особое внимание было обращено на предотвращение вымывания "решеточных" ионов  $\text{Fe}^{3+}$  во время удаления темплата, так как в противном случае интенсивные УФ полосы с переносом заряда (ППЗ) образующихся олигомерных октаэдрических оксо-кластеров железа перекрыли бы слабые по интенсивности тетраэдрические электронные  $d \rightarrow d$ -переходы "решеточных" ионов железа. Для интерпретации наблюдаемых УФ спектров проведены специальные квантовохимические расчеты.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были синтезированы два набора образцов. Первый набор — образцы FeMFI-1 и FeAlMFI-2 приготовлены гидротермальным синтезом. С этой целью тетраэтоксисилан (Acros, 98 %) был добавлен к водному раствору ТРАОН (Fluka, 20 % в воде) и хорошо перемешан. Соответствующее количество полученного раствора было добавлено по каплям к водному раствору нит-

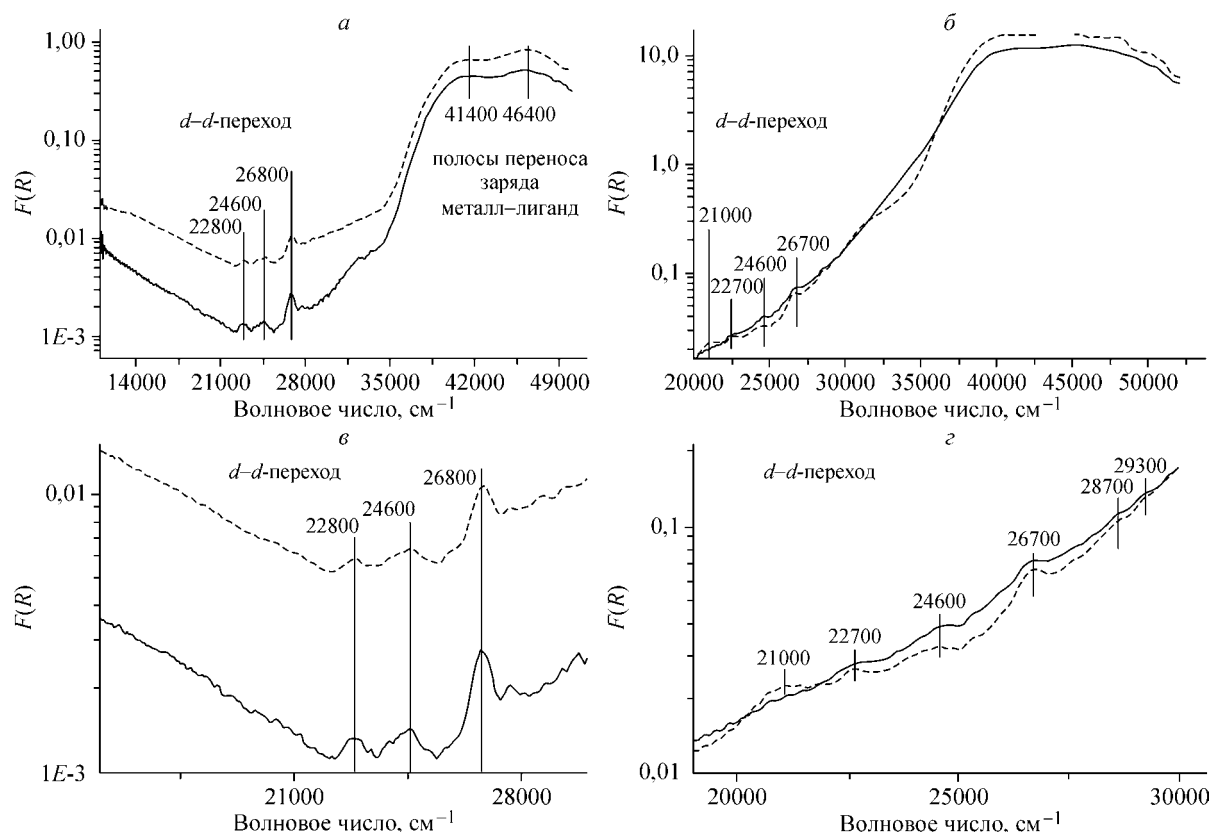


Рис. 1. УФ спектр диффузного отражения: *а* — первый набор (с темплатом) образцов: FeMFI-1 — сплошная кривая, FeAlMFI-2 — пунктир; *б* — второй набор (без темплата, после отжига) образцов: NaFeMFI-3 — сплошная кривая, NH<sub>4</sub>FeMFI-4 — пунктир; ось *Y* — функция Кубелка-Мунка; *в* — первый набор образцов: FeMFI-1 — сплошная кривая, FeAlMFI-2 — пунктир; *г* — второй набор образцов: NaFeMFI-3 — сплошная кривая, NH<sub>4</sub>FeMFI-4 — пунктир, область *d-d*-переходов

рата железа ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Merck, 98 %) и к нитрату алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Janssen, 99 %) для синтеза образца FeAlMFI-2, все при быстром перемешивании. Конечные отношения ТРАОН/Si и  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  составили 0,3 и 35 соответственно. Смесь была перенесена в автоклав и выдержана 5 суток при 443 К. После фильтрации и промывки образцы были быстро высушены при 383 К. Полученное содержание железа в материалах — 0,1 вес. %, а соотношение Si/Al у образца FeAlMFI-2 — 40.

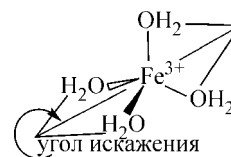
Второй набор образцов также синтезирован гидротермальным способом, с использованием деалюминированного высокочистого кремнезема,  $\text{FeCl}_3$ , полученного из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и тетрабутиламмония в качестве органического темплата. Молярные соотношения для синтез-геля взяты 0,1  $\text{Na}_2\text{O}$ :0,11  $\text{TBABr}$ : $\text{SiO}_2$ :25 $\text{H}_2\text{O}$ :0,014  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . После тщательного перемешивания ингредиентов гель перенесен в стальной автоклав и выдержан 72 ч при 438 К. Полученный кристаллический материал отфильтрован и промыт дистиллированной водой до pH = 8,0. Образцы высушены на воздухе и подвергнуты отжигу при 823 К в течение 3 ч. Эти образцы маркированы NaFeMFI-3. После обработки аммиаком, промывания водой до pH = 7 и сушки на воздухе, получены  $\text{NH}_4^+$ -формы цеолитов, обозначенные NH<sub>4</sub>FeMFI-4.

Спектры диффузного отражения цеолитов записаны относительно  $\text{BaSO}_4$  в диапазоне 11000—54000  $\text{cm}^{-1}$  на спектрометре Shimadzu UV-2501 PC с приставкой диффузного отражения ISR-240A. Важная особенность двух групп материалов состоит в отсутствии малых оксидных кластеров в каналах цеолитов, что, как уже отмечалось выше, необходимо для наблюдения малоинтенсивных электронных переходов *d-d* "решеточного" железа. Все записанные спектры представлены на рис. 1.

Рис. 2. Модельный кластер  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ 

## ТЕОРИЯ

Для предсказания энергий  $d-d$ -переходов использован кластер  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  как модель иона  $\text{Fe}^{3+}$ , встроенного в решетку цеолита, в тетраэдрическом окружении ионов кислорода. Симметрия кластера  $D_{2d}$ . Небольшое искажение тетраэдрического окружения моделировано вариацией угла между  $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}-\text{OH}_2$  плоскостями тетраэдра от  $90^\circ$  до  $80^\circ$ , как показано на рис. 2. В процессе искажения точечная группа симметрии молекулы снижается с  $D_{2d}$  до  $D_2$ .



Энергии переходов вычислены методом GENCI [11], встроенным в квантовохимический пакет программ GAMESS [12]. Метод GENCI (General CI Multi-Irrep technique) использует полное наложение конфигураций в пространстве активных орбиталей, в нашем случае пяти  $d$ -орбиталей  $\text{Fe}^{3+}$ . General (общее) от Full (полное) CI (KB) отличается тем, что работает одновременно с пространствами разных неприводимых представлений, т.е. с блочно-диагональной матрицей KB, что позволяет проводить усреднение матриц плотностей получаемых от состояний разной симметрии. Это необходимо для исследования вырожденных термов в случаях высокой симметрии молекулы (неабелевы группы), например, тетраэдрической или октаэдрической. В нашем случае указанная возможность метода (включается GLIST = SACAS) используется просто для получения энергий всех возбужденных термов разных неприводимых представлений в одном расчете.

Базовая конфигурация для основного состояния  $^6A_1$  получена из натуральных орбиталей неограниченного метода Хартри—Фока (UHF) [13], для сравнения также взяты натуральные орбитали UHF, поправленные по теории возмущений UMP2 [14, 15]. Для всех атомов использован стандартный базис 6-311G(d) [16—19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вычислена зависимость энергий основного и возбужденных состояний  $d^5$  иона  $\text{Fe}^{3+}$  в кластере  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  от расстояния  $\text{Fe}-\text{O}$ , варьируемого в широких пределах: от 1,65 до 2,00 Å. Разница энергий между возбужденными и основным состояниями показана на рис. 3, а. Заметим, что вид кривых, рассчитанных с использованием натуральных орбиталей разными метода-

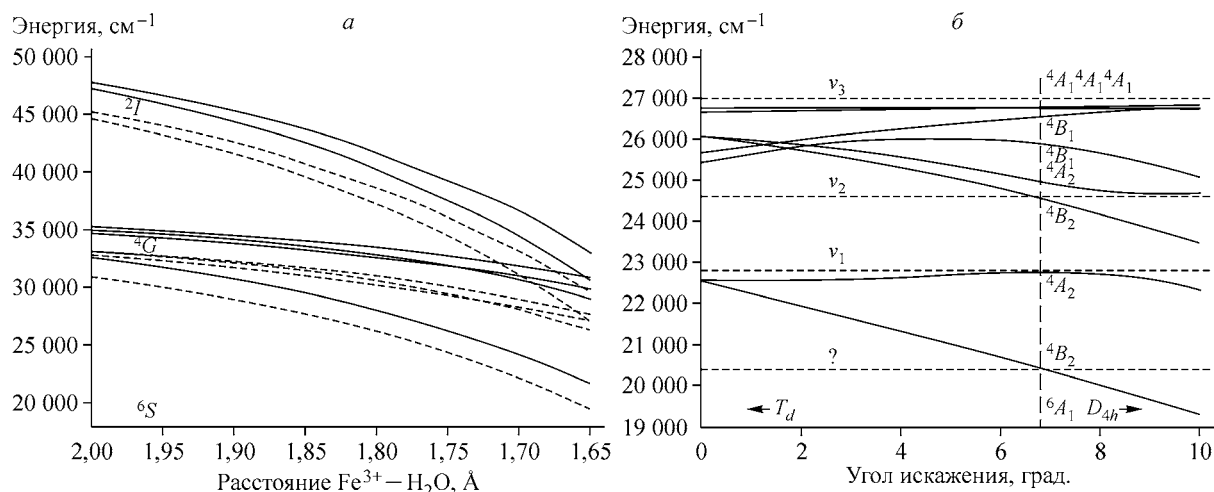


Рис. 3. Зависимость разницы энергий (между основным и возбужденными состояниями): а — от расстояния металл—лиганд  $\text{Fe}-\text{O}$  в модельном кластере  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ ; сплошные кривые получены из UHF-натуральных орбиталей, серые — из UMP2; б — от угла искажения тетраэдра, отклонение угла между плоскостями  $-\text{O}_2\text{Fe}$  от  $90^\circ$ ; тонкие горизонтальные линии — величины экспериментально наблюдаемых переходов, три из них традиционно считают переходами в тетраэдре ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $A_1(E)$ ), помечены  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ . Знак ? относится к четвертому наблюдаемому переходу, не имеющему отнесения

ми, UHF — сплошные кривые и UMP2 — серые кривые совпадает, а сами кривые отличаются неким постоянным сдвигом. Этот факт позволяет заключить, что эффект так называемой *динамической* электронной корреляции, учитываемой в нашем случае по теории возмущений UMP2, может быть учтен простой подгоночной процедурой, описанной ниже. Как правило, переходы в состояния  ${}^4A_1$ ,  ${}^4E$  наблюдают в УФ спектрах  $d^5$  ионов как интенсивные и узкие пики, в силу того что термы  ${}^4A_1$ ,  ${}^4E$  не зависят от силы кристаллического поля [20]. Такие полосы в спектрах можно использовать для оценки поправочного множителя результатов неэмпирических расчетов.

Обратим внимание на влияние малых искажений тетраэдрической симметрии на энергии и интенсивности  $d-d$ -переходов. Рис. 3 сделан в духе диаграмм Танабе—Сугано [20]. Это значит, что энергия основного состояния  ${}^6A_1$  служит началом отсчета при всех возможных изменениях геометрии модельного комплекса. Вычисленные энергии возбужденных состояний отсчитаны от энергии основного состояния. На исконных диаграммах Танабе—Сугано приведена зависимость от параметра силы кристаллического поля, который пропорционален расстоянию до лигандов. Из наших диаграмм величины энергий электронных переходов получаются непосредственно выбором нужного значения геометрического параметра (расстояние Fe—O или угол искажения).

На диаграмме рис. 3, б энергия высоколежащего возбужденного состояния  ${}^4A_1$  масштабирована до  $26800\text{ см}^{-1}$  для неискаженной геометрии модельного комплекса. Независимость величины переходов  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$  ( ${}^4E$ ) от силы кристаллического поля наблюдается как отсутствие какого-либо наклона соответствующих кривых. Эти переходы наблюдаются в экспериментальных спектрах как узкие интенсивные полосы (см. рис. 1, а и в). Особенность наших спектров — наличие таких полос на  $26800\text{ см}^{-1}$ , что позволяет нам провести качественный анализ спектров. В случае UMP2 натуральных орбиталей масштабирующий множитель равен 0,79, а для UHF — 0,76. Энергии состояний вычисленные двумя разными методами, отличаются примерно на  $\sim 2000\text{ см}^{-1}$ .

Диаграммы на рис. 3 также позволяют судить об относительных интенсивностях переходов, так как известно, что более пологий наклон кривой терма означает его меньшую зависимость от силы кристаллического поля и большую интенсивность полосы в спектре, как, например, для термов симметрии  $A_1$ .

Признаком тетраэдрического кислородного окружения иона  $\text{Fe}^{3+}$  служит наличие полос поглощения около  $22000\text{ см}^{-1}$  наряду с отсутствием низкочастотных полос в области  $11000\text{ см}^{-1}$  [20, 21]. В этом случае полоса  $22800\text{ см}^{-1}$  обусловлена переходом  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ ,  $24600\text{ см}^{-1}$  — переходом  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ , а полосу поглощения на  $26800\text{ см}^{-1}$  относят к вырожденным переходам  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$  и  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ .

Энергии наблюдаемых  $d-d$ -переходов и особенности спектров (см. рис. 1, в и г) указывают на тетраэдрическую координацию  $\text{Fe}^{3+}$  в решеточных позициях MFI цеолитов. Природа двух полос на  $41400$  и  $46400\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемых в спектре (см. рис. 1, а), обсуждена в работах Зеккины и др. [8]. Авторы связывают эти переходы с переносом заряда металл-лиганд, поскольку они наблюдаются в более коротковолновой области, что также позволяет предложить тетраэдрическую координацию.

Обращает на себя внимание факт, что в спектрах двух наборов Fe-ZSM-5 цеолитов (см. рис. 1, в и г) полосы поглощения при  $22700$ ,  $24600$  и  $26700\text{ см}^{-1}$  воспроизводятся. Особенность спектров второй группы образцов (подвергнутых отжигу, см. рис. 1, г) является наличие полос в области свыше  $26700\text{ см}^{-1}$ . Две полосы поглощения  $28700$  и  $29300\text{ см}^{-1}$  отсутствуют в спектрах первой группы образцов. Полоса в области  $21000\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1, г) имеется только в спектрах второй группы.

Исказить тетраэдрическое окружение кислородных атомов вокруг иона железа можно разными способами. Один из них реализуется при увеличении или уменьшении каких-либо длин связей Fe—O вследствие смены координационного/ковалентного характера связи, (рис. 5, случай А). Это довольно сильное искажение для ионов включенных в регулярную решетку цеолита, однако оно возможно в случаях частичного выхода иона железа из решетки. С помощью данных спектроскопии рентгеновского поглощения К-края железа Туел и др. [22] нашли, что

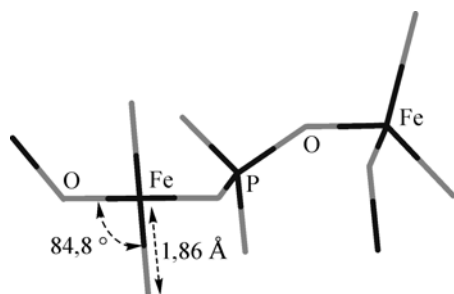


Рис. 4. Данные рентгеноструктурного анализа для  $\text{FePO}_4$ . Вид искаженного тетраэдра

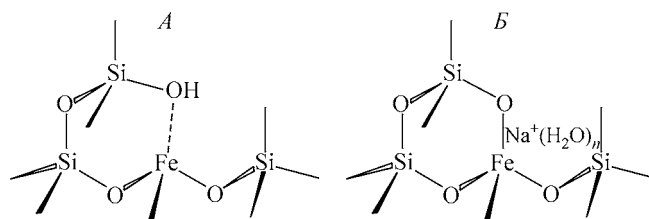


Рис. 5. Два вида искажений тетраэдрического окружения железа в цеолитной матрице, сильное (А) и слабое (Б)

образцы подвергнутые отжигу содержат ионы железа в координации четырех атомов кислорода, при этом три связи  $\text{Fe—O}$  имеют длину  $1,86 \text{ \AA}$ , а четвертая —  $2,19 \text{ \AA}$ . Подобные наблюдения сделаны ранее для  $\text{Fe-ZSM-5}$  цеолита после отжига [8], и также предложено наличие искаженного тетраэдра с одной вытянутой связью  $\text{Fe—O}$ .

Мы анализируем только малые искажения, вызванные вариацией углов (случай В на рис. 5). Насколько нам известно, до сих пор нет отнесений УФ спектров, сделанных с учетом искажения тетраэдрической симметрии. Сходство УФ спектров для  $\text{FePO}_4$ , синтезированных цеолитов [5] и некоторых железосодержащих минералов, таких как ортоклаз [21], дает основание считать, что искажения если и имеют место, то незначительно влияют на УФ спектры и скорее всего должны быть одного типа для всех упомянутых веществ. Важно понять, какого типа искажения и как они проявляются в УФ спектрах. Как следует из данных рентгеноструктурного анализа  $\text{FePO}_4$  [24], все четыре связи  $\text{Fe—O}$  приблизительно одной длины  $1,85 \text{ \AA}$ , однако угол между двумя плоскостями  $\text{—O}_2\text{Fe}$  искажен: наблюдаемый угол —  $84,8^\circ$ , тогда как для тетраэдра он должен быть  $90^\circ$  (рис. 4).

Результаты неэмпирических расчетов позволили нам установить, что относительно малые искажения тетраэдрической симметрии — менее чем на  $10^\circ$  угла  $\text{H}_2\text{O—Fe—OH}_2$  между плоскостями (см. рис. 2) — ведут к значительному расщеплению возбужденных термов. Из расчета однозначно следует, что все наблюдаемые полосы спектра ниже  $27000 \text{ см}^{-1}$  относятся к расщепленным в поле тетраэдра атомным переходам  $^6S \rightarrow ^4G$ , и никак не к переходам  $^6S \rightarrow ^4D$ , как следует из работы [5]. Согласно расчету, никаких полос не должно быть ниже полосы на  $22550 \text{ см}^{-1}$  при отсутствии искажений тетраэдра. Искажения приводят к расщеплению кристаллическим полем, низкочастотный терм  $^4B_2$  опускается до  $19300 \text{ см}^{-1}$ , тогда как высокочастотный терм  $^4A_2$  остается примерно в районе  $22800\text{—}22300 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 3). Сравнивая частоты экспериментально наблюдаемых и расчетных полос, угол искажения можно оценить примерно в  $7^\circ$ . Переход  $^6A_1 \rightarrow ^4B_2$  должен иметь слабую интенсивность, так как его терм  $^4B_2$ , как видно из диаграммы на рис. 3, сильно зависит от силы кристаллического поля.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Предложен качественный анализ  $d \rightarrow d$ -переходов, основанный на их высокой локальности. В частности, если возбужденные состояния отличаются только конфигурацией  $d$ -орбиталей (нет примеси орбиталей лигандов), то энергии возбужденных термов могут быть вычислены методом ограниченного КВ, а систематическая ошибка завышения скорректирована эмпирически, подбором масштабирующего множителя. Множитель может быть оценен по экспериментальным УФ спектрам. Физический смысл множителя соответствует учету динамической электронной корреляции, остающейся вне расчета ограниченного КВ.

Следует отметить, что сделанные приближения (локальность  $d \rightarrow d$ -переходов — отсутствие примеси орбиталей лигандов) лежат в основе классической теории кристаллического поля. В пространстве  $d$ -орбиталей учтены все эффекты электронной корреляции, поправка теории возмущений MP2 целиком относится к орбиталям остова ( $s$ ,  $p$ -орбитали иона  $\text{Fe}^{3+}$ ) и лигандов. Так как  $d \rightarrow d$ -переходы локальны, то динамическая корреляция, действующая на орбитали ос-

тающегося пространства (лигандов и остова), не изменяет поведение термов. В теории кристаллического поля она учтена через параметры эффективного гамильтониана (параметры Рака), в нашем случае — масштабирующим множителем. Можно сказать, что предложенный нами метод есть *ab initio* вариант метода кристаллического поля. Все параметры эффективного гамильтониана вычисляют *ab initio* с единственной эмпирической поправкой, плюс возможность исследования комплексов низкой симметрии, недоступных для стандартной теории кристаллического поля.

Границы области объектов, для которых наш метод работает надежно, целиком совпадают с областью применимости теории кристаллического поля. Если нарушается условие локальности  $d-d$ -переходов, то оба подхода ошибочны. В этом случае возможна ошибка в порядке следования возбужденных термов, т.е., качественно, динамическая корреляция более не будет однородным сдвигом термов, их ход и порядок изменятся. Локальность  $d-d$ -переходов падает с ростом ковалентного характера связей металл—лиганд.

Синтезированы цеолиты, содержащие в основном решеточное железо. Проанализированы УФ спектры  $d-d$ -переходов решеточных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Полученные данные интерпретированы с помощью неэмпирических расчетов. Найдено, что все переходы ниже  $27000\text{ см}^{-1}$  происходят от расщепленного в поле лигандов термина  ${}^4G\text{ Fe}^{3+}$ . Важной особенностью спектров является полоса низкой интенсивности на  $21000\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая об искажении тетраэдрической координации иона  $\text{Fe}^{3+}$  за счет отклонения угла между плоскостями  $\text{—O}_2\text{Fe}$  от  $90^\circ$ .

Авторы благодарят А.В. Аюпова и Л.В. Вострикову за помощь в приготовлении цеолитов, а также фонды NWO (грант 047-015-001) и Российский фонд фундаментальных исследований (гранты 05-03-33103 и 06-03-33087), при финансовой поддержке которых проведена работа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barrer R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Chapter 6. — L.: Изд-во, 1982.
2. van Bokhoven J.A., van der Eerden Ad M.J., Koningsberger D.C. // J. Amer. Chem. Soc. — 2003. — **125**. — P. 7435.
3. van Bokhoven J.A., van der Eerden Ad M.J., Prins R. // Ibid. — 2004. — **126**. — P. 4506.
4. Kentgens A.P.M., Iuga D., Kalwei M., Koller H. // Ibid. — 2001. — **123**. — P. 2925.
5. Ratnasamy P., Kumar R. // Catal. Today. — 1991. — **9**, N 4. — P. 329, and ref. 64 therein: Lin D., Thesis Ph.D. N 126–89 (1989), University of Claude Bernard, Lyon, France, 1986.
6. Goldfarb D., Strohmaier K.G., Vaughan D.E.W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1996. — **118**. — P. 4665.
7. Lin D.H., Coudurier G., Viedrine J.C. // Stud. Surf. Sci. Catal. — 1989. — **49**. — P. 1431.
8. Bordiga S., Buzzoni R., Geobaldo F. et al. // J. Catal. — 1996. — **158**. — P. 486.
9. Meagher A., Nair V., Szostak R. // Zeolites. — 1998. — **18**. — P. 3.
10. Lazar K., Borbely G., Beyer H. // Ibid. — 1991. — **11**. — P. 214.
11. Ivanic J., Ruedenberg K. // Theoret. Chem. Acc. — 2001. — **106**. — P. 339–351.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. — 1993. — **14**. — P. 1347–1363.
13. Pulay P., Hamilton T.P. // J. Chem. Phys. — 1988. — **88**, N 8. — P. 4926.
14. Aikens C.M., Webb S.P., Bell R.L. et al. // Theoret. Chem. Acc. — 2003. — **110**. — P. 233–253.
15. Gordon M.S., Schmidt M.W., Chaban G.M. et al. // J. Chem. Phys. — 1999. — **110**. — P. 4199–4207.
16. Wachters A.J.H. // Ibid. — 1970. — **52**. — P. 1033.
17. Hay P.J. // Ibid. — 1977. — **66**. — P. 4377.
18. Raghavachari K., Trucks G.W. // Ibid. — 1989. — **91**. — P. 1062.
19. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // Ibid. — 1980. — **72**. — P. 650.
20. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. — Amsterdam: Elsevier, 1968.
21. Sherman D.M., Waite T.D. // Amer. Mineralogist. — 1985. — **70**. — P. 1262.
22. Tuel A., Arconb I., Millet J.M.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1998. — **94**. — P. 3501–3510.
23. Calvo C. et al. // Canad. J. Chem. — 1975. — **53**. — P. 2064.