

mgr Wojciech Olszewski  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet w Białymstoku,

## BADANIE LOKALNEJ STRUKTURY JONU ŻELAZA W WYBRANYCH ROZTWORACH

### Abstract:

X-ray absorption spectroscopy (XAS) and Mössbauer spectroscopy (MS) techniques were used to determine the structure of first coordination shell of Fe ions in aqueous and acetone based solutions. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis coupled with ab initio X-ray absorption near edge structure (XANES) calculations confirm the octahedral coordination of the iron ion in water based solution. Data collected for two other investigated solutions can be explained using the mixture of the mentioned octahedral complex and tetrahedral  $\text{FeCl}_4$  species in the solutions. Results obtained from MS measurements confirms proposed theoretical model and indicate change of oxidation level of part of iron ions in acetone based solutions.

### Streszczenie:

Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna (ang. XAS) oraz spektroskopia Mössbauera (ang. MS) zostały użyte do wyznaczenia pierwszej strefy koordynacyjnej jonów żelaza w elektrolitach: wodnym i składających się głównie z acetonu. Analiza struktury bliskiej krawędzi absorpcji (ang. XANES) oraz rozciągniętej subtelnej struktury widma absorpcyjnego (ang. EXAFS) potwierdziła koordynację oktaedryczną jonów Fe w elektrolicie wodnym. Wyniki uzyskane dla elektrolitów acetonowych można odwzorować, zakładając istnienie w roztworze wyżej wspomnianego oktaedrycznego kompleksu oraz tetraedrycznego  $\text{FeCl}_4$ . Wyniki otrzymane dzięki spektroskopii Mössbauera potwierdzają zaproponowany model lokalnego otoczenia jonów Fe, wskazując jednocześnie zmianę stopnia utlenienia części jonów Fe w roztworach z dużą zawartością acetonu.

### 1. Wstęp

Materiały w nanoskali oraz cienkie warstwy zawierające żelazo są zarówno przedmiotem badań podstawowych jak i zastosowań<sup>1,2</sup>. Jednym z najprostszych sposobów otrzymania warstw metalicznych jest proces osadzania elektrolitycznego z roztworów chlorkowych<sup>3</sup> lub sulfaminianowych<sup>4</sup>. Na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Białymstoku udało się opracować nową metodę otrzymywania błyszczących warstw metalicznych poprzez osadzanie elektrolityczne z roztworu zawierającego głównie ace-

<sup>1</sup> Gomez E. i in. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3214-3222.

<sup>2</sup> Datta M. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2975-2985.

<sup>3</sup> Jartych E. i in. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *180*, 246-254.

<sup>4</sup> Moo Hong Seo i in. *Thin Solid Films* **2005**, *489*, 122-129.

ton<sup>5,6</sup>. Przy zastosowaniu tych samych warunków prądowych oraz tego samego wyjściowego składu elektrolitu możliwe jest uzyskanie błyszczących, dobrze związanych z podłożem warstw metalicznych Fe, Co, Ni, Cu oraz Zn na różnego rodzaju podłożach. Jednak podczas wspomnianego procesu tworzenie warstwy zostaje zablokowane po przekroczeniu grubości rzędu kilkuset nanometrów<sup>7</sup>. Dodatkowo, pomiary z wykorzystaniem efektu Mössbauera wskazują, iż momenty magnetyczne w wytworzonej warstwie wykazują niewielką anizotropię prostopadłą do jej powierzchni. W warstwach o tak dużej grubości (kilkaset nanometrów) jest to wynik raczej niespodziewany.

Różnice pomiędzy przebiegiem procesów osadzania elektrolitycznego z elektrolitu wodnego i acetonowego stały się powodem do przeprowadzenia badań lokalnej struktury jonów żelaza we wspomnianych elektrolitach. O ile struktura pierwszej strefy koordynacyjnej jonów metali z grupy 3d, w tym żelaza<sup>8</sup>, w roztworach wodnych jest dobrze znana<sup>9,10</sup>, to nie ma doniesień literaturowych na temat tej struktury w roztworach na bazie acetonu. Znajomość lokalnego otoczenia jonu żelaza w badanych elektrolitach może przyczynić się do lepszego zrozumienia kinetyki procesów osadzania, zachodzących w roztworach na bazie acetonu. Techniki takie jak: rentgenowska spektroskopia absorpcyjna (ang. *X-ray absorption spectroscopy* - XAS) oraz spektroskopia Mössbauera (ang. *Mössbauer spectroscopy* - MS) wydają się być dobrymi narzędziami do przeprowadzenia takich badań.

Dbając o zwięzłość zapisu, w dalszej części tekstu, w miejsce długich nazw technik badawczych używane będą ich powszechnie stosowane angielskie akronimy.

## 2. Preparatyka próbek i metody analizy danych

### 2.1. Przygotowanie próbek

Pierwsza przebadana próbka zawierała uwodniony chlorek żelaza ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) rozpuszczony w wodzie destylowanej z niewielkim dodatkiem chlorowodoru (HCl). Drugą próbkę stanowił elektrolit wykorzystywany podczas nanoszenia warstw metalicznych<sup>6</sup>, zawierający niewielkie ilości chlorku żelaza, chlorowodoru oraz wody destylowanej, rozpuszczonych w acetonie. Ostatni badany roztwór to niewielkie ilości  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczone w acetonie. W każdej z próbek stężenie jonów żelaza było jednakowe. Szczegółowy skład badanych roztworów można odnaleźć w tabeli 1. Wszystkie próbki zostały starannie przygotowane w celu uniknięcia przypadkowego utlenienia dwuwartościowych jonów Fe do postaci trójwartościowej.

Tak przygotowane roztwory były natychmiast przenoszone do niemetalicznej komórki, specjalnie zaprojektowanej do pomiarów XAS oraz MS materiałów ciekłych. Trzon konstrukcji stanowił teflonowy, wydrążony w środku cylinder, z dwoma okienkami wykonanymi z kaptonu.

<sup>5</sup> Olszewski W. i in. *Mater. Sci.-Poland* **2008**, 26, 743-750.

<sup>6</sup> Szymański K., Olszewski W. Polish Patent No. 207757, **2007**.

<sup>7</sup> Olszewski W. i in. *Acta Physica Polonica A* **2008**, 114, 1631-1640.

<sup>8</sup> Garcia J. i in. *J. Phys. Colloques* **1986**, 47, C8-49-C8-54.

<sup>9</sup> Benfatto M. i in. *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 2447-2452.

<sup>10</sup> D'Angelo P. i in. *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 064209.

**Tabela 1.** Skład badanych roztworów.

Roztwór	stężenie [mol/dm <sup>3</sup> ]			
	FeCl <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
(1)	0,03	0,12	55,39	0
(2)	0,03	0,10	2,88	12,90
(3)	0,03	0	0,12	13,60

## 2.2. Opis eksperymentu

Pomiary XAS na krawędzi K żelaza (odpowiadającej przejściu z najniższego stanu rdzeniowego 1s<sup>2</sup> do stanów w paśmie przewodnictwa) zostały przeprowadzone w ośrodku badawczym DESY - HASYLAB w Hamburgu (Niemcy). Zmianę energii promieniowania uzyskano poprzez użycie monochromatora wykonanego z kryształów krzemu Si(111) o zmiennym i regulowanym nachyleniu. Natężenie wiązki promieniowania padającego na próbkę oraz przez nią przechodzącego było wyznaczane przy użyciu komór jonizacyjnych wypełnionych azotem N<sub>2</sub>. Pomiary prowadzone były w temperaturze pokojowej. Kalibrację mierzonych widm zapewnił jednoczesny pomiar absorpcji promieniowania X w referencyjnej folii żelaza o grubości 5 μm.

Rejestracji widm mössbauerowskich dokonano na Wydziale Fizyki, Uniwersytetu w Białymstoku. Do tego celu użyto spektrometru ze źródłem <sup>57</sup>Co(Cr), pracującego w reżimie stałego przyspieszenia. Widma mierzone były w geometrii transmisyjnej, w temperaturze 40 K z wykorzystaniem kriostatu helowego pracującego w cyklu zamkniętym. Spektrometr został wykalibrowany przy użyciu cienkiej (6 μm) folii α-Fe.

## 2.3. Analiza danych

Przedmiotem analizy w rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej są dwa obszary: struktura bliska krawędzi absorpcji (ang. *X-ray Absorption Near Edge Structure* - XANES) oraz rozciągnięta subtelną strukturą widma absorpcyjnego (ang. *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* - EXAFS).

Symulacje widm XANES były wykonywane przy użyciu kodu FDMNES<sup>11</sup>, z wykorzystaniem metody różnic skończonych (ang. *finite difference method* - FDM)<sup>12</sup> z rzeczywistym potencjałem wymiany Hedin'a-Lundqvist'a (H-L)<sup>13</sup> zaadoptowanym do obliczeń niesferycznych rozkładów elektronów.

W przypadku obszaru EXAFS stosowany był program GNXAS<sup>14, 15</sup>. Przesunięcia fazowe zostały wyznaczone przy wykorzystaniu przybliżenia sferycznych potencjałów misczkowych (ang. *muffin-tin* - MT) z potencjałem typu H-L. Promienie sfer MT zostały przyjęte jako 0,2, 0,9, 1,1 oraz 1,2 Å, odpowiednio dla atomów H, O, Cl i Fe. Względnie wysoka wartość promienia dla wodoru była stosowana z powodzeniem

<sup>11</sup> Joly Y. *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 125120.

<sup>12</sup> Joly Y. *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 13029-13037.

<sup>13</sup> Hedin L., Lundqvist B.I. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1971**, 4, 2064-2083.

<sup>14</sup> Filipponi A. i in. *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 15122-15134.

<sup>15</sup> Filipponi A., Di Cicco A. *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 15135-15149.

we wcześniejszych analizach ilościowych widm EXAFS uzyskanych dla wodnych roztworów jonów metali 3d<sup>16,17</sup>.

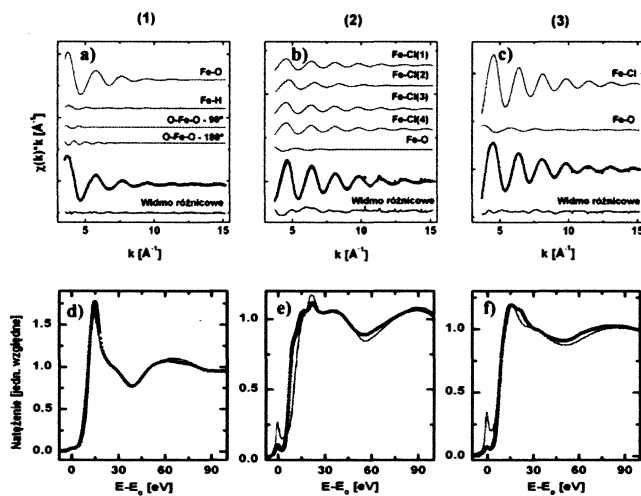
Widma mössbauerowskie dopasowane zostały metodą najmniejszych kwadratów z użyciem programu NORMOS<sup>18</sup>.

### 3. Rezultaty i dyskusja

#### 3.1. Interpretacja widm EXAFS

Widma EXAFS roztworów Fe(II) były analizowane w obszarze liczby falowej  $k = 3-14 \text{ \AA}^{-1}$ . Na rysunku 1a-c porównane zostały sygnały eksperymentalne z przewidywaniami teoretycznymi. Poczynając od góry rysunku pierwsze linie odnoszą się do wyodrębnionych wkładów, tzw. rozpraszania dwuciałowych Fe-O, Fe-Cl oraz Fe-H. Dodatkowo w przypadku widma roztworu (1) pokazane zostały wkłady od rozpraszania wielociałowych, powiązanych z układami liniowymi i ortogonalnymi atomów O-Fe-O. Porównania widm eksperymentalnych (czarne punkty) z obliczeniami teoretycznymi (linie czerwone) przedstawione zostały na rysunku 1a-c. Wszystkie prezentowane sygnały zostały przemnożone przez  $k$  w celu lepszej wizualizacji ich oscylacyjnego charakteru. Wartości parametrów charakteryzujących badane kompleksy, wyznaczone z analizy ilościowej widm EXAFS zaprezentowane zostały w tabeli 2.

**Rysunek 1.** Najlepsze dopasowanie widm EXAFS (panele a-c) oraz XANES (panele d-f) jonów żelaza w roztworach (1), (2) i (3). Na rysunkach czarne punkty reprezentują wyniki eksperymentalne, zaś czerwone linie odpowiadają obliczeniom teoretycznym.



<sup>16</sup> D'Angelo P. i in. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1958-1967.

<sup>17</sup> Benfatto M. i in. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 174205.

<sup>18</sup> Brand R.A. *Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package User's Guide*, Wissenschaftliche Elektronik GmbH Starnberg, **1994**.

Widmo roztworu (1) zostało odtworzone przy założeniu, iż jony Fe w roztworze wodnym tworzą oktaedryczny kompleks  $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6$ . Jest to wynik zgodny z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi<sup>19</sup>. Jak się spodziewano dominującą składową sygnału eksperymentalnego stanowi wkład pochodzący od rozpraszania typu Fe-O. Uzyskane parametry (tabela 2) pozostają w zgodności z wynikami raportowanymi w dotychczas opublikowanych pracach:  $d_{\text{Fe-O}} = 2,10(6) \text{ \AA}$ <sup>8</sup>;  $d_{\text{Fe-O}} = 2,12(1) \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Fe-H}} = 2,85(5) \text{ \AA}$ <sup>19</sup>.

Podczas analizy widm uzyskanych dla roztworów (2) i (3) konieczne było założenie bardziej skomplikowanego modelu kompleksowania jonu żelaza. Otóż 80-90% jonów żelaza ulega utlenieniu i tworzy tetraedryczny kompleks typu  $\text{Fe(III)Cl}_4$ , podczas gdy pozostałe 10-20% oktaedryczny  $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6$ . Odległości pomiędzy atomami żelaza i tlenu we wszystkich badanych roztworach są takie same w granicach błędu pomiarowego. Warto jednak podkreślić, iż w przypadku roztworu (2) tetraedr, złożony z jonów żelaza i chloru jest nieco zdeformowany, w odróżnieniu od tetraedru w roztworze (3). Jak można zauważyć w tabeli 2, jedno z wiązań pomiędzy atomami żelaza i chloru jest krótsze od trzech pozostałych (o jednakowej długości).

Podsumowując, teoretyczne obliczenia zaprezentowane na rysunku 1a-c, w zadowalającym stopniu odzwierciedlają uzyskane dane eksperymentalne, pokazując jednocześnie spójny charakter zaproponowanego modelu teoretycznego. Wartości parametrów strukturalnych, uzyskanych z tych opracowań są w zgodności z wynikami publikowanymi dotychczas:  $d_{\text{Fe-Cl}} = 2,31(5) \text{ \AA}$  dla solanek<sup>19</sup> oraz  $d_{\text{Fe-Cl}} = 2,29 \text{ \AA}$  uzyskanych podczas badań krystalograficznych związku  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{FeCl}_4]$ <sup>20</sup>.

**Tabela 2.** Parametry strukturalne uzyskane dla jonów żelaza w roztworach (1), (2) i (3) uzyskane z analizy widm EXAFS: ilość sąsiadujących atomów ( $N$ ), odległość do atomu rozpraszającego ( $R$ ) oraz czynnik typu Debye-Waller'a ( $\sigma^2$ ).

	zaproponowany model			parametry strukturalne		
	symetria kompleksu	udział procentowy	powłoka	N	R [Å]	$\sigma^2$ [Å <sup>2</sup> ]
roztwór (1)	oktaedr	100	Fe-O	6	2,12(1)	0,0073(3)
			Fe-H	12	2,78(5)	0,0116(5)
roztwór (2)	zniekształcony tetraedr	90	Fe-Cl(1)	1	2,23(3)	0,0049(6)
			Fe-Cl(2)	1	2,11(6)	0,0048(9)
			Fe-Cl(3)	1	2,21(3)	0,0049(6)
			Fe-Cl(4)	1	2,21(3)	0,0049(6)
	oktaedr	10	Fe-O	6	2,15(4)	0,0066(4)
roztwór (3)	tetraedr	80	Fe-Cl	4	2,20(4)	0,0045(5)
	oktaedr	20	Fe-O	6	2,14(2)	0,0061(3)

<sup>19</sup> Testamale D. i in. *Chem. Geol.* **2009**, *264*, 295-310.

<sup>20</sup> Lauher J.W., Ibers J.A. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 348-352.

### 3.2. Obliczenia ab initio widm XANES

Do przeprowadzenia obliczeń widm XANES wykorzystane zostały parametry strukturalne (tabela 2), uzyskane w analizie widm EXAFS. Porównanie symulacji teoretycznych (linie czerwone) z danymi eksperymentalnymi (czarne punkty) zostało zaprezentowane na rysunku 1d-f.

Obliczenia widma XANES w przypadku roztworu (1) były prowadzone przy założeniu istnienia w roztworze kompleksu  $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6$ . Zarówno obszary tuż przed, jak i za krawędzią absorpcji zostały odwzorowane z dobrą zgodnością z danymi eksperymentalnymi. Wyjątkiem są dwa miejsca w których dostrzec można niewielkie rozbieżności. Po pierwsze natężenie tzw. „białej linii” (pierwszego piksu za krawędzią absorpcji) jest zbyt małe w obliczeniach teoretycznych. Jak zostało to pokazane przez D’Angelo i in.<sup>21</sup>, ma to związek z pominięciem w obliczeniach drugiej, nieuporządkowanej strefy koordynacyjnej. Druga rozbieżność pomiędzy obliczeniami teoretycznymi a wynikami doświadczalnymi znajduje się w obszarze energii ok. 60 eV powyżej krawędzi absorpcji. Powodem jest tu wieloelektronowe wzbudzenie  $1s-3s^{19}$ , którego nie można zdefiniować w programie FDMNES.

Zgodnie z analizą EXAFS w roztworze (2), 90% kationów żelaza tworzy nieco zdeformowany tetraedr z czterema atomami chloru w jego narożach, a pozostałe 10% oktaedryczny kompleks  $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6$ . Zaproponowany model odwzorowuje ogólny charakter oscylacji, zgodny z danymi pomiarowymi. Ponownie dostrzec można niewielkie niezgodności w amplitudzie oscylacji, co może być spowodowane, jak w poprzednim przypadku, uwzględnieniem w obliczeniach jedynie pierwszej strefy koordynacyjnej oraz braku termicznego nieporządku w badanej próbce. Również obszar tuż przy krawędzi absorpcji został w znacznym stopniu odtworzony prawidłowo. Nie udało się jednak odwzorować zaobserwowanego eksperymentalnie maksimum dla energii  $E - E_0 = 11$  eV. Jednym z możliwych wytłumaczeń może być zmiana koordynacji części jonów żelaza z  $\text{Fe(III)Cl}_4$  na  $\text{Fe(III)Cl}_3$ . Jak zostało to pokazane przez Testamale i in. [20] trygonalna struktura  $\text{Fe(III)Cl}_3$  powoduje pojawienie się niewielkiego ramienia na krawędzi absorpcji, pozostawiając dalszy oscylacyjny charakter widma podobny do tego obserwowanego przy kompleksie  $\text{FeCl}_4$ .

Również w przypadku roztworu (3), do odtworzenia kształtu obserwowanego widma, użyto modelu zakładającego współistnienie w roztworze dwóch różnych otoczeń jonów żelaza. Jak zostało to pokazane poprzednio (analiza EXAFS), 80% jonów żelaza tworzy tetraedryczny, symetryczny kompleks  $\text{Fe(III)Cl}_4$ , podczas gdy 20% jonów żelaza otoczonych jest sześcioma cząsteczkami wody w konfiguracji oktaedrycznej. Ponownie zgodność symulacji teoretycznych z danymi uzyskanymi na drodze eksperymentu jest duża, poza pewnymi niewielkimi rozbieżnościami. Pierwsza z nich, usytuowana ok. 50 eV powyżej krawędzi absorpcji spowodowana jest nieuwzględnieniem nieporządku termicznego w roztworze. Drugą z rozbieżności można dostrzec na prawym zboczku białej linii. Brak niewielkiego wzrostu współczynnika absorpcji może być spowodowany nieuwzględnieniem w obliczeniach teoretycznych drugiej, nieuporządkowanej strefy koordynacyjnej jonu żelaza.

21

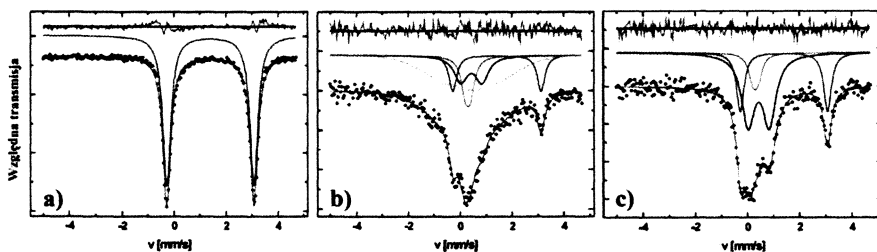
D’Angelo P. i in. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1853-1858.

Duża zgodność pomiędzy symulacjami teoretycznymi a danymi eksperymentalnymi pozwala na sformułowanie wniosku, iż w roztworach z dużą zawartością acetonu, tworzy się tetraedryczny kompleks  $\text{Fe(III)Cl}_4$ . Ilościowa analiza wyników uzyskanych dla roztworu (3) (tabela 2) wskazuje, że 80% jonów żelaza tworzy kompleks  $\text{Fe(III)Cl}_4$ . Niestety ilość dostępnych anionów chloru w roztworze jest zbyt mała do spełnienia tego warunku. Jednak w roztworach niewodnych możliwe jest, iż chlorki żelaza mogą istnieć w postaci oligomerów, np. chlorki żelaza(III) w postaci dimerów lub polimerów w benzenie, nitrobenzenie i acetonie<sup>22</sup>. Obecność dimerów  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  czy trimerów  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8$  nie wpłynie na otrzymane symulacje teoretyczne widm XAS (lokalne otoczenie jonu żelaza nadal pozostaje tetraedryczne typu  $\text{FeCl}_4$ ), obniża jednak stosunek jonów Fe do Cl. Tak więc możliwe jest, iż 80% jonów żelaza w roztworze (3) formuje oligomeryczne kompleksy  $\text{Fe(III)Cl}_4$  podczas gdy 20% tworzy oktaedryczne kompleksy z cząsteczkami wody.

### 3.3. Interpretacja pomiarów MS

Na rysunku 2 przedstawiono widma mössbauerowskie próbek (1), (2) i (3) wraz z najlepszymi dopasowaniami. Wartości dopasowywanych parametrów (przesunięcie izomeryczne ( $IS$ ), rozszczepienie kwadrupolowe ( $QS$ ), nadsubtelne pole magnetyczne ( $B$ ) oraz procentowy wkład podwidma ( $K$ )) wyznaczonych z analizy ilościowej widm zaprezentowane zostały w tabeli 3.

**Rysunek 2.** Najlepsze dopasowanie widm mössbauerowskich zarejestrowanych dla roztworów (1), (2) i (3).



Kształt widma zarejestrowanego dla próbki (1), patrz rysunek 2a, jest typowy dla oktaedrycznego kompleksu żelaza w roztworach wodnych<sup>23</sup>. Obserwowany dublet charakteryzuje się dużymi wartościami przesunięcia izomerycznego  $IS$  oraz rozszczepienia kwadrupolowego  $QS$ , charakterystycznymi dla żelaza na +2 stopniu utlenienia. Wartości otrzymanych parametrów są zgodne z publikowanymi dotychczas:  $IS = 1,39(2)$  mm/s oraz  $QS = 3,23(3)$  mm/s<sup>24,24</sup>.

<sup>22</sup> Vertes A. i in. *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1469-1473.

<sup>23</sup> Vertes A., Nagy D.L. *Mössbauer spectroscopy of frozen solutions*, Akad Kiadó, Budapeszt, **1990**.

<sup>24</sup> Gütlich P. i in. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1978**.

Widma zarejestrowane dla roztworów (2) i (3) są bardziej skomplikowane. Każde z nich jest superpozycją podwidm składowych, mających swoje pochodzenie w różnych lokalnych otoczeniach jonu żelaza. Jak widać na rysunku 2b-c w widmach wyróżnić możemy dublet o parametrach typowych dla kompleksu  $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6$ . Pozostałe składowe, o znacznie mniejszych wartościach parametrów  $IS$  oraz  $QS$ , wskazują iż część żelaza rozpuszczonego w roztworach (2) i (3) uległo utlenieniu do postaci  $\text{Fe(III)}$ . Sumaryczny wkład od tych składowych zgodny jest z kształtem widm zarejestrowanych dla soli  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczonej w badanych roztworach (widma niezaprezentowane). Wartości parametrów, uzyskane w wyniku dopasowania, są w granicach błędu zgodne z wartościami  $IS = 0,35$  mm/s,  $QS = 0,22$  mm/s raportowanymi dla kompleksów  $\text{Fe(III)Cl}_4^{25}$  oraz  $IS = 0,48(1)$  mm/s,  $QS = 0,89(2)$  mm/s dla  $\text{Fe(III)Cl}_3^{26}$ . Dodatkowo w przypadku roztworu (2) zaobserwowano szeroki wkład, będący znakiem powolnej paramagnetycznej relaksacji spinów.

Analizując stosunek pól powierzchni pod poszczególnymi widmami składowymi ustalono, jaki ułamek jonów żelaza uległ przejściu na +3 stopień utlenienia. W przypadku próbki (2) utlenieniu uległo 84,6% jonów żelaza, podczas gdy w roztworze (3) 71,1%. Wyniki te, w granicach precyzji użytej metody, pozostają w zgodzie z modelem zaproponowanych podczas analizy widm XAS, gdzie najprawdopodobniej 80-90% jonów żelaza występowało w postaci kompleksu  $\text{Fe(III)Cl}_4$ .

**Tabela 3.** Parametry mössbauerowskie uzyskane dla roztworów (1), (2) i (3). Parametry oznaczone gwiazdką nie były dopasowywane podczas obliczeń.

	IS [mm/s]	QS [mm/s]	B [T]	K [%]
roztwór (1)	1,39(2)	3,23(3)	---	100
roztwór (2)	1,42(6)	3,40(7)	---	15,4
	0,43*	0,81*	---	18,9
	0,31*	0,20*	---	15,2
	0,38(8)	---	8,81(14)	50,5
roztwór (3)	1,40(5)	3,35(7)	---	28,9
	0,43(5)	0,81(6)	---	58,6
	0,31(6)	0,20(5)	---	12,5

#### 4. Podsumowanie

Przeprowadzono pomiary techniką XAS roztworów chlorku żelaza: wodnego i acetonowych. Otrzymane doświadczalnie widma obszarów przykrawędziowego oraz rozciągniętego zostały porównane z teoretycznymi symulacjami opartymi na zaproponowanym lokalnym otoczeniu jonu żelaza. Założony model pierwszej strefy koordynacyjnej kationów żelaza wyjaśnia w sposób zadawalający otrzymane rezultaty eksperymentalne. Potwierdzono raportowaną wcześniej oktaedryczną geometrię pierwszej strefy

<sup>25</sup> Feist M. i in. *Z. anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 141-146.

<sup>26</sup> Bieńkowski K. i in. *Nukleonika* **2003**, 48(sup.1), S3-S7.



w przypadku jonu żelaza w roztworze wodnym. Natomiast w przypadku roztworów bogatych w aceton pokazano, iż część jonów żelaza tworzy tetraedryczne kompleksy  $\text{FeCl}_4$ .

Analiza pomiarów mössbauerowskich potwierdziła, iż w przypadku roztworu wodnego, żelazo koordynuje w oktaedrycznym kompleksie  $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6$ . W przypadku roztworów na bazie acetonu część jonów żelaza nadal tworzy wyżej wspomniany kompleks, podczas gdy pozostałe ulegają przejściu do +3 stopnia utlenienia. Uzyskane parametry wskazują, iż w tym przypadku tworzą one kompleks  $\text{Fe(III)Cl}_4$  i/lub  $\text{Fe(III)Cl}_3$ .

## Podziękowania

Autor artykułu chciałby wyrazić najszczerze podziękowania dla dr hab. K. Szymańskiego oraz mgr P. Zaleskiego za pomoc okazaną w trakcie badań oraz pisanie tej pracy.

Prezentowane w tej pracy wyniki pomiarów XAS uzyskane zostały przy użyciu źródła promieniowania synchrotronowego DORIS III w ośrodku DESY, będącym członkiem Helmholtz Association of German Research Centres. Autorzy pragną wyrazić swoją głęboką wdzięczność E. Welterowi oraz D.A. Zającowi za pomoc techniczną w obsłudze wiązek A1 i E4.

Praca ta była współfinansowana z funduszy Unii Europejskiej (projekt I-20080184), ze środków przeznaczonych na badania w latach 2008-2011 w projekcie NN20172335 oraz funduszy uzyskanych w ramach Podlaskiego Funduszu Stypendialnego.

## Literatura

1. Benfatto M. i in. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 2447-2452.
2. Benfatto M. i in. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 174205.
3. Bieńkowski K. i in. *Nukleonika* **2003**, *48*(sup.1), S3-S7.
4. Brand R.A. *Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package User's Guide*, Wissenschaftliche Elektronik GmbH Starnberg, **1994**.
5. D'Angelo P. i in. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1958-1967.
6. D'Angelo P. i in. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 064209.
7. D'Angelo P., Benfatto M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4505-4514.
8. D'Angelo P. i in. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1853-1858.
9. Datta M. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2975-2985.
10. Feist M. i in. *Z. anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 141-146.
11. Filippini A. i in. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 15122-15134.
12. Filippini A., Di Cicco A. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 15135-15149.
13. Garcia J. i in. *J. Phys. Colloques* **1986**, *47*, C8-49-C8-54.
14. Gomez E. i in. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3214-3222.
15. Gütllich P. i in. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1978**.

16. Hedin L., Lundqvist B.I. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1971**, 4, 2064-2083.
17. Jartych E. i in. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 180, 246-254.
18. Joly Y. *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 13029-13037.
19. Joly Y. *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 125120.
20. Lauher J.W., Ibers J.A. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 348-352.
21. Moo Hong Seo i in. *Thin Solid Films* **2005**, 489, 122-129.
22. Olszewski W. i in. *Mater. Sci.-Poland* **2008**, 26, 743-750.
23. Olszewski W. i in. *Acta Physica Polonica A* **2008**, 114, 1631-1640.
24. Szymański K., Olszewski W. Polish Patent No. 207757, **2007**.
25. Testamale D. i in. *Chem. Geol.* **2009**, 264, 295-310.
26. Vertes A. i in. *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1469-1473.
27. Vertes A., Nagy D.L. *Mössbauer spectroscopy of frozen solutions*, Akad Kiadó, Budapest, **1990**.