

## WYRAFINOWANE SPEKTROSKOPOWE METODY INSTRUMENTALNE W BADANIACH ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH

### SOPHISTICATED INSTRUMENTAL SPECTROSCOPY METHODS IN STUDIES OF INORGANIC COMPOUNDS

#### Kamil Jurowski

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie  
Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej  
ul. Ingardena 3  
30-060, Kraków  
e-mail: jurowski@chemia.uj.edu.pl

#### Anna Jurowska

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie  
Wydział Chemii, Zakład Chemii Nieorganicznej  
ul. Ingardena 3  
30-060, Kraków  
e-mail: jurowska@chemia.uj.edu.pl

**Abstract:** The instrumental spectroscopic methods are very important in nowadays scientific studies. The most of instrumental methods (e.g. IR, NMR, EPR, UV-Vis, mass spectrometry) are well grounded and used in the laboratory practice. In the article the methods of instrumental spectroscopy which are very significant in the studies of inorganic compounds were selected and described. The authors paid particular attention to the unpopular methods, such as: Resonance Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, Nuclear Quadrupole Resonance and photoelectron spectroscopy. They described spectroscopic base of these methods as well as the application based on the analysis of the particular examples of inorganic compounds. This article is an interdisciplinary review. It is the first work in literature that emphasizes many different and complex aspects of sophisticated spectroscopy methods in the modern inorganic analysis.

**Keywords:** instrumental methods, inorganic compounds, spectroscopy.

#### Wprowadzenie

Spektroskopia zajmuje się teorią i interpretacją widm. Jest to dziedzina interdyscyplinarna – na pograniczu fizyki i chemii, która zajmuje się badaniem budowy i właściwości atomów, cząsteczek i jąder atomowych przez obserwację widm powstających w wyniku absorpcji, emisji, rozpraszania i odbicia promieniowania elektromagnetycznego i korpuskularnego [1]. Zasady i prawa spektroskopii umożliwiają wyjaśnienie struktur nieorganicznych związków chemicznych, mechanizmów ich reakcji chemicznych

oraz tworzą podstawy teoretyczne spektroskopowych metod instrumentalnych [1].

Metody spektroskopowe należą do najczęściej stosowanych metod instrumentalnych i aktualnie zajmują drugie miejsce po metodach chromatograficznych. Metody spektroskopowe w chemii analitycznej opierają się na zjawiskach fizycznych, w przeciwieństwie do metod elektroanalitycznych, w których wykorzystuje się zjawiska fizykochemiczne. Podstawą metod spektroskopowych jest zależność mierzonej własności fizycznej (np. absorpcji czy natężenia emitowanego promieniowania) od stężenia oznaczanej substancji.

Tabela 1. Podział analitycznych metod spektroskopowych w zależności od układu materialnego.

Układ materialny	Ogólna nazwa metody	Metody analityczne*
atom	spektropia atomowa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• fotometria płomieniowa (FAAS)</li> <li>• spektrografia i spektroskopia emisyjna</li> <li>• absorpcyjna spektropia atomowa (AAS)</li> <li>• fluorescencyjna spektropia atomowa (AFS)</li> <li>• spektropia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR)</li> </ul>
jądro atomowe	spektropia jądrowa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• spektropia jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR)</li> <li>• spektropia Mössbauera</li> <li>• spektropia kwadrupolowego rezonansu jądrowego</li> </ul>
cząsteczka	spektropia cząsteczkowa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• spektrofotometria absorpcyjna (VIS, UV, IR)</li> <li>• spektropia Ramana</li> <li>• spektrofluorymetria</li> </ul>
jony, fragmenty cząsteczek mające ładunek	spektrometria mas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• spektrometria mas (MS)</li> </ul>
jony	spektrometria jonów	<ul style="list-style-type: none"> <li>• spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)</li> <li>• spektrometria jonów odbitych (ISS, BSS)</li> </ul>
elektrony	spektropia elektronów	<ul style="list-style-type: none"> <li>• spektropia elektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (XPS)</li> <li>• spektropia elektronów wzbudzonych promieniowaniem nadfioletowym (UPS)</li> <li>• spektropia elektronów Augera (AES)</li> </ul>

\*akronimy pochodzą od nazw angielskich, zalecane przez IUPAC

Tabela 2. Podział analitycznych metod spektroskopowych w zależności od rodzaju i sposobu powstania widma.

Rodzaj widma	Sposób powstawania	Metody analityczne
widma atomowe	przejścia elektronów powłok zewnętrznych	<ul style="list-style-type: none"> <li>• fotometria płomieniowa</li> <li>• spektrografia i spektropia emisyjna</li> <li>• absorpcyjna spektropia atomowa</li> <li>• fluorescencyjna spektropia atomowa</li> <li>• spektropia absorpcyjna</li> </ul>
widma molekularne (cząsteczkowe)	przejścia elektronów powłok zewnętrznych	<ul style="list-style-type: none"> <li>• cząsteczkowa spektrofotometria absorpcyjna</li> <li>• spektropia Ramana</li> <li>• spektrofluorymetria</li> <li>• rezonansowa spektroskopia Ramana</li> </ul>
widma atomowe promieniowania rentgenowskiego	przejścia elektronów powłok wewnętrznych	<ul style="list-style-type: none"> <li>• spektrografia rentgenowska</li> <li>• absorpcja promieni X</li> <li>• dyfrakcja promieni X</li> <li>• fluorescencja rentgenowska</li> </ul>
widma rezonansu magnetycznego	zmiana kierunku spinu jądra lub elektronu w stosunku do kierunku pola magnetycznego	<ul style="list-style-type: none"> <li>• magnetyczny rezonans jądrowy</li> <li>• elektronowy rezonans paramagnetyczny</li> <li>• spektropia Mössbauera</li> <li>• spektropia drupolowego rezonansu jądrowego</li> </ul>
widma korpuskularne	strumień cząstek o różnej masie lub elektronów albo jonów o różnej energii	<ul style="list-style-type: none"> <li>• spektrometria mas</li> <li>• spektrometria elektronów</li> <li>• spektrometria jonów</li> </ul>
-*	zjawiska rozproszenia, odbicia, załamania, polaryzacji światła	<ul style="list-style-type: none"> <li>• neflometria</li> <li>• turbidymetria</li> <li>• refraktometria</li> <li>• polarymetria</li> </ul>

\*metody optyczne

Metody spektroskopowe można podzielić w zależności od układu materialnego, co jest związane z pochodzeniem sygnału analitycznego – tabela 1 [3].

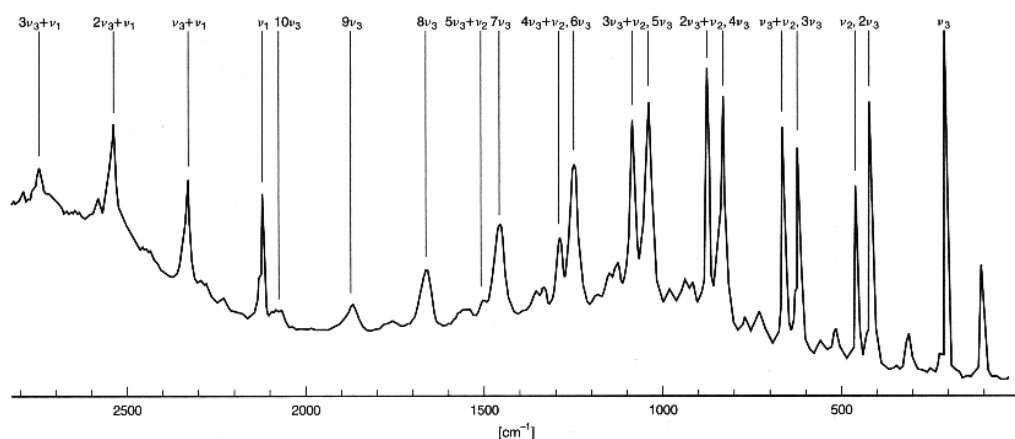
Jednakże z przedstawionego zestawienia wynika, że podział metod według jednolitego kryterium jest trudnym zadaniem. Innym kryterium, które wydaje się być najlepsze stanowi podział metod spektroskopowych z uwagi na sposób i rodzaj powstawania widma – tabela 2 [4, 5].

### Opis zagadnienia - wybrane spektroskopowe metody instrumentalne mające znaczenie w badaniu związków nieorganicznych

#### Rezonansowa spektroskopia Ramana

W przypadku klasycznej spektrometrii ramanowskiej badana próbka umieszczana jest w (monochromatycznej) wiązce laserowej i badane jest bardzo słabe światło rozproszone o niższej częstotliwości. W badaniach tego typu wybierana jest barwa światła laserowego możliwie najodleglejsza od jakiegokolwiek pasma absorpcyjnego próbki, co zmniejsza ryzyko destrukcji próbki w wyniku jej nagrzania przez zogniskowaną wiązkę laserową. Z kolei w rezonansowej spektrometrii ramanowskiej celowo stosowana jest wiązka laserowa charakteryzująca się barwą pokrywającą się z barwą pasma absorpcyjnego, które odpowiada przejściu elektronowemu próbki. Postępowanie takie może implikować destrukcję badanej próbki, ale w korzystnych przypadkach wywołuje rozpraszanie ramanowskie znacznie silniejsze w porównaniu do

klasycznego. Powoduje to zmniejszenie mocy lasera, co z kolei zwiększa szansę zachowania integralności próbki. Sygnał analityczny w postaci widma otrzymanego dla związków nieorganicznych, wykazujących rezonansowy efekt ramanowski, jest jednocześnie prostszy w interpretacji, z uwagi na to, że często widoczne są tylko całkowicie symetryczne mody oscylacyjne. Jest to związane z tym, iż wzbudzeniu elektronowemu towarzyszy zmiana liczby elektronów wiążących, a cząsteczka przybiera strukturę oddaloną od stanu równowagi. Zazwyczaj, gdy przejście elektronowe, stanowiące źródło pasma absorpcyjnego, jest zlokalizowane na atomie metalu, wówczas mod spoczynkowy otaczających ligandów jest jedynym wzbudzonym modem oscylacyjnym, z kolei całkowicie symetryczne są tylko mody powodujące zmiany objętości prowadzące do osiągnięcia geometrii równowagowej. W takich przypadkach widma są bardziej skomplikowane, ponieważ następuje wzbudzenie nie tylko modu spoczynkowego, ale również wielkiej liczby nadtonów (często do 10), znane są również przypadki, gdy ich liczba zbliża się do 20. Przykład rezonansowego widma ramanowskiego dla krystalicznego  $[\text{NBu}_4][\text{Os}(\text{CO})_2\text{Br}_4]$  przedstawiono na rys. 1. W źródłach literaturowych można znaleźć przykłady widm określanych jako tzw. „rezonansowe widma ramanowskie”, wykazujące po prostu ogólnie zwiększone intensywności pasm, nie zaś specyficzne cechy widoczne na rys. 1, wynika to prawdopodobnie z tego, że wzbudzeniu elektronowemu nie towarzyszy większa zmiana geometrii równowagowej [6].



Rys. 1. Rezonansowe widmo ramanowskie dla krystalicznego  $[\text{NBu}_4][\text{Os}(\text{CO})_2\text{Br}_4]$ ; anion ma symetrię  $D_{4h}$ , całkowicie symetryczne są mody:  $\nu_1$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ;  $\nu_2$ ,  $\nu(\text{Os}-\text{C})$ ;  $\nu_3(\text{Os}-\text{Br})$ .

Rezonansowe widma ramanowskie są bardzo ważne z punktu widzenia badania związków nieorganicznych, ponieważ: 1) umożliwiają łatwe wyznaczenie krzywych energii potencjalnej (dla każdego wzbudzonego modu) do niezwykle wysokich energii; 2) można je wykorzystać do badania małych fragmentów wielkiej cząsteczki. Dlatego w przypadku cząsteczki bionieorganicznej, zawierającej jon  $\text{Fe}^{3+}$ , można dostroić laser do pasma absorpcyjnego związanego z tym jonem żelaza, co umożliwia wystąpienie oscylacji powstających w atomach skoordynowanych z  $\text{Fe}^{3+}$ . Umożliwia to badanie tych atomów, ich stanu walencyjnego i geometrii koordynacyjnej. Tego typu dane mogą być bardzo ważne w przypadku cząsteczek skomplikowanych.

Innymi badaniami, jakie można wykonywać stosując rezonansową spektroskopię ramanowską (w przeciwieństwie do klasycznej spektroskopii ramanowskiej), to możliwość wykonania widm oscylacyjnych stanów wzbudzonych elektronowo. Zazwyczaj do wzbudzenia znacznej liczby cząsteczek stosowany jest laser impulsowy dużej mocy o częstotliwości odpowiadającej przejściu elektronowemu dla badanej cząsteczki. Z kolei bezpośrednio po pierwszym impulsie, następuje drugi, który wzbudza rezonansowe widmo ramanowskie. Przykładem może być anion  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ , który zawiera wiązanie  $\delta$  między dwoma atomami metalu. Wzbudzenie do stanu, w którym następuje promocja elektronu na (antywiązący) orbital  $\delta$  prowadzi do zmniejszenia częstotliwości drgania rozciągającego Re-Re z  $274 \text{ cm}^{-1}$  do  $262 \text{ cm}^{-1}$  i wzrostu częstotliwości drgania Re-Cl z  $359 \text{ cm}^{-1}$  do  $365 \text{ cm}^{-1}$ . Zmiany te jak widać nie są duże, co wskazuje, że wiązanie  $\delta$  nie jest silne (co jest zgodne z

przewidywaniami teoretycznymi) [7, 8].

## Spektroskopia Mössbauera

W analogii do stanów podstawowych i wzbudzonych (elektronowe, oscylacyjne itp.) atomów i cząsteczek, możliwe jest również istnienie podstawowych i wzbudzonych stanów jąder atomowych. Podobnie jak atom lub cząsteczka jądro atomowe przechodząc ze stanu wzbudzonego w stan podstawowy, może, wyemitować promieniowanie - w przypadku jąder atomowych, jest to promieniowanie  $\gamma$  (bardzo mała długość fali) [9]. Z kolei promieniowanie padając na drugie (identyczne) jądro atomowe, może ulec absorpcji i spowodować wzbudzenie tego jądra. Jądra dowolnego atomu pierwiastka, znajdujące się w różnych otoczeniach chemicznych, mają nieznacznie różniące się poziomy energii, lecz zmiany uwarunkowane otoczeniem są tak małe, że może je skompensować dopplerowskie przesunięcie częstotliwości promieniowania  $\gamma$ , wywołane zbliżaniem się jądra emitującego do jądra absorbującego lub oddalaniem się od niego [10, 11].

W spektrometrii Mössbauera rejestrowana jest absorpcja promieniowania  $\gamma$  przechodzącego przez próbkę jako funkcja prędkości źródła. W przypadku tego typu badań można analizować próbki w postaci stałej. Źródło promieniowania wprawia w ruch próbkę, którą umieszcza się na membranie głośnika zasilanego przez odpowiedni generator sygnałów. Efekt ten można zaobserwować dla stosunkowo niewielu jąder atomowych przy stężeniach, w których występują one w większości związków koordynacyjnych – tabela 3 [12].

Tabela 3. Jądra atomowe, które możliwe są do badania spektrometrią Mössbauera.

Izotop	$^{57}\text{Fe}$	$^{99}\text{Ru}$	$^{119}\text{Sn}$	$^{121}\text{Sb}$	$^{125}\text{Te}$	$^{127}\text{I}$	$^{129}\text{Xe}$	$^{197}\text{Au}$
Abundancja [%]	2,2	12,0	8,6	57,3	7,0	100,0	26,2	100,0

Różnicę między szybkością absorpcji a szybkością absorpcji odpowiedniego wzorca porównawczego nazywa się przesunięciem izomerycznym (lub chemicznym), oznacza się symbolem  $\delta$  i wyraża się zazwyczaj w jednostkach  $[\text{mm}\cdot\text{s}]$  lub  $[\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}]$ . Ponieważ otoczenie chemiczne wpływa na poziomy energii jądra za pośrednictwem tych

elektronów, które znajdują się na orbitalach umożliwiających im kontakt z jądrem, to tylko elektrony  $s$  mogą bezpośrednio wpływać na przesunięcia izomeryczne, gdyż w przypadku wszystkich innych orbitali jądro znajduje się w płaszczyźnie węzłowej. Należy zauważyć, iż elektrony na orbitalach  $p$ ,  $d$  lub  $f$  mogą wpływać na przesunięcia izomeryczne, ale tylko w

wyniku niecałkowitego ekranowania jądra, powodującego w efekcie zmianę efektywnego ładunku jądra, wpływającą na elektrony *s*. W

tabeli 4. przedstawiono przykłady przesunięć izomerycznych, odniesionych do  $^{57}\text{Fe}$ , w wybranych związkach żelaza [12].

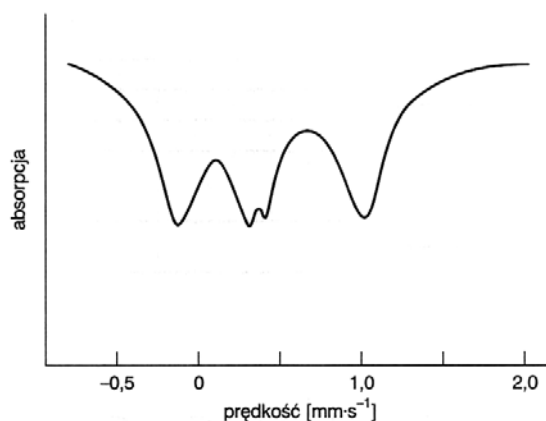
Tabela 4. Przesunięcia izomeryczne dla wybranych związków Fe.

Związek	Przesunięcie izomeryczne [ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
<b>Wysokospinowe Fe<sup>III</sup></b>	<b>ok. 0,3 - 0,5</b>
FeF <sub>3</sub> (O <sub>h</sub> )	0,49
FeCl <sub>3</sub> (O <sub>h</sub> )	0,46
[FeF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (T <sub>d</sub> )	0,30
<b>Niskospinowe Fe<sup>III</sup></b>	
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (O <sub>h</sub> )	-0,12
<b>Wysokospinowe Fe<sup>III</sup></b>	<b>ok. 0,9-1,5</b>
FeF <sub>2</sub> (O <sub>h</sub> )	1,48
FeCl <sub>2</sub> (O <sub>h</sub> )	1,16
FeBr <sub>2</sub> (O <sub>h</sub> )	1,12
[FeCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] („O <sub>h</sub> ”)	1,36
[FeCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> (T <sub>d</sub> )	0,90
<b>Niskospinowe Fe<sup>II</sup></b>	
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> (O <sub>h</sub> )	-0,04

Z przedstawionych danych w tabeli 4. wynika, że przesunięcie izomeryczne maleje ze wzrostem ładunku ujemnego i zwiększa się ze wzrostem liczby koordynacyjnej. Jeśli to samo jądro atomowe ma w związku chemicznym dwa różne otoczenia chemiczne, odpowiadają im zazwyczaj oddzielne rezonanse. Przykładem tego typu analiz było wykazanie, że nie wszystkie atomy żelaza w nierozpuszczalnym błękitcie berlińskim, Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, są równoważne, ale zachowują swe odrębne stopnie utlenienia. W takim przypadku konkretne zastosowanie danych Mössbauerowskich stanowi określanie stanu walencyjnego atomu, co związane jest z faktem, że istnieją parametry

empiryczne kompensujące efekty zmiany podstawnika i liczby koordynacyjnej. Dane dotyczące przesunięcia izomerycznego prowadzą do wniosku, że zdolność  $\pi$ -wiążąca ligandów maleje w kolejności:

$\text{NO}^+ > \text{CO} > \text{CN}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{PPh}_3 > \text{NO}_2^- > \text{NH}_3$   
 Przykładem zastosowania spektroskopii Mössbauera było badanie Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, którego struktura nie była ostatecznie ustalona przez ok. 30 lat. Dla tego związku było zaproponowanych aż osiem błędnych struktur, jednakże dopiero dziewiąta struktura zasugerowana na podstawie widma Mössbauerowskiego okazała się poprawna – rys. 2 [13, 14].



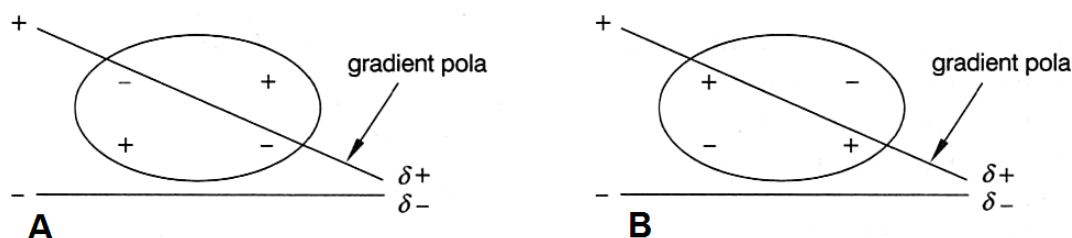
Rys. 2. Widmo Mössbauera Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (piki są skierowane w dół).

Na widmie tym najbardziej charakterystyczna jest obecność trzech pików o jednakowej intensywności. Z kolei błędne byłoby sążenie, że każdy pik odpowiada innemu typowi atomu żelaza - gdyby atomy żelaza były różne, nie mogłyby wszystkie znajdować się w otoczeniach wysokosymetrycznych. Biorąc pod uwagę również wyniki innych badań, występują tu dwa równoważne, niskosymetryczne atomy żelaza i jeden o wyższej symetrii.

### Spektroskopia kwadrupolowego rezonansu jądrowego (NQR)

W przypadku atomów, dla których spiny jądrowe są większe od  $\frac{1}{2}$ , zachowują się tak, jak gdyby rozkład ładunku wewnątrz jądra

atomowego był niesferyczny. W takim przypadku jądro atomowe nie jest dipolem, ponieważ rozkład ładunku jądrowego pozostaje centrosymetryczny. Jednakże jądro atomowe ma elektryczny moment kwadrupolowy np. cząsteczka  $\text{CO}_2$  jest centrosymetryczna i liniowa i stanowi przykład cząsteczki, która charakteryzuje się elektrycznym momentem kwadrupolowym [2]. Należy sobie zdawać sprawę z tego, że w przyłożonym niejednorodnym polu elektrostatycznym niejednorodnie naładowane jądro może przybierać co najmniej dwie orientacje, z których jedna jest trwalsza od innych - liczba orientacji zależy od wielkości jądrowego momentu kwadrupolowego [15]. Schemat wyjaśniający pochodzenie opisanego rozszczepienia, przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Schemat ukazujący pochodzenie opisanego rozszczepienia – jądro (elipsa) z momentem kwadrupolowym (ładunki wewnątrz jądra atomowego – elipsy) w A trwalszej oraz B mniej trwałej w gradiencie przyłożonego pola elektrycznego.

Do najczęściej badanych jąder wykazujących rezonansowe widma kwadrupolowe należą:  $^{35}\text{Cl}$  i  $^{37}\text{Cl}$ . Metoda ta odznacza się czułością i duże stężenie tych izotopów w takich próbkach, jak stały np.  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , jest bardzo korzystne. Ponadto w przeciwieństwie do pokrewnej spektroskopii NMR, spektroskopia NQR nie wymaga obecności pola zewnętrznego, a długość absorbowanej fali (przypadająca w zakresie fal radiowych) zależy od gradientu pola elektrycznego pochodzącego od cząsteczki, w której znajduje się jądro. Metodą tą można jednak badać tylko substancje stałe, gdyż bezładny ruch cząsteczek w cieczech i gazach powoduje uśrednienie efektu do zera [16].

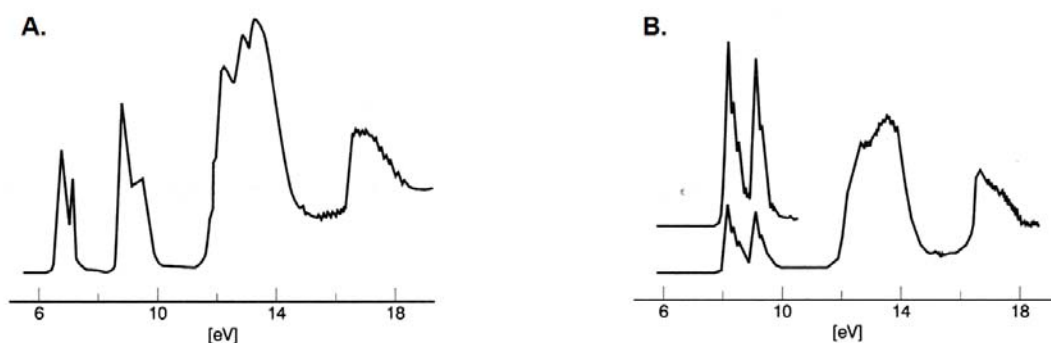
W ostatnim czasie zwiększono czułość metody przez wprowadzenie techniki impulsowej – takiej jak w przypadku NMR, a także, w odpowiednich przypadkach, przez obserwowanie nie samego jądra NQR, lecz jądra sprzężonego z nim energetycznie, wykazującego aktywność NMR [17].

### Spektroskopia fotoelektronów (PES)

Działanie nadfioletu próżniowego na cząsteczkę powoduje wyrzucenie elektronów. W przypadku zastosowania monochromatycznego źródła nadfioletu, możliwe jest uzyskanie energii bombardujących fotonów. Pomiary takie muszą być wykonywane w warunkach wysokiej próżni, ponieważ chodzi o nadfiolet próżniowy, z kolei energię wyrzuconych elektronów można zmierzyć przepuszczając je przez pole magnetyczne lub elektrostatyczne i określając zmianę kierunku ich toru. Energia potrzebna do oderwania elektronów od cząsteczki, to różnica między energią padających fotonów a energią wyrzucanych elektronów. Opisana procedura stanowi podstawę spektrometrii fotoelektronów, która umożliwia wniknięcie w strukturę elektronową, zwłaszcza prostych cząsteczek [18, 19, 20, 21]. Najlepszym rozwiązaniem w takim przypadku byłoby zastosowanie jako źródła

promieniowania monochromatycznego próżniowego lasera nadfioletowego, jednakże takie lasery przydatne do celów praktycznych nie istnieją. W praktyce stosuje się wyładowania w helu, gdzie zgodnie z oczekiwaniami, występuje w tym przypadku bardzo duża liczba linii. Z kolei w warunkach dokładnie kontrolowanych 99% emisji  $\text{He}^+$  stanowi linia 584 Å. Z kolei w odmiennych warunkach możliwe jest uzyskanie dużego natężenia linii  $\text{He}^{2+}$  304 Å. Takie rozwiązanie jak zastosowanie helu jako ośrodka wyładowań w układzie ultrapróżni-

wym nie stwarza na ogół większych trudności, gdyż promieniowanie uwarunkowane wyładowaniem jest wprowadzane do spektrometru przez rurkę kapilarną. Trudniejszym problemem jest usunięcie próbki gazowej po przejściu przez nią wąskiej wiązki promieniowania nadfioletowego. Problem ten możliwy jest do rozwiązania przy zastosowaniu odpowiednio zaprojektowanych instrumentów wraz z dobrymi pompami próżniowymi. Na rys. 4 przedstawiono przykłady widm  $\text{He}^+$  PES dla A. ferrocenu i B.  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  [22].



Rys. 4. Widmo  $\text{He}^+$  PES dla: A. ferrocenu i B.  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

Między widmami z rys. 4. występują wyraźne podobieństwa, można również zanotować odpowiednie różnice. Analizując widma można zauważyć, że para pasm przy ok. 7 eV w ferrocenie nie ma odpowiednika w  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  i musi być związana z jonizacją z orbitali  $d$  metalu przejściowego. Pasma 8-10 eV przylegają ściślej do siebie w widmie ferrocenu, a szerokie pasmo tej cząsteczki między 12-14 eV posiada bardziej rozwiniętą strukturę.

Warto zwrócić uwagę, iż istnieje bardzo podobna rentgenowska spektroskopia elektronów, w której wyrzucane elektrony pochodzą z wewnętrznych powłok elektronowych. Energia wyrzucanych elektronów zależy także od otoczenia chemicznego [23].

## Podsumowanie

Celem artykułu było opisanie wyrafinowanych spektroskopowych metod instrumentalnych w badaniach związków nieorganicznych. Autorzy zwrócili uwagę na opisane metody głównie z uwagi na ich małą popularność, a ogromne możliwości. Obecnie przedstawione metody stanowią przyszłość w badaniach związków nieorganicznych, biorąc pod uwagę rozwój metod instrumentalnych z punktu widzenia czułości i precyzji instrumentów analitycznych. Ponadto nowe rozwiązania technologiczne umożliwiają zwiększenie rozdzielczości widm, co było do niedawna prawie niemożliwe. Stąd opracowania wysokorozdzielczych technik analitycznych, umożliwiających realizację opisanych badań, stwarza nowe możliwości w świetle współczesnej chemii koordynacyjnej.

## Literatura

1. Atkins, P., Chemia fizyczna, Warszawa, 2007, PWN.
2. Kęcki, Z., Podstawy spektroskopii molekularnej, Warszawa, 1992, PWN.
3. Cygański, A., Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, Warszawa, 2009, WNT.
4. Ewing, G., Metody instrumentalne w analizie chemicznej, Warszawa, 1980, PWN.

5. Zweig, G., Sherma, J., Analytical Methods of Pesticides and Plant Growth Regulators. Volume IX: Spectroscopic Methods of Analysis, NY, 1997, Academic Press.
6. Johannsen, F., Preetz, W., Resonance Raman-spectra of trans-tetrahalogenodicarbonyl osmates III, *Journal of chemical sciences*, 1977, 32(6), pp. 625-627.
7. Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Part A, John Wiley & Sons, 2009.
8. Cotton, F., Murillo, C., Walton, R., Multiple Bonds between Metal Atoms, Springer-Verlag New York, 2005.
9. Gonser, U., From a Strange Effect to Mössbauer Spectroscopy. Topics in Applied Physics, Springer – Verlag, 1975, 5, pp. 11-27.
10. Wertheim, G.K., Mössbauer Effect: Principles and Applications, Academic Press, New York, 1964.
11. Cranshaw T. 1985. Mössbauer Spectroscopy and Its Applications. Cambridge University Press.
12. Greenwood, N., Gibb, T., Mössbauer Spectroscopy, Chapman & Hall, Londyn, 1971.
13. Collins, M., Spalding, T., Deeney, F., Longoni, G., Pergola, R., Venäläinen, T., <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopic study of some clusters related to Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1986, 317, pp. 243–253.
14. Dickson, D., Berry, F., Mössbauer Spectroscopy, Cambridge University Press, 1986.
15. Smith, J., Nuclear quadrupole resonance spectroscopy. General principles, *Journal of Chemical Education*, 1971, 48(1), p. 39.
16. Edward, G., Graybeal, J., Theory and Analytical Applications of Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2008, 3(3), pp. 243-270.
17. Man, P., Quadrupole Couplings in Nuclear Magnetic Resonance, General. Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, 2000.
18. Ghosh, P., Introduction to Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, 1983.
19. Suga, S., Sekiyama, A., Photoelectron Spectroscopy. Springer, 2014.
20. Van der Heide, P. 2012. X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices, John Wiley & Sons, 2012.
21. Hufner, S., Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy, Springer, 2007.
22. Evans, S., Green, M., Jewitt, B., Orchard A., Pygall, C., Electronic structure of metal complexes containing  $\pi$ -cyclopentadienyl and related ligands. Part 1.—He(I) photoelectron spectra of some closed-shell metallocenes, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1972, 68, pp. 1847-1865.
23. Kelsall, R., Hamley, I., Geoghegan, M., Nanotechnologie, Warszawa, 2008, PWN.