

Autoreferat rozprawy doktorskiej od tytułem:

„Optical spectroscopy of selected divalent silver compounds”

Tytuł w języku polskim:

„Spektroskopia optyczna wybranych związków srebra dwuwartościowego”

Promotor: prof. Wojciech Grochala

Niniejsza rozprawa doktorska opisuje badania związków srebra wykonane metodami spektroskopowymi. Główny nacisk został położony na związki srebra dwuwartościowego: fluorek srebra(II) AgF_2 , siarczan(VI) srebra(II) wraz ze swoim monohydratem, tetrafluoroboran fluorosrebra(II) $(\text{AgF})\text{BF}_4$, fluorosrebrzan(II) cezu CsAgF_3 , rubidu RbAgF_3 , oraz wysokotemperaturowa forma fluorosrebrzanu(II) potasu, HT- KAgF_3 . Ponadto zbadane zostały inne związki srebra: fluorek srebra(I) oraz tlenek srebra(I,III) Ag_2O . Wszystkie związki zostały zbadane za pomocą spektroskopii fourierowskiej w zakresie dalekiej podczerwieni. Część związków zbadana została za pomocą spektroskopii ramanowskiej, spektroskopii absorpcyjnej w zakresie średniej i bliskiej podczerwieni, jak również za pomocą spektroskopii elektronowej z zakresu światła widzialnego i ultrafioletu oraz za pomocą nieelastycznego rozpraszania neutronów. Trzy związki, Ag_2O , AgF i AgF_2 zostały zbadane metodą spektroskopii Ramana pod zwiększonym ciśnieniem. Głównym celem pracy było zrozumienie struktury oscylacyjnej badanych związków, jak też wniknięcie w naturę ich przemian strukturalnych pod wysokim ciśnieniem (dla wybranych układów). Drugim celem było oszacowanie stałej nadwymiany magnetycznej dla dwuwymiarowego AgF_2 z użyciem spektroskopii Ramana, a dla jednowymiarowego AgFBF_4 z użyciem spektroskopii absorpcyjnej w zakresie NIR. Celem ubocznym, który wyniknął w trakcie prowadzenia prac badawczych, było zrozumienie rozkładu fotochemicznego AgF_2 i AgSO_4 .

Badania nad fluorkiem srebra(I) pod wysokim ciśnieniem wykazały obecność większej liczby pasm ramanowskich niż przewidywana z obliczeń teorii grup (brak pasm); część z nich prawdopodobnie pochodzi od centrów barwnych lub od nadtonu aktywnego w podczerwieni drgania normalnego T_{1u} . Badania nad fluorkiem srebra(II) wykazały jego wysoką fotoczułość. Produkt indukowanego światłem laserowym fotorozkładu został zbadany w zakresie od ciśnienia atmosferycznego do 47 GPa. Wydaje się, że rozkład fotochemiczny prowadzi do pochodnej zawierającej anion $\text{Ag}(\text{I})\text{F}_4^{2-}$, zapewne $\text{Ag}(\text{I})_2\text{Ag}(\text{II})\text{F}_4$, który jest pierwszym znanym fluorkiem srebra o mieszanej wartościowości $\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}(\text{II})$. Wyznaczono zależność ciśnieniową charakterystycznego pasma ramanowskiego tej nowej fazy do ciśnienia 47 GPa.

Ponadto dzięki zastosowaniu spektroskopii rozproszenia ramanowskiego oraz nieelastycznego rozpraszania neutronów z powodzeniem zidentyfikowano i zarejestrowano po raz pierwszy przejścia bimagnonowe w dwuwymiarowym antyferromagnetyku, AgF_2 , i wyznaczono wartość wewnątrzwarstwowej stałej nadwymiany magnetycznej, J , dla tego związku. Duża wartość $J=70$ meV plasuje ten związek jako jedyny, poza warstwowymi tlenkami miedzi(II), wykazujący tak silną nadwymianę magnetyczną w dwóch wymiarach.

Fluoroboran fluorosrebra(II) został scharakteryzowany za pomocą spektroskopii rozproszenia ramanowskiego, nieelastycznego rozproszenia neutronów, spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni oraz spektroskopii odbiciowej w zakresie średniej podczerwieni. Charakterystyczne pasmo absorpcyjne w zakresie bliskiej podczerwieni pozwoliło na oszacowanie wewnętrzłańcuchowej stałej nadwymiany magnetycznej dla tego związku na około 270 meV, co przekracza najwyższą znaną do tej pory wartość zmierzoną dla Sr_2CuO_3 (240 meV).

Badania nad tlenkiem srebra(I,III) prowadzone w zakresie wysokich ciśnień wykazały brak indukowanego ciśnieniem rozkładu lub komproporcjonacji tego związku do nie mniej niż 74 GPa. Ponadto, z uwagi na dobrą zgodność pozycji pasm ramanowskich z obliczeniami teoretycznymi dokonanymi na modelach wysokociśnieniowych faz AgO udało się wykazać istnienie dwóch strukturalnych przejść fazowych w przedziale ciśnienia od 0 do 74 GPa.

W trakcie badań przeprowadzonych na trzech fluorosrebranach(II) metali alkalicznych: HT-KAgF₃, CsAgF₃ i RbAgF₃ wykazano bardzo duże podobieństwo widm spektroskopii fourierowskiej w zakresie dalekiej podczerwieni tych związków mimo wyraźnych różnic strukturalnych.

This doctoral dissertation describes research on silver compounds carried out with a range of spectroscopic methods. The main focus of the thesis was on divalent silver compounds: AgF_2 , AgSO_4 , $\text{AgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{AgF})\text{BF}_4$, CsAgF_3 , RbAgF_3 , and high-temperature form of KAgF_3 . In addition, other silver compounds were investigated, particularly AgF and silver(I, III) oxide AgO . All compounds were studied by FT-FIR spectroscopy, some were also investigated with Raman spectroscopy (at ambient or high pressure), MIR, NIR, as well as UV and visible absorption spectroscopy and by inelastic neutron scattering. The main scope of the work was to get insight into vibrational structure of the studied compounds as well as understand their pressure-induced phase transitions. The second goal was to determine magnetic superexchange constants for 2D AgF_2 from Raman scattering spectra, and for 1D AgFBF_4 from NIR-absorption spectra. The auxiliary task, dictated by the course of the experimental work, was to understand photochemical decomposition of AgF_2 and AgSO_4 .

The spectroscopic measurements of $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ prepared using the new electrosynthesis method in concentrated H_2SO_4 showed its similarity with the product of chemical synthesis developed earlier, albeit substantial differences in reactivity to water vapor were also found. In addition, the laser-induced decomposition of $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4$ was observed and it was shown that the decomposition product is dependent on the wavelength of the laser used. A similar photosensitivity was observed in $\text{Ag}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The hydrate was also studied spectroscopically from far-infrared to UV, which allowed determination of the orbital splitting parameters as well as has provided the supplementary evidence for the presence of water molecules in its crystal structure.

Research on AgF at high pressure showed the presence of several Raman bands in contrast with predictions of group theory (no Raman-active bands), some of them probably originating from color centers or overtone of the IR-active fundamental. Research on AgF_2 proved its high photosensitivity to laser light. Laser-induced photodecomposition product has been studied in the range from atmospheric pressure up to 47 GPa. The decomposition product seems to contain $\text{Ag}(\text{II})\text{F}_4^{2-}$ anion, notably $\text{Ag}(\text{I})_2\text{Ag}(\text{II})\text{F}_4$, which is the first mixed-valence $\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}(\text{II})$ fluoride known. Pressure dependence of the characteristic Raman band for this phase was measured up to 47 GPa.

In addition, using Raman scattering spectroscopy and inelastic neutron scattering, I have successfully identified and measured for the first time the bimagnon transitions in 2D antiferromagnet, AgF_2 , and determined the value of the intra-sheet magnetic superexchange constant, J . The large value of $J=70$ meV sets this compound second only to lamellar oxocuprates(II).

$(\text{AgF})\text{BF}_4$ has been characterized by Raman scattering, inelastic neutron scattering, IR absorption and reflection spectroscopy. The characteristic band appearing in the NIR absorption spectra enabled estimation of the intra-chain magnetic superexchange constant for this compound to be about 270 meV. This value surpasses the largest known superexchange constant ever measured (240 meV for Sr_2CuO_3).

Research on AgO conducted under a high pressure showed no pressure-induced decomposition or comproportionation of this compound to no less than 74 GPa. Due to the good agreement of the experimental Raman band positions with those derived from the theoretical calculations made on the AgO high-pressure models, it was possible to demonstrate the existence of two structural phase transitions in the pressure range from 0 to 74 GPa.

The research carried out on three alkali metal fluoroargentates: CsAgF_3 , RbAgF_3 , and high-temperature form of KAgF_3 has shown that despite clear structural differences between them, the Fourier transmission spectra in the far infrared range of all compounds show substantial similarity.