

POUŽITIE ESR SPEKTROSKOPIE PRI ŠTÚDIU ŠTRUKTÚRY SKIEL

II. ESR SPEKTROSKOPIA PARAMAGNETICKÝCH PRÍMESÍ V SKLÁCH

PETER PELIKÁN^a, MILAN MAZÚR^a, MARIÁN VALKO^a, HANA HULÍNOVÁ^b,
MAREK LIŠKA^b

^a*Katedra fyzikálnej chémie, Chemickotechnologická fakulta, SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*
^b*Spoločné laboratórium pre základný výskum skla CCHV SAV a VVÚS v Trenčíne, Trieda SNP 20,
912 50 Trenčín*

1. ÚVOD

ESR spektroskopia skiel je orientovaná na tieto základné oblasti:

1. ESR spektroskopia radiačne indukovaných paramagnetických centier.
2. ESR spektroskopia paramagnetických centier, ktoré sa do skiel dostávajú v procese výroby. Ide najmä o ióny prechodných prvkov. ESR spektrá takýchto paramagnetických centier poskytujú informácie o lokálnej štruktúre skiel, pričom sa ESR spektroskopia úspešne použila aj ako analytická metóda na určenie obsahu paramagnetických častíc v sklách..
3. ESR spektroskopia do skla umelo implantovaných paramagnetických prímiesí, ktoré majú úlohu spinových značiek. Na základe ich spektier sa získavajú ďalšie informácie o štruktúre skiel. Ako spinové značky (spinové sondy) sa najčastejšie používajú paramagnetické ióny prechodných prvkov a v poslednom období aj ióny prvkov vzácnych zemín.
4. V poslednom roku sa začali paramagnetické ióny prechodných prvkov používať aj ako spinové sondy pri štúdiu prechodu gél—sklo v procese sól—gél prípravy špeciálnych druhov skiel.

5. Perspektívnou, aj keď v súčasnosti ešte nerozpracovanou metódou štúdia sa môže stať použitie spinových značiek pri štúdiu prechodu sól—gél na základe štúdia ich rotačnej difúzie.

V prvej časti [1] tohto prehľadného článku sme v krátkosti zhrnuli princípy ESR spektroskopie a jej využitie pri štúdiu radiačne indukovaných paramagnetických centier v sklách. Táto časť je venovaná ESR spektroskopii iónov prechodných prvkov a prvkov vzácnych zemín, ktoré sa do skla dostali v procese výroby, alebo boli do skla pridané zámerne ako spinové značky.

V svetovej literatúre je k dispozícii rad prehľadných prác zaoberajúcich sa ESR spektroskopiou prímiesí iónov prechodných prvkov a prvkov vzácnych zemín v sklách [2—11]. Cieľom tohto článku je zaplniť medzeru v našej literatúre a zoznámiť pracovníkov v sklárskom priemysle s možnosťou získať informácie o štruktúre skiel pomocou tejto metódy.

2. PARAMAGNETICKÉ PRÍMESI V SKLÁCH

2.1. Ióny prechodných prvkov

Hlavné črty ESR spektier iónov prechodných prvkov sú určené ich d-elektrónovou konfiguráciou a symetriou ich okolia — kryštálového poľa. Preto je inštruktívne diskutovať spoločne ESR spektrá iónov prechodných prvkov s rovnakou d^n elektrónovou konfiguráciou. V sklách boli doposiaľ skúmané ESR spektrá iónov s $n = 1, 3, 5, 7, 8$ a 9 . Elektrónovú konfiguráciu, oxidačný stav, základný elektrónový stav voľných iónov a spinovú degeneráciu iónov prechodných prvkov najčastejšie používaných pri štúdiu štruktúry skiel zhŕňa tab. I. Keďže spravidla ide o silne zriedené paramagnetické centrá (ióny prechodných prvkov sa pridávajú do skiel v nízkych koncentráciách), získané spektrá bývajú dobre rozlíšené a často vykazujú hyperjemnú štruktúru (v dôsledku interakcie magnetických momentov nespárených elektrónov s magnetickými momentmi jadier s nenulovým jadrovým spinom), takže poskytujú veľa informácií o štruktúre najbližšieho okolia. Z ESR spektier prechodných prvkov, v ktorých je dostatočne rozlíšená hyperjemná štruktúra, môžeme získať aj tzv. parametre kovalencie, ktoré charakterizujú kovalentnosť väzieb prechodný prvok—ligandy. ESR spektroskopia umožňuje určiť aj najdôležitejšie parametre kryštálového poľa, potrebné pri interpretácii hyperjemnej štruktúry získanej optickou spektroskopiou, ktorá skúma prechody medzi základným stavom a elektrónovo excitovanými stavmi.

Voľné ióny prechodných prvkov vykazujú paramagnetizmus spojený s ich spinovým (S) a orbitálnym (L) momentom hybnosti nespárených elektrónov. Pre daný počet elektrónov na neúplne zaplnenej hladine sú dané hodnoty S a L základného elektrónového termu určené Hundovými pravidlami [12, 13]. Prvé z týchto pravidiel minimalizuje elektrónovo-elektrónovu repulziu, vyžadujúce

Tabuľka I

Niektoré vlastnosti iónov prechodných prvkov používaných pri ESR štúdiu štruktúry skiel

Elektrónová konfigurácia	d^1	d^3	d^5	d^7	d^8	d^9
Ión	Ti ³⁺ Zr ³⁺ VO ²⁺ Cr ⁵⁺ Mo ⁵⁺ W ⁵⁺	Cr ³⁺ Mo ³⁺	Mn ²⁺ Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
Základný elektrónový stav	${}^2D_{3/2}$	${}^4F_{3/2}$	${}^6S_{5/2}$	${}^4F_{9/2}$	3F_4	${}^2D_{5/2}$
S	1/2	3/2	5/2	3/2	1	1/2
L	2	3	0	3	3	2
J	3/2	3/2	5/2	9/2	4	5/2
Spinová degenerácia	2	4	6	4	3	2
Celková degenerácia	10	28	6	28	21	10

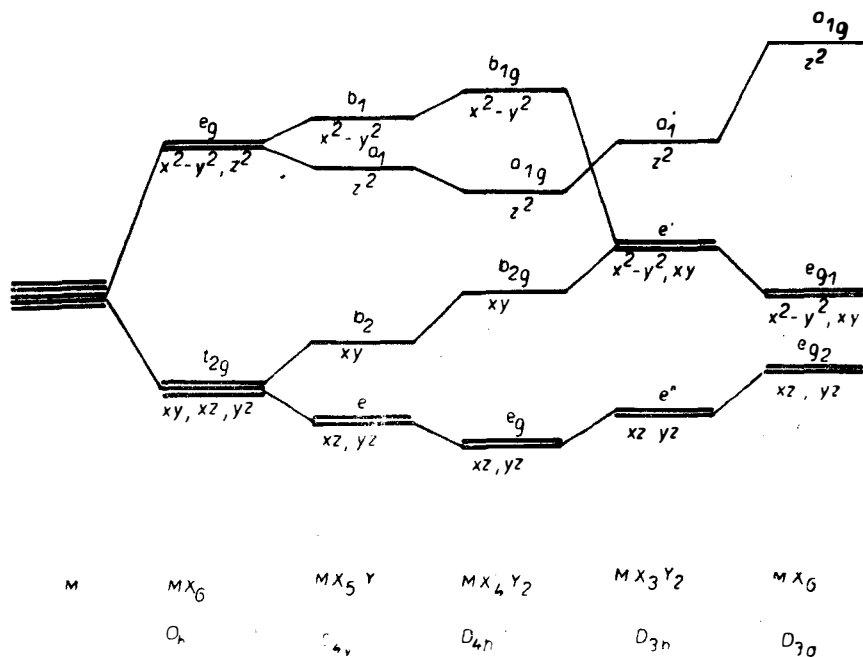
maximálne možnú hodnotu S . Druhé pravidlo minimalizuje spinovo-orbitálnu interakciu, vyžadujúc maximálnu hodnotu L , konzistentnú s maximálnou hodnotou S . V spektroskopickvej notácii sa hodnoty $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ označujú písmenami S, P, D, F, ..., kým spinová multiplicita ($2S + 1$) sa označuje ľavým horným indexom. Pravým dolným indexom sa niekedy označuje hodnota celkového momentu hybnosti $J (J = L + S)$. Napr. term 3F_4 značí elektrónový term s $L = 3$, $S = 1$ a $J = 4$. Spinová degenerácia daného termu je daná jeho multiplicitou ($2S + 1$), kým celková degenerácia súčinom $(2S + 1)(2L + 1)$.

Elektrónová štruktúra takýchto iónov v tuhej fáze je určená ich vnútornou štruktúrou, ako aj symetriou a silou lokálnych kryštálových polí ligandov (chemických väzieb). Podľa relatívnej veľkosti vplyvu kryštálového poľa a vzájomnej repulzie elektrónov potom rozoznávame dva limitné prípady:

1. V silnom kryštálovom poli je vzájomná repulzia elektrónov oveľa menšia ako vplyv kryštálového poľa ligandov. Potom se elektróny budú snažiť obsadiť najnižšie, kryštálovým poľom rozštiepené hladiny maximálne možným počtom elektrónov (aj na úkor spárovania ich spinov). Hovoríme o nízkospinových stavoch alebo o silnom kryštálovom poli.

2. V prípade, keď je vplyv vzájomnej repulzie elektrónov podstatne väčší ako efekt elektrického poľa ligandov, bude dominantným členom elektrónovo-elektrónová repulzia a maximálne možný počet elektrónov zostane nespárený. Hovoríme o vysokospinových stavoch alebo o slabom kryštálovom poli.

V prevažnej väčšine prípadov sú oba spomínané efekty porovnateľne veľké. V tomto prípade reálnu elektrónovú štruktúru určujú oba spomínané efekty a hovoríme o strednom kryštálovom poli.



Obr. 1. Rozštiepenie d-elektrónových hladín v poliach rôznej symetrie.

Schéma energetických hladín závisí nielen od sily kryštálového poľa, ale aj od jeho symetrie. Rozštiepenie energetických hladín d- elektrónov v silných kryštálických poliach rôznej symetrie ilustruje obr. 1.

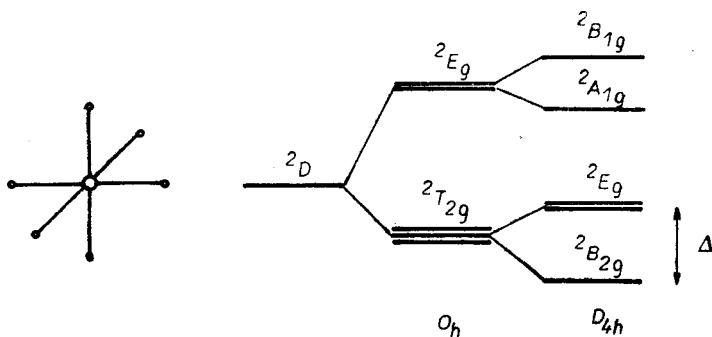
Ako príklad môžeme uviesť, že ióny s konfiguráciou d^1 v oktaedrickom poli budú mať $S = 1/2$ a $L = 2$. V prípade konfigurácie d^3 bude najnižšia trojnásobne degenerovaná hladina t_{2g} (obr. 1) obsadená na polovinu a systém bude mať $S = 3/2$ a úplné kvantové číslo orbitálneho momentu hybnosti $L = 3$. V prípade konfigurácie d^5 bude v slabom kryštálovom poli všetkých päť d-orbitálov obsadených na polovinu, a teda $S = 5/2$ a $L = 2$. V silnom kryštálovom poli však už bude dochádzať ku spárovaniu spinov a základným elektrónovým stavom bude stav s $S = 1/2$ a $L' = 2$.

2.1.1. d^1 — Ióny (Ti^{3+} , VO^{2+} , Cr^{5+} , Mo^{5+} , Zr^{3+} , W^{5+})

Ióny s elektrónovou konfiguráciou d^1 majú najnižšiu spinovú degeneráciu ($S = 1/2$), ich spektrá sú pomerne jednoduché, a preto boli často objektom ESR spektroskopie.

a) Ión Ti^{3+}

ESR spektrá iónu Ti^{3+} boli systematicky študované v rôznych druhoch skiel. Tieto ESR spektrá sú jednoduché, ale vyznačujú sa asymetrickým tvarom spektrálnej čiary s hodnotami g -tenzora v rozmedzí 1,84—1,97. V dôsledku rýchlej spinovo-mriežkovej relaxácie však pri laboratórnej teplote dosť často signál vymizne. Analýza nameraných spektier ukázala, že Ti^{3+} sa v matici skla nachádza najčastejšie v oktaedrickej konfigurácii s rôznym stupňom tetragonálnej distorzie [14—17] (obr. 2).

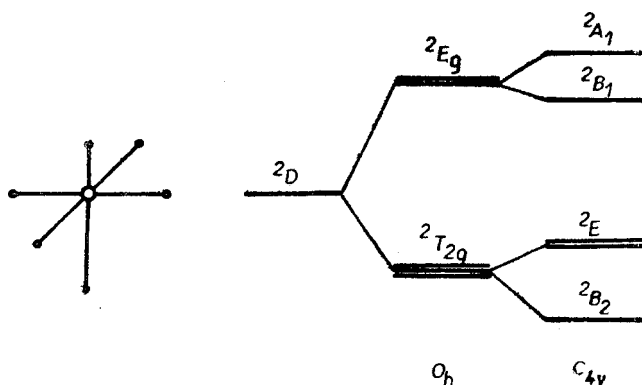


Obr. 2. Koordinácia a štiepenie energetických hladín iónu Ti^{3+} v sklách.

Systematické štúdiá iónu Ti^{3+} v kremičitanových a fosforečnanových sklách ukázali [18—20], že efektívna hodnota hlavných zložiek g -tenzora klesá s poklesom teploty, pričom v kremičitanových sklách sú hodnoty vyššie ako vo fosforečnanových sklách. Skutočnosť, že ESR spektrá Ti^{3+} vo fosfátových sklách sa nedajú získať pri laboratórnej teplote, ukazuje, že rozštiepenie Δ medzi základným orbitálnym singletom a dupletom, ktoré vzniká rozštiepením orbitálneho tripletu v tetragonálne deformovanom oktaedrickom poli (obr. 2), je oveľa väčšie v kremičitanových sklách.

Ión Ti^{3+} bol použitý aj ako spinová značka v priebehu kryštalizačného procesu tavenín v sústave $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$ [17]. ESR spektrá pritom ukázali, že v priebehu kryštalizácie dochádza ku symetrizácii a usporiadaniu koordinačnej sféry iónu Ti^{3+} .

Kim a Bray [21] študovali radiačne indukované defektné centrá v alkalickeo-titanických sklách. Namerali pritom dva typy ESR spektier spojené s centrom Ti^{3+} , ktoré opísali ako „široké spektrum“ ($g_{||} = 1,89$, $g_{\perp} = 1,98$) a „úzke spektrum“ ($g_{||} = 1,98$, $g_{\perp} = 1,99$). Namerané signály sú spojené so zachytením elektrónu na 3d orbitáli Ti^{4+} v deformovanej jednotke TiO_6 , obsahujúcej jeden, resp. dva nemostíkové kyslíky.



Obr. 3. Lokálna štruktúra iónu V^{4+} v tetragonálnom SiO_2 a GeO_2 a schéma rozštiepenia energetických hladín.

b) Ión VO^{2+}

ESR spektrá iónu V^{4+} boli študované v rade boritých [22—24] a fosforečnanových [25—28] skiel. Výsledky ukázali, že V^{4+} je v tvare iónu VO^{2+} . Napriek zvyčajnej šesť-koordinácii iónu V^{4+} nie je jeho lokálna symetria oktaedrická, ale je tetragonálne deformovaná (symetria C_{4v}), alebo ešte nižšia (symetria (D_{2h} , alebo C_4)). Takáto axiálna distorzia (spravidla spojená s existenciou jednej oveľa kratšej axiálnej väzby spôsobuje zmeny hlavných zložiek g -tenzora, pričom veľkosť distorzie závisí od kovalentnosti väzieb. Pre hlavné zložky g -tenzora v symetrii C_{4v} (obr. 3) platí v priblížení teórie kryštalového poľa

$$g_{\perp} = g_e \left(1 - \frac{\lambda}{\Delta E_{b_2 \rightarrow e}} \right),$$

$$g_{||} = g_e \left(1 - \frac{\lambda}{\Delta E_{b_2 \rightarrow b_1}} \right),$$

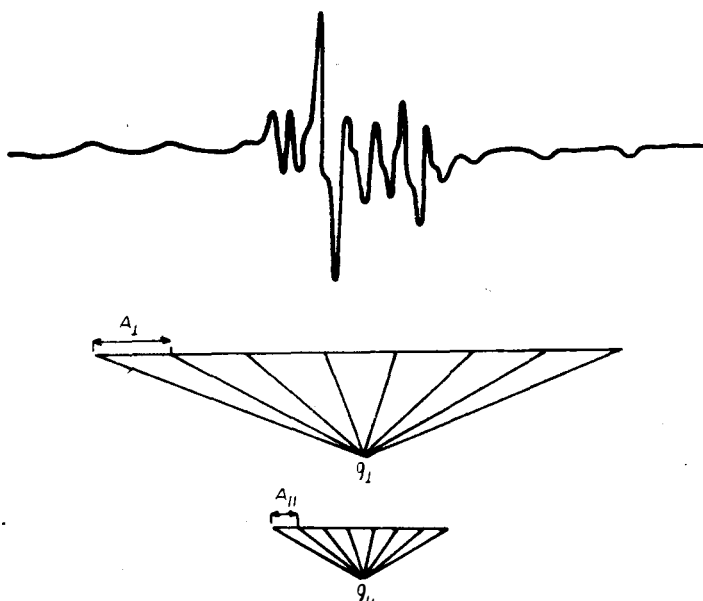
kde g_e je g -faktor voľného elektrónu ($g_e = 2,00232$), $\Delta E_{b_2 \rightarrow e}$ a $\Delta E_{b_2 \rightarrow b_1}$ sú rozdiely príslušných energetických hladín, λ je konštanta spinovo-orbitálnej interakcie voľného iónu V^{4+} .

Hodnoty g_{\perp} a $g_{||}$ iónu v rôznych systémoch sumarizuje tab. II. Z tabuľky vidieť, že so zvyšovaním tetragonálnej distorzie rastie hodnota g_{\perp} rýchlejšie ako $g_{||}$. So vzrastom tetragonálnej distorzie sa zväčšujú aj hodnoty hlavných zložiek A -tenzora (tab. II), ktoré sa pozorujú v dôsledku interakcie magnetického

Tabuľka II

Hodnoty hlavných zložiek tenzorov \bar{g} a \bar{A} iónu VO^{2+} v rôznych maticiach

Systém	$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ }$	A_{\perp}
			[10^4 cm^{-1}]	
TiO ₂	1,956	1,914	142	31
GeO ₂	1,963	1,921	134	37
TiO ₂ sklo	1,936	1,976	172	60
VO (H ₂ O) ₃ ²⁺	1,933	1,980	182	71
Ftalokyanín	1,966	1,989	158	56



Obr. 4. ESR spektrum iónu VO^{2+} v borito-kremičitanových sklách.

momentu nespáreného elektrónu s magnetickým momentom jadra izotopu ^{51}V ($I = 7/2$, 100% prírodný výskyt) (pozri obr. 4).

c) Ión Cr^{5+}

ESR spektroskopiou bolo ukázané, že sklá dopované chrómom, pripravované v rôznych oxidačno-redukčných podmienkach, vždy obsahujú aj ióny Cr^{5+} [17, 29]. Ión Cr^{5+} pritom poskytuje axiálne symetrické spektrá s hodnotami $g_{||} \cong 1,98 - 1,99$ a $g_{\perp} \cong 1,94 - 1,97$ ($g_{\perp} < g_{||}$) s hyperjemnou interakciou s izotopom ^{53}Cr ($I = 3/2$, 9,5% prírodný výskyt), ktorej hlavné zložky majú hodnotu $A_{\perp} \cong 12\text{G}$, $A_{||} \cong 37\text{G}$.

d) Ión Mo^{5+}

ESR spektrá Mo^{5+} boli skúmané v boritých a fosfátových sklách [30]. Tieto spektrá majú podobné vlastnosti ako spektrá Cr^{5+} , len počet zložiek hyperjemnej štruktúry je väčší v dôsledku interakcie magnetického momentu nespáreného elektrónu s magnetickým momentom jadra izotopov ^{95}Mo ($I = 5/2$, 15,7% prirodzený výskyt) a ^{97}Mo ($I = 5/2$, 9,4% prirodzený výskyt). Údaje v tab. III ukazujú, že ide o axiálne symetrické spektrá molybdenylového katiónu MoO^{3+} so silne tetragonálne distortovanou oktaedrickou štruktúrou.

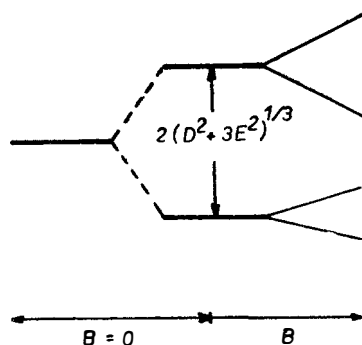
Tabulka III

Hodnoty hlavných zložiek tenzorov \bar{g} a \bar{A} iónu Mo^{5+} v rôznych druhoch skla

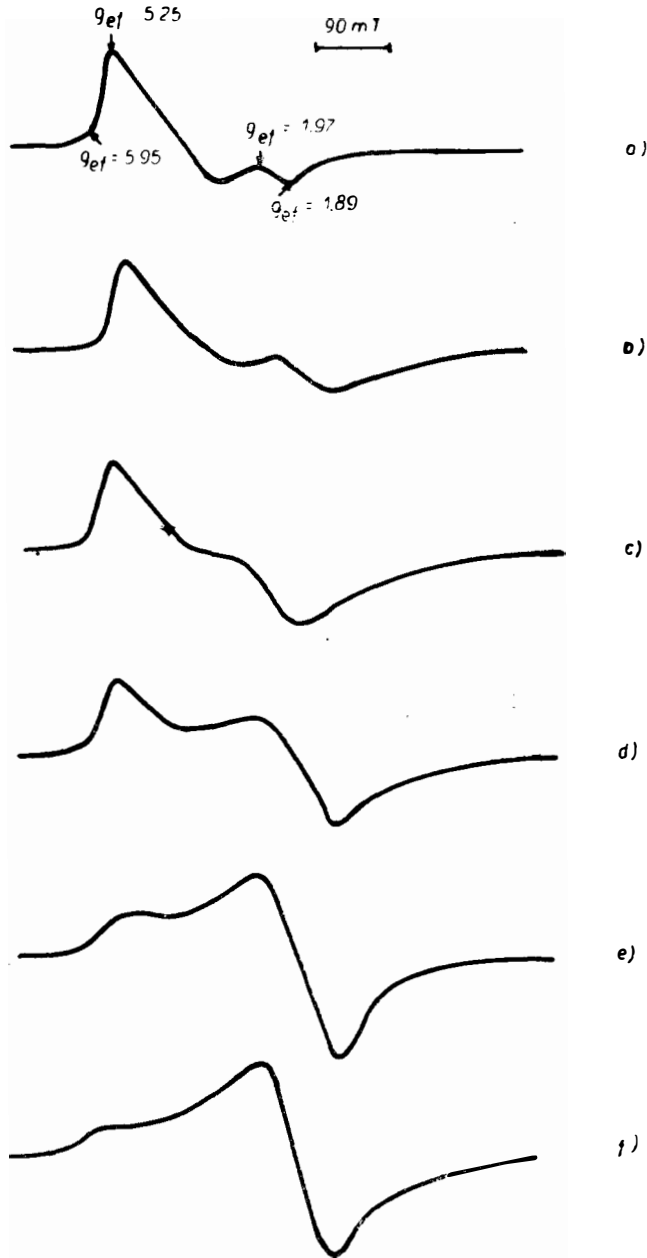
Systém	$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ }$	A_{\perp}
			[10^4 cm^{-1}]	
$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$	1,884	1,923	97,2	59,8
$\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$	1,881	1,928	95,9	53,6
$\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	1,884	1,935	91,3	50,4
$\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	1,881	1,930	94,8	54,6

e) Ión Zr^{3+}

Energetické hladiny iónu Zr^{3+} ($4d^1$, $S = 1/2$) sú podobné ako pri Ti^{3+} . Keďže však ión Zr^{3+} je relatívne nestály, bol študovaný iba v sklách zloženia $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$, pripravovaných za silne redukčných podmienok. Pri frekvencii klystrónu 450 MHz bol nameraný symetrický ESR signál ($g_{\text{ef}} = 1,89$) s rozlíšenou hyperjemnou interakciou s jadrom izotopu ^{91}Zr ($I = 5/2$, 11,23 % prirodzený výskyt), ktorý ukazuje na približne oktaedrickú štruktúru klastra ZrO_6 [31].



Obr. 5. Spinovo-spinové štiepenie spinovo štvornásobne degenerovaných stavov na Kramerove dublety pre ióny s d^3 konfiguráciou. Prerušovaná čiara reprezentuje štiepenie v nulovom magnetickom poli (spinovo-spinové štiepenie), plná čiara štiepenie jednotlivých Kramerových dubletov vo vonkajšom magnetickom poli rastúcej indukcie.



Obr. 6. Nízokoteplotné ESR spektrá (77 K) iónu Cr^{3+} v sklách zloženia $\text{ZnO}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ako funkcia obsahu Cr_2O_3 : a) 0,098 % Cr_2O_3 ; b) 0,57 % Cr_2O_3 ; c) 1,05 % Cr_2O_3 ; d) 1,97 % Cr_2O_3 ; e) 4,31 % Cr_2O_3 ; f) 8,69 % Cr_2O_3 .

2.1.2. d^3 — Ióny (Cr^{3+} , Mn^{3+})

Ióny s elektrónovou konfiguráciou d^3 majú v slabom a strednom kryštálovom poli tri nespárené elektróny, a preto sa u nich už prejavuje aj spinovo-spinová interakcia nespárených elektrónov. Ich spektrá sa dajú opísať spinovým hamiltoniánom

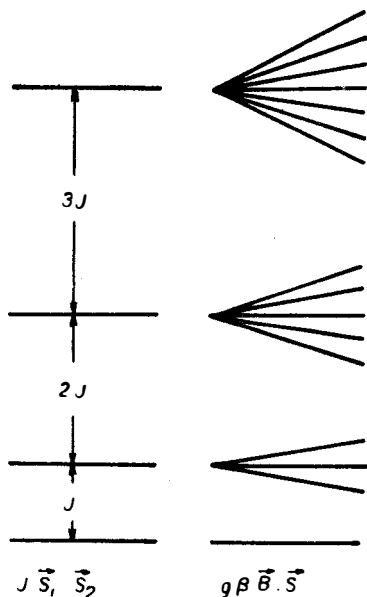
$$\hat{H} = \beta \mathbf{B} \bar{\mathbf{g}} \hat{\mathbf{S}} + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E(S_x^2 - S_y^2),$$

kde D a E sú dve nezávislé zložky tenzora spinovo-spinovej interakcie (pozri [1]). Keďže spinovo-spinová interakcia nezávisí od indukcie vonkajšieho magnetického poľa, dá sa jej príspevok namerať aj bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa. Preto sa toto štiepenie nazýva aj štiepením v nulovom poli.

a) Ión Cr^{3+}

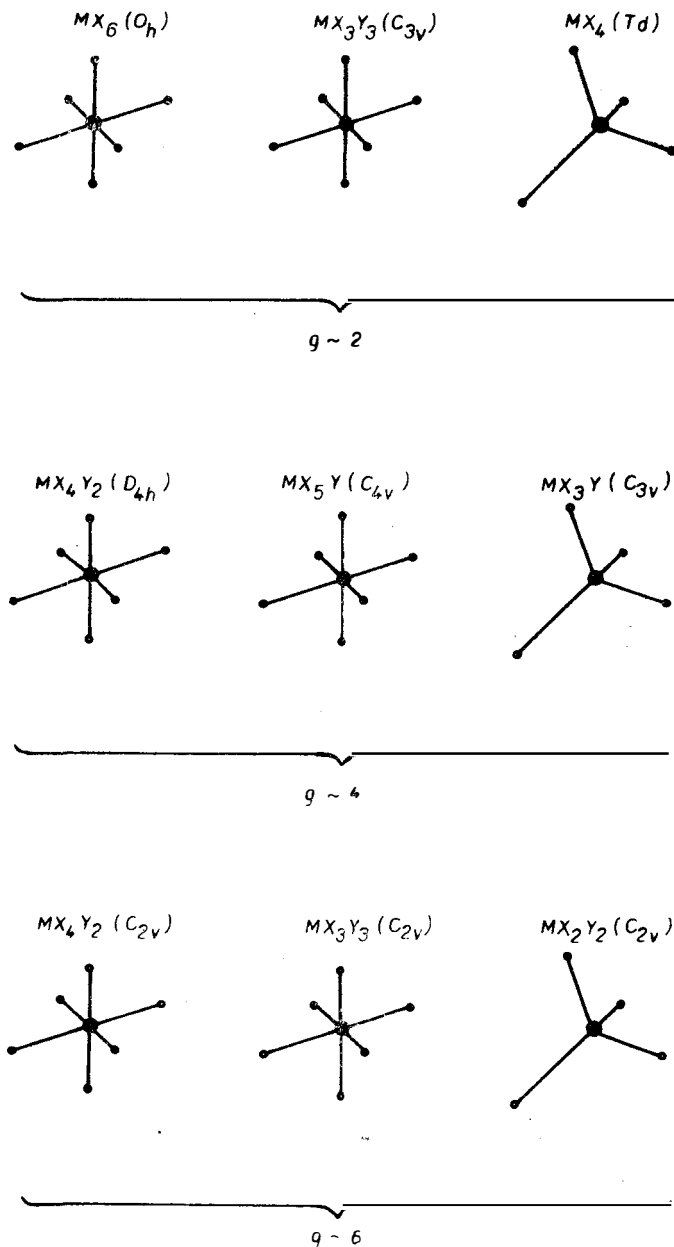
Ión Cr^{3+} vo fosfátových sklách vykazuje silnú spinovo-spinovú interakciu (obr. 5), a preto poskytuje široký, silne asymetrický signál [32]. Teoretická analýza poskytla pre hlavné zložky \mathbf{g} -tenzora hodnoty: $g_1 = 2,0$; $g_2 = 5,46$; $g_3 = 1,46$, čo svedčí o silne asymetrickej koordinácii iónu Cr^{3+} .

V sklách zloženia $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (90 hmot. %) + ZnO (10 hmot. %) bolo skúmané ESR spektrum Cr^{3+} ako funkcia koncentrácie Cr_2O_3 (v rozmedzí 0,1—0,9 hmot. %) [33] (obr. 6). Ukázalo sa, že tvar spektra silne závisí od koncentrácie iónu Cr^{3+} . Táto závislosť je dôsledkom výmennej interakcie antiferomagnetického charakteru medzi jednotlivými oktaedricky koordinovanými iónmi Cr^{3+} . Keďže ión Cr^{3+} má spin $S = 3/2$, kombinácia dvoch iónov Cr^{3+} poskytuje možné celkové spinové kvantové čísla $S = 0, 1, 2, 3$. Keďže ide o antiferomagnetickú interakciu,



Obr. 7. Schéma energetických hladín páru iónov Cr^{3+} viazaných výmennou interakciou.

bude najnižšou hladinou stav s $S = 0$ (obr. 7). Tento predpoklad bol potvrdený štúdiom teplotnej závislosti intenzity ESR signálu [34], z ktorej bola vyčíslená hodnota konštanty spinovo-spinovej interakcie $J = 3 \cdot 10^{-3} \text{eV}$.



Obr. 8. Symetria koordinačných polyédrov, ktorým zodpovedá rezonancia pri daných hodnotách g (o — M; o — X, o — Y).

b) Ión Mo^{3+}

ESR spektrá iónu Mo^{3+} boli skúmané vo fosforečnanových sklách zloženia $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (90 %) — ZnO (10 %) [35]. Výsledky ukázali na podobné správanie tohto iónu s izoelektrónovým iónom Cr^{3+} v rovnakom type skla.

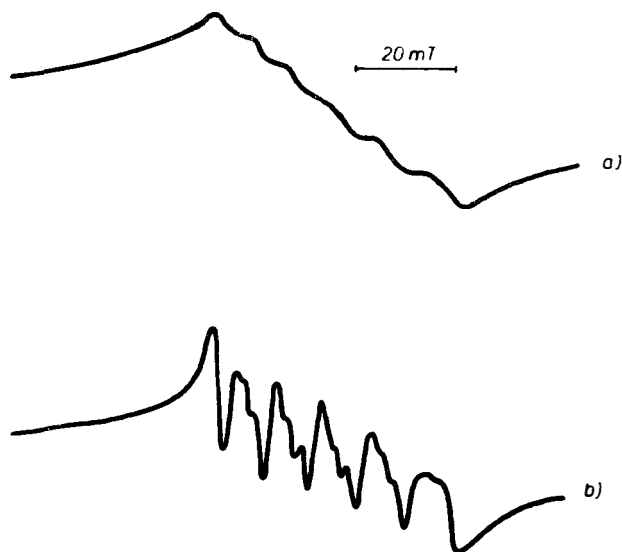
2.1.3. d^5 — Ióny (Mn^{2+} , Fe^{3+})

Ióny s elektrónovou konfiguráciou d^5 majú základný elektrónový term ${}^6S_{5/2}$. Pretože majú nulový celkový orbitálny moment hybnosti, mali by byť hodnoty zložiek g -tenzora blízke hodnote pre voľný elektrón ($g_e = 2,00232$). Interakcia s kryštálovým poľom je tiež spravidla veľmi slabá. Skutočne namerané g -hodnoty však bývajú oveľa väčšie ako g_e . Tento posun sa vysvetlil silnou spinovo-spinovou interakciou nespárených elektrónov. Existujú pritom dva limitné prípady: a) $D \gg 0$, $E \cong 0$; b) $D \cong 0$, $E \gg 0$. V prvom prípade má najnižší Kramerov dublet efektívne hodnoty $g_{\perp} \cong 6$ a $g_{\parallel} \cong 2$. V druhom prípade má tento dublet izotropnú hodnotu $g \cong 4,3$. Koordinačné polyédre spojené s rôznymi efektívnymi hodnotami g sú uvedené na obr. 8.

a) Ión Mn^{2+}

ESR spektrá iónu Mn^{2+} boli skúmané v rôznych typoch skiel: boritých [36—39], kremičitanových [38—40], fosfátových [41] a chalkogenidových [41—44].

ESR spektra Mn^{2+} v boritých a kremičitanových sklách sú si veľmi podobné. Sú charakterizované absorpciou pri $g \cong 4,3$ s rozlíšeným postranným píkom pri $g \cong 3,3$ a so šiestimi hyperjemnými pásmi pri $g \cong 2$, ktoré vznikajú v dôsledku interakcie magnetických momentov nespárených elektrónov s magnetickými



Obr. 9. ESR spektrum Mn^{2+} v alkalickeo-boritých sklách zloženia $(\text{MnO})_x(\text{B}_2\text{O}_3 + 0,04 \text{K}_2\text{O})_{1-x}$ s hyperjemnou štruktúrou prechodu $M = 1/2 \rightarrow -1/2$: a) $x = 0,02$ s hyperjemnou štruktúrou; b) $x = 0,006$ so „zakázanými“ dubletmi ($\Delta M_I = \pm 1$) okolo „povoleného“ prechodu ($\Delta M_I = 0$).

momentmi jadier izotopu ^{55}Mn ($I = 5/2$, 100 % prirodzený výskyt). Veľkosť konštanty hyperjemnej interakcie je pritom mierou kovalencie väzby medzi iónom Mn^{2+} a priamo viazanými ligandmi [45, 46].

V sklách zloženia $(\text{MnO})_x (\text{B}_2\text{O}_3 + 0,04 \text{K}_2\text{O})_{1-x}$ boli skúmané ESR spektrá v závislosti od hodnoty x [37]. Pri vyšších koncentráciách Mn^{2+} ($x > 0,02$) je hyperjemná štruktúra prechodu $M_S = 1/2 \rightarrow -1/2$ rozšírená v dôsledku náhodnej orientácie deformovaných polyédrov MnO_y . Pri nízkych koncentráciách Mn^{2+} ($x \leq 0,02$) sa získa dobre rozlíšená hyperjemná štruktúra, zodpovedajúca tak „povoleným“ prechodom ($\Delta M_I = 0$), ako aj „zakázaným“ prechodom ($\Delta M_I = \pm 1$) (obr. 9). Analýzou týchto spektier pomocou hamiltoniánu

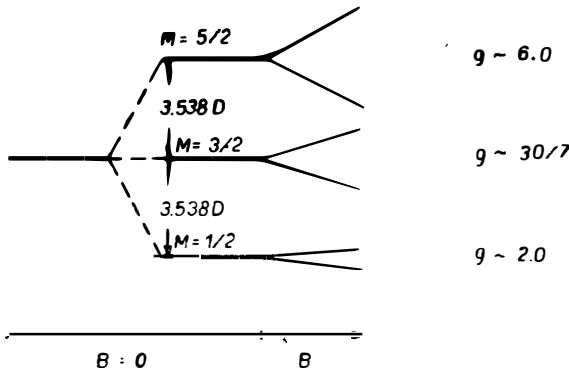
$$\hat{H} = \beta \bar{\mathbf{g}} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D\{S_z^2 - 1/3 S(S+1)\} + \bar{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}$$

sa získali hodnoty $g_{\text{ef}} = 2,002$, $\mathbf{A}_{\text{ef}} = 87 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ a $D = 89 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$. Tieto parametre ukazujú, že ión Mn^{2+} je v slabo distortovanom poli kubickej symetrie, pričom sa predpokladá distordia v medzijadrových vzdialenostiach do 5% a v uhloch do 10° .

b) Ión Fe^{3+}

Sands [47] v svojej pionierskej práci zistil, že veľký počet vzoriek skla rôzneho zloženia poskytuje intenzívny signál pri hodnotách $g_{\text{ef}} \cong 6$ a $g_{\text{ef}} \cong 4,3$. Castner a spol. [48] analyzovali tieto spektrá pomocou degenerovanej poruchovej teórie. Zistili, že signál pri $g_{\text{ef}} \cong 4,3$ zodpovedá tetraedrickým, tetragonálne deformovaným polyédrom FeO_4 , pričom pre hodnoty konštánt spinovo-spinovej interakcie platí $E \gg \beta \mathbf{g} \mathbf{B}$ a $D \cong 0$. Rozšírenie pásu je spôsobené spinovo-spinovou interakciou nespárených elektrónov, pričom sa získajú tri hodnoty hlavných zložiek \mathbf{g} -tenzora

$$\begin{aligned} g_1 &= 4,286 + \frac{120 D}{49 E} \\ g_2 &= 4,286 - \frac{120 D}{49 E} \\ g_3 &= 4,286 \quad (\text{stred pásu}) \end{aligned}$$



Obr. 10. Štiepenie základného stavu iónu konfigurácie d^5 na tri Kramerove dublety ($M = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$). Prerušovaná čiara reprezentuje štiepenie v nulovom magnetickom poli (spinovo-spinové štiepenie), plná čiara štiepenie jednotlivých Kramerových dubletov vo vonkajšom magnetickom poli rastúcej indukcie.

Ľ Pás pri $g_{ef} \cong 6$ zodpovedá prípadu $E = 0$ a $D \gg \beta gB$, pričom pre jednotlivé energetické spinové hladiny platí

$$E_{M_r} = \beta g B M + D M^2.$$

V nulovom magnetickom poli potom budú tri Kramerove dublety (pozri obr. 10) zodpovedajúce projekcii spinového kvantového čísla elektrónu $M = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$. Pri splnení podmienky $D \gg g \beta B$ nameriame rezonanciu pre dublet s $M = \pm 1/2$ pri $g_{ef} \cong 2$. Rezonancia ostatných dvoch Kramerových dubletov je pritom spinovo zakázaná. Vo vonkajšom magnetickom poli získame ďalší prechod pri $g_{ef} \cong 6$. Tieto signály zodpovedajú tetragonálne deformovanému oktaedrickému klastru FeO_6 .

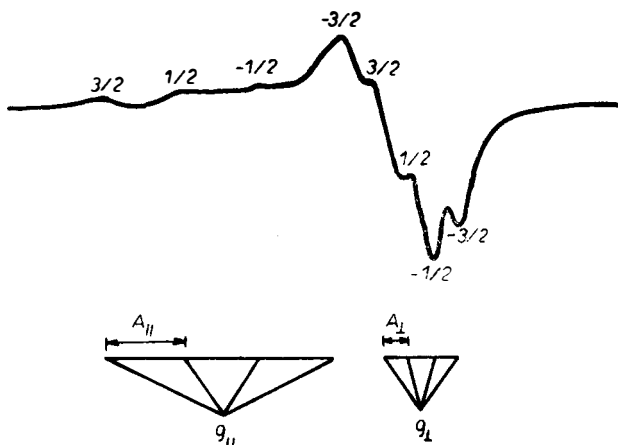
2.1.4. d^7 – Ióny a d^8 – ióny (Co^{2+}, Ni^{2+})

ESR spektrá Co^{2+} (d^7) a Ni^{2+} (d^8) vo fluoridovo-berylatých sklách študovali Abdrashitova a Petrovskii [49]. ESR spektrá iónu Co^{2+} pozostáva zo širokého pásu pri $g_{ef} \cong 4,2$ s dvoma symetricky umiestnenými postrannými píkmami. Toto spektrum bolo pripísané tetraedricky koordinovanému iónu Co^{2+} vo fluoridových sklách, keďže pre oktaedrickú koordináciu Co^{2+} sú časy spinovo-mriežkovej interakcie také krátke, že umožňujú merania ESR spektier iba pri héliových teplotách.

Ni^{2+} sa na rozdiel od Co^{2+} nezapája do mriežky skla, ale vytvára izolované antiferomagnetické častice NiF_2 .

2.1.5. d^9 – Ióny (Cu^{2+})

Voľný ión Cu^{2+} má základný elektrónový term $^2D_{5/2}$. V oktaedrickom poli sa tento term štiepi na dve hladiny: nižšie ležiacu trojnásobne degenerovanú hladinu t_{2g} a vyššie ležiacu dvojnásobne degenerovanú hladinu e_g . V dôsledku Jahnovho-Tellerovho efektu [50, 51] sa oktaéder koordinovaného iónu Cu^{2+} tetragonálne deformuje, pričom základný stav 2E_g prechádza na orbitálne nedegenerovaný term 2B_1 .



Obr. 11. ESR spektrum iónu Cu^{2+} v borito-kremičitanových sklách.

Existuje rad ESR štúdií iónu Cu^{2+} v boritých, kremičitanových a fosforečnanových sklách [52—55]. Detailnú analýzu ESR spektier iónu Cu^{2+} v kremičitanových sklách prezentoval Imagawa [53]. Ukázal, že namerané hodnoty hlavných zložiek g -tenzora $g_{\parallel} > g_{\perp} \cong 2$ zodpovedajú oktaedrickej koordinácii klastra CuO_6 so silne predĺženými axiálnymi osami. V spektrách sa spravidla pozoruje dobre rozlíšená hyperjemná interakcia v dôsledku interakcie magnetického momentu nespáreného elektrónu s magnetickými momentmi jadier izotopov ^{63}Cu ($I = 3/2$, 69 % prirodzený výskyt) a ^{65}Cu ($I = 3/2$, 31 % prirodzený výskyt) (obr. 11). Úplná interpretácia ESR spektier je možná pomocou hamiltoniánu

$$\hat{H} = \beta \bar{\mathbf{B}} \hat{\mathbf{g}} \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{I}} \bar{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{S}},$$

ktorý vedie k rezonančným podmienkam

$$h\nu = \beta g_{\parallel} B + M_I A_{\parallel} + (15/4 - M_I^2) \frac{A_{\perp}^2}{2\beta g_{\parallel} B},$$

$$h\nu = \beta g_{\perp} B + M_I A_{\perp} + (15/4 - M_I^2) \frac{A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2}{4\beta g_{\perp} B}.$$

Na základe analýzy ESR spektier sa dajú určiť aj parametre kovalencie v sklách obsahujúcich viazaný ión Cu^{2+} .

2.2. Ióny prvkov vzácnych zemín

Ióny prvkov vzácnych zemín majú nespárené elektróny na dobre tienených vnútorných $4f$ orbitáloch pomerne malého polomeru. V dôsledku toho nenastáva „vyhasínanie“ orbitálneho pohybu a je potrebné uvažovať ich v priblížení slabého kryštálového poľa [56]. Pritom iba veľmi malé rozštiepenie orbitálne degenerovaných stavov spôsobuje, že spinovo-mriežková relaxácia je veľmi rýchla, takže ESR spektrá je potrebné merať pri nízkych teplotách ($T < 20$ K). Silný vplyv orbitálneho pohybu nespárených elektrónov spôsobuje značnú anizotropiu g -tenzora (veľký príspevok spinovo-orbitálnej interakcie v Zeemanovom terme spinového hamiltoniánu [1]). To spôsobuje, že interpretácia ESR spektier prvkov vzácnych zemín v sklách je extrémne náročná.

2.2.1. $4f^1$ — Ióny (Ce^{3+})

Základným stavom voľného iónu Ce^{3+} je term $^2F_{5/2}$ ($S = 1/2$, $L = 3$, $J = 5/2$). Záujem o ESR spektrá iónu Ce^{3+} v sklách bol podmienený schopnosťou skiel obsahujúcich cér vytvárať radiačne indukované farebné centrá [57]. Bishay so spol. [58, 59] namerali v bárnato-hlinito-boritých sklách obsahujúcich cérite ióny extrémne široké ESR spektrum, pričom intenzita získaného signálu bola úmerná koncentrácii Ce^{3+} , ak sa príprava uskutočnila za rovnakých redox podmienok. Pri rovnakej koncentrácii pridávaného céru závisí intenzita ESR signálu od oxidačno-redukčných podmienok, ako aj od intenzity a doby ožarovania (dôsledok zmeny pomeru koncentrácií $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$).

V tuhej fáze sa šesťnásobne degenerovaný term ($J = 5/2$) štiepi na tri Kramrove dublety ($M_J = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$). Ak je toto štiepenie dostatočne veľké, dá sa ESR spektrum interpretovať na základe spinového hamiltoniánu

$$\hat{H} = \beta \bar{\mathbf{B}} \hat{\mathbf{g}} \hat{\mathbf{J}}.$$

Pomocou degenerovanej poruchovej teórie sa získajú efektívne hodnoty axiálne symetrického g -tenzora pre jednotlivé Kramerove dublety:

$$M_J = \pm 1/2; g_{||} = 0,86; g_{\perp} = 2,57;$$

$$M_J = \pm 3/2; g_{||} = 2,57; g_{\perp} = 0,00;$$

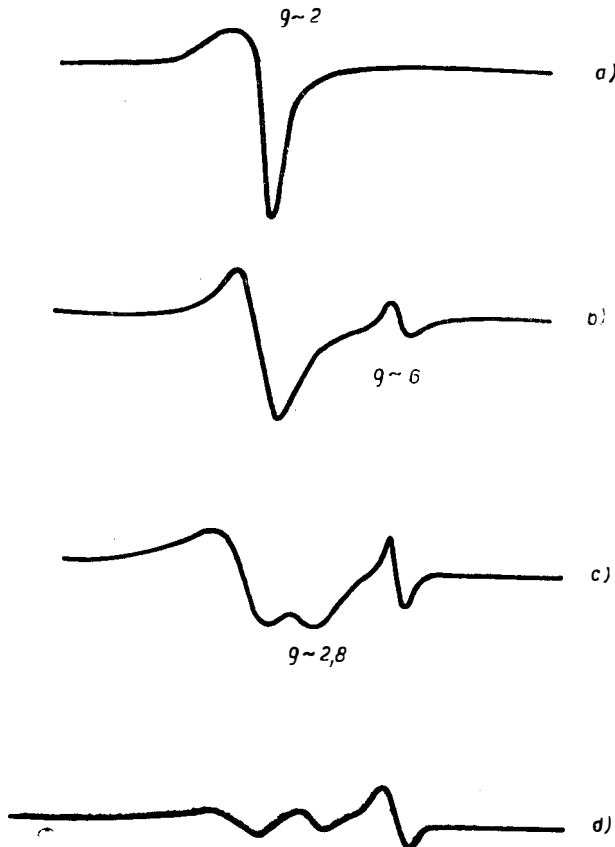
$$M_J = \pm 5/2; g_{||} = 4,29; g_{\perp} = 0,00.$$

V dôsledku potrebnej nízkej teploty merania ($T \cong 5$ K) pozorujeme v ESR spektre iba najnižší z uvedených Kramerových dubletov.

2.2.2. $4f^7$ — Ióny (Gd^{3+} , Eu^{2+})

a) Ión Gd^{3+}

Ión Gd^{3+} má základný elektrónový stav ${}^8S_{7/2}$ ($S = 7/2$, $L = 0$, $J = 7/2$). Systematické experimentálne aj teoretické štúdium ESR spektier tohto iónu v sodno kremičitanových sklách dopovaných Gd_2O_3 uskutočnil Nicklin a spol.



Obr. 12. Závislosť ESR spektier Gd^{3+} iónu v sodno-kremičitanových sklách od frekvencie klystrónu. Štruktúra spektra sa silne mení v závislosti od pomeru veľkosti Zeemanovho termu a vplyvu kryštálového poľa: a) $\nu = 38,4$ GHz; b) $\nu = 13,4$ GHz; c) $\nu = 9,813$ GHz; d) $\nu = 5,35$ GHz.

[60]. Spektrá vykazovali iba veľmi slabú závislosť od teploty merania i od zloženia skla. Teoreticky bolo dokázané, že namerané ESR spektrá (obr. 12) sú zložené zo spektier troch typov iónu Gd^{3+} :

1. Voľný ión alebo ión vo veľmi slabom kryštálovom poli kubickej symetrie s hodnotou $g_{ef} \cong 2$ a $D, E < 2$ GHz.

2. Spektrum s hodnotami $g_{ef} \cong 2,8 - 3,0$, $D = 2,06$ GHz a $E = 0,62$ GHz, ktoré zodpovedá iónu Gd^{3+} v strednom kryštálovom poli tetraédrickej symetrie.

3. Rezonancia pri $g_{ef} \cong 6$ vzniká v silnom kubickom poli kremičitanovej siete sodno kremičitanových skiel.

ESR spektrá ukázali, že v matici skla existujú fázy bohaté na alkalické kovy, fázy bohaté na kremičitany a difúzna prechodná oblasť.

b) Ión Eu^{2+}

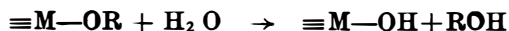
Morris a Haskin [61] využili ESR techniku na určenie pomeru Eu^{2+}/Eu^{3+} v sklách zloženia $Na_2O-MgO-CaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$. V dôsledku nerozlišenej hyperjemnej štruktúry s izotopom ^{153}Eu ($I = 5/2$, 100 % prirodzený výskyt) sú pozorované signály veľmi široké.

3. POUŽITIE SPINOVÝCH ZNAČIEK PRI ŠTÚDIU PROCESU SÓL—GÉL

V poslednom období silne vzrástol záujem o prípravu skiel metódou sól—gél (pozri napr. [62—67]). Proces sól—gél prípravy oxidových skiel špeciálneho zloženia a na špeciálne použitie (tenké vrstvy, sklené chemicky odolné vlákna, optické materiály, supravodivé materiály, polovodiče a pod.) nadobúda veľkú technologickú dôležitosť. Chemické a fyzikálne procesy prebiehajúce pri tomto spôsobe výroby sú však zložité a ich zvládnutie a možnosť programovej prípravy materiálov daných vlastností si vyžadujú ešte dôkladný základný výskum.

Najbežnejšie používaný proces výroby skiel a keramik metódou sól—gél si vyžaduje ako prekurzor monoméry alkoxydov $M(OR)_n$. V roztoku tieto alkoxydy podliehajú hydrolýze a polykondenzácii, tvoriac polymérne väzby $M-O-M$. Proces sól—gél sa dá najjednoduchšie opísať pomocou chemických reakcií troch typov:

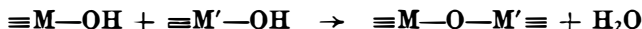
1. hydrolýza



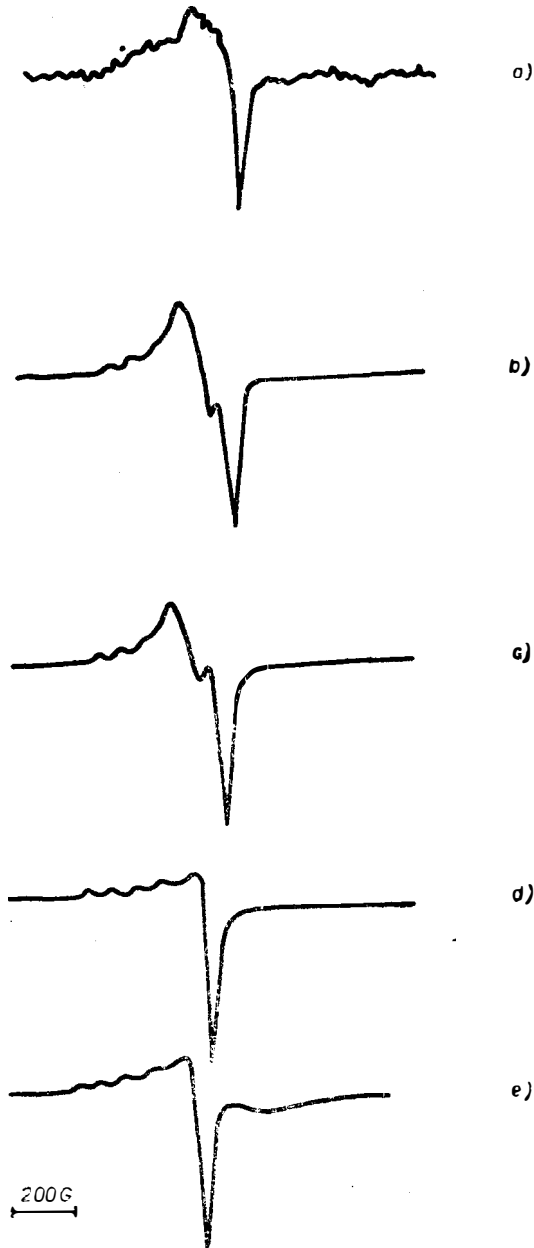
2. alkoholická polykondenzácia



3. vodná polykondenzácia



Z týchto reakcií je zrejmé, že štruktúra sól—gél skiel sa vyvíja sekvenčne, ako produkt hydrolytických a polykondenzačných reakcií a k nim vratných reakcií (esterifikácia, alkoholová a vodná depolymerizácia). Na rozdiel od organických polymérov bežné anorganické gély vznikajúce v priebehu procesu sól—gél pozostávajú z diskretných koloidných častíc, ktoré sú navzájom viazané rozvetvenými reťazcami. Tepelným spracovaním gélov sa potom odstraňujú zvyškové



Obr. 13. ESR spektrá SiO_2 gélu v závislosti od teploty vypaľovania. Ako spinová značka sa použil ión Cu^{2+} : a) $T = 280^\circ\text{C}$; b) $T = 360^\circ\text{C}$; c) $T = 440^\circ\text{C}$; d) $T = 520^\circ\text{C}$; e) $T = 600^\circ\text{C}$.

organické látky a voda. Zahrievaním pri vyššej teplote vzniká sklovitá alebo keramická štruktúra.

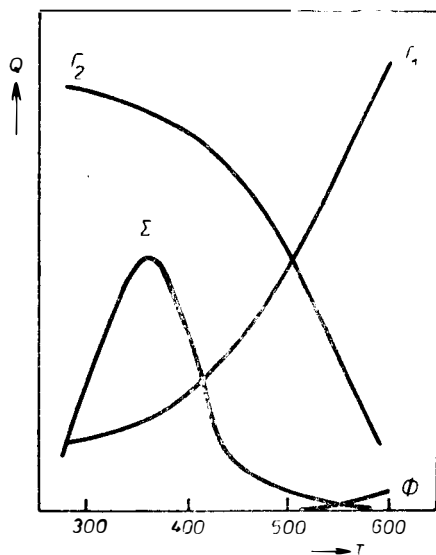
Z hľadiska základného i technologicke aplikovaného výskumu je dôležité štúdium štruktúrnych zmien v jednotlivých stupňoch premeny sól—gél—sklo. Pre oxidové sklá je napr. dôležité mať informácie o koordinačnom čísle rôznych iónov, o počte mostíkových a nemoštíkových kyslíkov, kryštalinite štruktúry a pod.

ESR spektroskopía sa zaradila medzi metódy, ktoré môžu poskytnúť informácie o štruktúrnych zmenách pri prechode gél—sklo. Pri takomto štúdiu sa do vzorky v priebehu jej prípravy pridávajú malé množstvá paramagnetických iónov prechodných prvkov, ktoré majú funkciu spinových značiek (spinových sônd). Získané ESR spektrá poskytujú informácie o lokálnej štruktúre takýchto paramagnetických centier.

Ako spinové sondy boli použité najmä ióny Cu^{2+} [68, 69], Mn^{2+} , Cr^{3+} a VO^{2+} [70].

ESR štúdium iónu Cu^{2+} v géloch pripravovaných hydrolýzou a polykondenzáciou $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ v kyslom prostredí (katalytický vplyv H_3O^+) poskytlo zložité spektrum (obr. 13), ktoré sa dekonvolučnou analýzou rozložilo na štyri typy pásov [68, 69] odrážajúcich vývoj štruktúry gélu:

1. Pás Γ_1 — zodpovedajúci silne kondenzovanej rigidnej polymérnej štruktúre Si—O—Si skeletu.
2. Pás Γ_2 — patriaci voľnejšej štruktúre gélu, v ktorej je spinová značka ešte do značnej miery pohyblivá. V literatúre sa takýto jav bežne opisuje ako čiastočne zabrzdená, tzv. rotačná difúzia spinovej značky.
3. Pás Σ — zodpovedajúci fragmentom organických radikálov (široký singletový pás).



Obr. 14. Koncentrácia radikálov v závislosti od teploty vypaľovania SiO_2 gélu. Ako spinová značka sa použil ión Cu^{2+} .

4. Pás Φ — patriaci organickým radikálom koordinovaným na ióne Cu^{2+} (užší singletový pás).

Parametre spinového hamiltoniánu týchto typov radikálov sa pri zmene vypaľovacej teploty prakticky nemenia (tab. IV), mení sa však ich distribúcia (obr. 14).

Tabuľka IV

Parametre spinového hamiltoniánu rôznych typov radikálov nameraných pri vypaľovaní SiO_2 gélu s použitím iónu Cu^{2+} ako spinovej značky

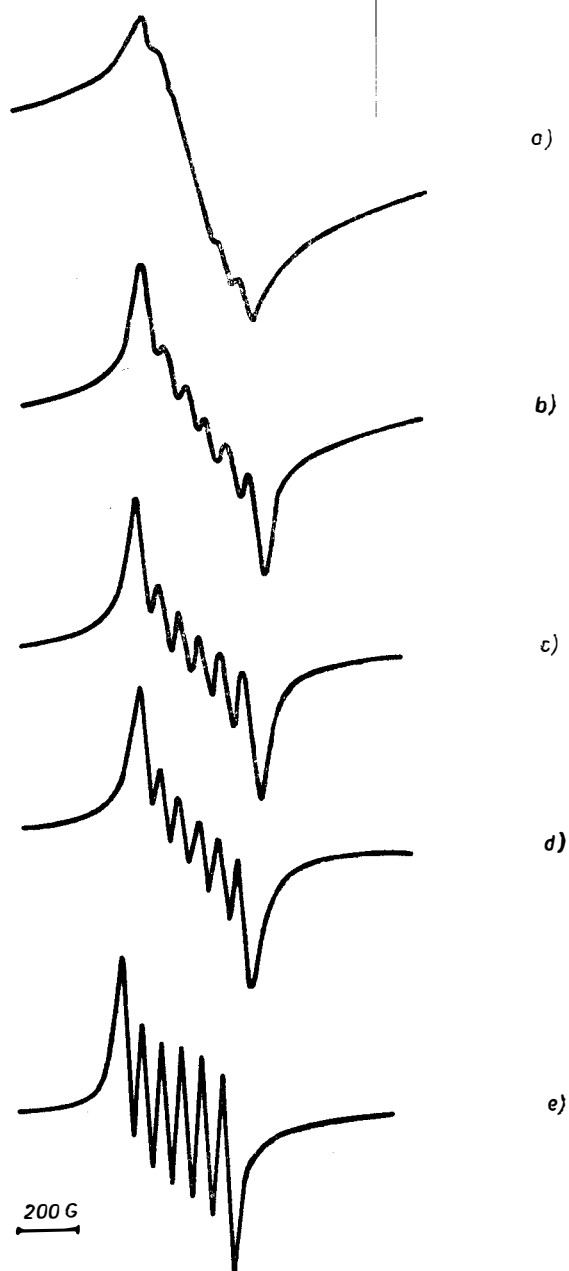
Radikál	g_{\perp}	g_{\parallel}	A_{\perp}	A_{\parallel}
			[G]	
Γ_1	2,062	2,372	0	115,5
Γ_2	2,062	2,318	0	134,4
Σ	2,177	2,177	0	0
Φ	1,905	1,905	0	0

Získané trendy sú v súlade s predstavami o priebehu jednotlivých základných dejov pri teplotnej denzifikácii kremičitanových xerogélov. V prvom štádiu nastáva odbúranie organických zvyškov spojené s generovaním príslušných radikálov (pás Σ). Štruktúra kremičitanovej siete je spočiatku pomerne voľná a umožňuje prednostnú koordináciu medi s kyslíkmi siete spojenú s rotačnou difúziou (pás Γ_2) v dôsledku existencie veľkého počtu nemostíkových kyslíkov. Pri vyšších teplotách sa znižuje počet nemostíkových kyslíkov, sieť sa spevňuje a stáva sa usporiadanejšou, pričom sa koordinácia iónu Cu^{2+} stáva rigidnou (pás Γ_1). Pri ďalšom zvýšení teploty sa časť iónov Cu^{2+} uvoľňuje a vytvára podmienky na koordináciu zvyškových organických látok (pás Φ).

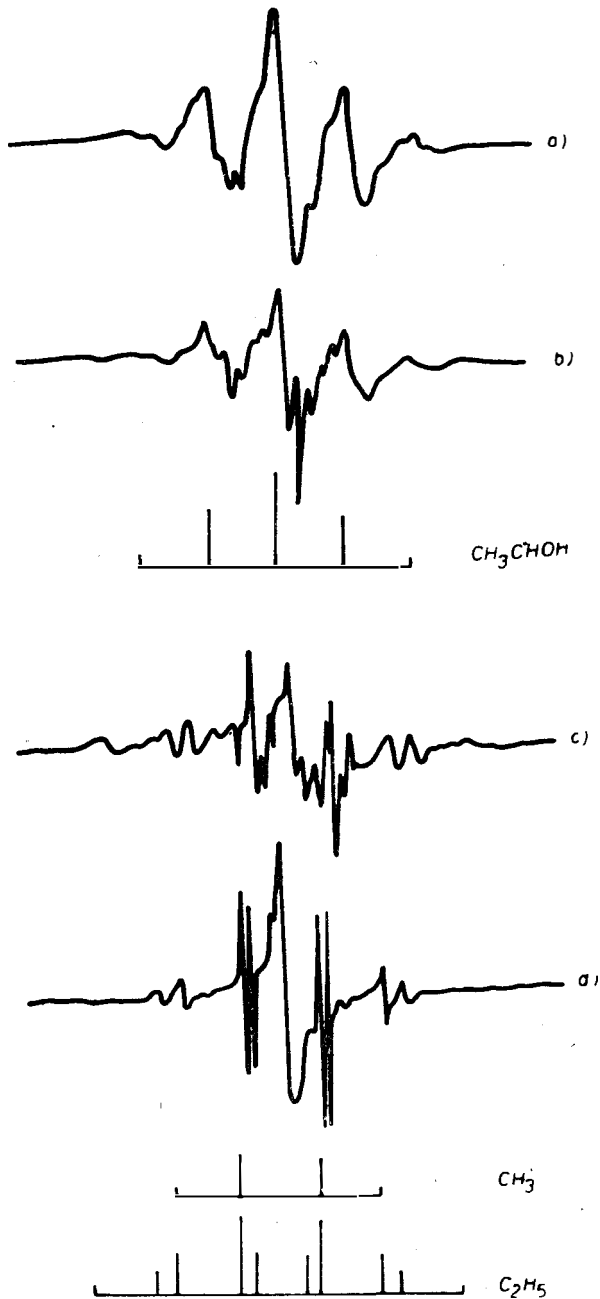
ESR spektrá Mn^{2+} ako spinovej značky pri štúdiu procesu sól—gél poskytujú symetrický signál pri $g_{\text{ef}} = 1,997$ s dobre rozlíšenou hyperjemnou štruktúrou s jadrom izotopu ^{55}Mn ($I = 5/2$, 100 % prirodzený výskyt). Spektrá vzoriek SiO_2 gélov vypaľovaných pro rôznych teplotách sa líšia iba pološírkou čiar (obr. 15). Izotropný signál je dôsledkom približne tetraedrickej koordinácie iónu Mn^{2+} . Široké čiary pri nízkych teplotách vypaľovania svedčia o širokej distribúcii rôzne distortovaných polyédrov Mn^{2+} , ako aj väčšej pohyblivosti skeletu Si—O—Si (rozšírenie čiar rotačnou difúziou). Zúženie čiar pri rastúcej teplote vypaľovania je dôsledkom zvyšovania symetrie jednotlivých polyédrov smerom k ideálnemu tetraéдру a zaťaženia rotačnej difúzie [70].

Tanaka a spol. [71] študovali ESR spektrá xerogélov systému $\text{SiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$, pripravených metódou sól—gél. Ukázalo sa, že ióny Fe^{3+} sú homogénne rozložené v kryštálovom poli axiálnej a ortorombickej symetrie. Časť izolovaných iónov Fe^{3+} v axiálnom kryštálovom poli pritom klesá s rastúcim obsahom Fe_2O_3 až do obsahu 0,3 molárnych % Fe_2O_3 . Pri vyšších koncentráciách Fe_2O_3 však dochádza ku silnej výmennej interakcii medzi jednotlivými paramagnetickými centrami, ktorá spôsobuje značné rozšírenie spektrálnych čiar.

Po vypálení gélu sa pozorovali ESR spektrá zodpovedajúce feromagneticky viazaným párom Fe—O—Fe . Frakcia iónov Fe^{3+} tvoriacich takéto spinové páry pritom silne rastie s rastom koncentrácie Fe^{3+} .



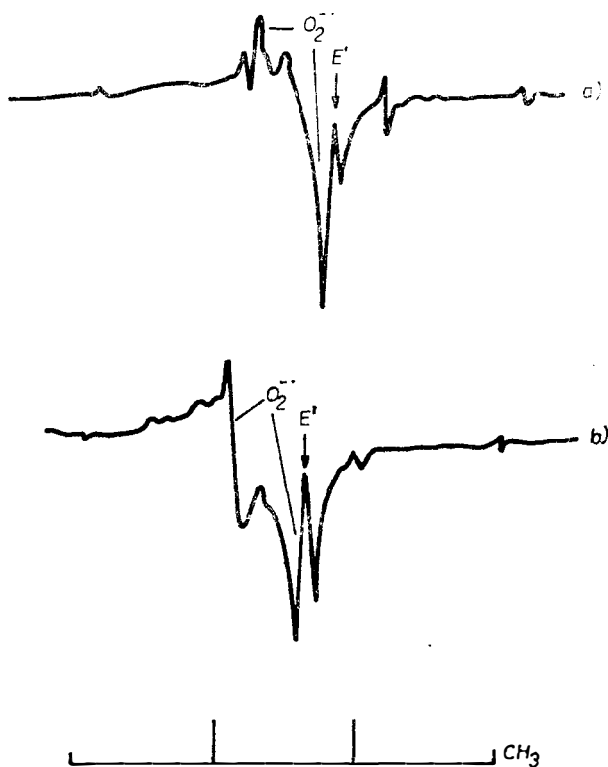
Obr. 15. ESR spektrá SiO_2 gélu v závislosti od teploty vypalovania. Ako spinová značka sa použil ión Mn^{2+} : a) $T = 280^\circ\text{C}$; b) $T = 360^\circ\text{C}$; c) $T = 440^\circ\text{C}$; d) $T = 520^\circ\text{C}$; e) $T = 600^\circ\text{C}$.



Obr. 16. γ -Žiarením indukované ESR spektrá gélu SiO_2 : a) gél pred zahriatím; b) gél zahrievaný 10 min pri 400°C ; c) gél zahrievaný 10 min pri 500°C ; d) gél zahrievaný 10 min pri 600°C .

Podobné výsledky sa získali aj pri štúdiu ESR spektier Ti^{3+} v sklách sústavy $B_2O_3-SiO_2-TiO_2$ získaných procesom sól-gél [72].

Skúmali sa aj jednoduché SiO_2 gély zahriate na teplotu $100-700^\circ C$ a potom ožiarené rntg. lúčmi [73]. Získané ESR spektrá pozostávajú zo širokého radu pásov zodpovedajúcich rôznym organickým radikálom a radiačne indukovaným paramagnetickým defektom (obr. 16, 17). Pri nezahrievaných géloch sa po ožiarení indikoval prevažne radikál $CH_3C^{\cdot}H-OH$. Pri zahriatí na $400^\circ C$ sa spektrá skomplikovali prítomnosťou radikálov typu $C_2H_5\cdot$ a $CH_3\cdot$. Pri zahriatí na teplotu vyššie $500^\circ C$ už neboli pozorovateľné spektrá $CH_3C^{\cdot}H-OH$, ale prevažovali prechody zodpovedajúce radikálom $CH_3\cdot$ a $C_2H_5\cdot$. Pri dlhšom zahreivaní klesá aj počet radikálov $C_2H_5\cdot$ na úkor radikálov $CH_3\cdot$, ako aj defektných centier typu E' a $O_2^{\cdot-}$ (pozri napr. [1]).



Obr. 17. γ -Žiarením indukované ESR spektrá gélu SiO_2 : a) gél zahrievaný 60 min pri $500^\circ C$; b) gél zahrievaný 60 min pri $600^\circ C$.

γ -žiarením indukované ESR spektrá boli sledované aj v géloch zloženia $94SiO_2 + 6GeO_2$ [74]. Po zahriatí na $462^\circ C$ sa nameralo ESR spektrum pozostávajúce zo širokého pásu ($g_{et} = 2,003$) a asymetrického pásu ($g_1 = 2,001$; $g_2 = 1,995$; $g_3 = 1,994$). Asymetrický pás bol identifikovaný ako Ge-E' centrum. Široký pás pravdepodobne zodpovedá rôznym organickým radikálom. Zvýšenie teploty

a predĺženie zahrievania viedlo k poklesu koncentrácie E' centier a k zjaveniu sa signálu elektrónu zachyteného na atóme Ge koordinovanom cez mostíkové kyslíky k dvom kremíkom a k jednému germániu.

4. ZÁVER

ESR spektroskopia paramagnetických prímiesí v sklách sa od pionierskej práce Sandsa [47] publikovanej r. 1955 zaradila medzi spektroskopické metódy vhodné na štúdium vlastností a štruktúry skiel. Umožňuje určovať lokálnu symetriu okolo prímiesných paramagnetických centier, a tak poskytuje informácie o štruktúre skla, jeho nehomogenitách, obsahu rôznych typov defektov a o rozložení rôznych fáz. Zároveň umožňuje určovať oxidačný stav paramagnetických centier, a tak poskytuje informácie o redox pochodoch prebiehajúcich v štádiu výroby skla. Dá sa použiť aj ako unikátna analytická metóda umožňujúca stanoviť obsah prechodných prvkov v rôznych oxidačných stavoch (Fe^{2+} — Fe^{3+} , Ce^{3+} — Ce^{4+} , Eu^{2+} — Eu^{3+} a pod.). V poslednom roku boli načrtnuté aj jej možnosti pri štúdiu procesu vypaľovania v technológii sól—gél prípravy špeciálnych sklenených a keramických materiálov. V tejto súvislosti možno spomenúť aj možnosti využitia ESR spektroskopie pri štúdiu prechodu sól—gél, na základe analýzy rotačnej difúzie vhodných spinových značiek implantovaných do gélu.

Ako z uvedeného prehľadu vyplýva, doterajšie práce v oblasti ESR spektroskopie paramagnetických prímiesí v sklách sa zameriavali prevažne na interpretáciu spinového hamiltoniánu vychádzajúcu z elektrónovej štruktúry príslušných iónov, pri zohľadnení symetrie a sily kryštálového poľa vytváraného maticou skla. Pri takomto prístupe vystupuje štruktúra skelnej matrice v pozadí, ako faktor determinujúci parametre kryštálového poľa, resp. mieru spinovo-mriežkovej relaxácie. Ak je však cieľom skúmania poznať štruktúru skla, musíme v rámci toho istého formálneho aparátu obrátiť smer deduktívneho postupu. Pritom si treba uvedomiť, ktoré štruktúrne charakteristiky podmieňujú typ a spôsob koordinácie, silu a symetriu kryštálového poľa a pod. V prípade oxidových skiel úlohu značne zjednodušuje skutočnosť, že môže vzniknúť iba homogénna koordináčna sféra typu MO_n . Z hľadiska sily kryštálového poľa je jedným z najdôležitejších určujúcich faktorov pomerné zastúpenie nemostíkových ligandov, ktoré majú v porovnaní s mostíkovými kyslíkmi výraznejší elektrónovo-donorný charakter. Koordináčne číslo a symetriu kryštálového poľa určuje aj voľnosť či tesnosť sieťovej štruktúry, geometrické charakteristiky a distribúcia „dutín“, prípadne schopnosť ich tvorby pre vstup prechodných prvkov. Pevnosť sieťovej štruktúry a voľnosť pohybu katiónov modifikačných oxidov určujú vibračné vlastnosti skelnej matrice, ktoré sú jedným z určujúcich faktorov spinovo-mriežkovej interakcie.

Rutinné využívanie ESR spektroskopie vo všetkých spomínaných oblastiach si však ešte vyžaduje fundované teoretické zázemie na korektnú analýzu a interpretáciu nameraných spektier. V tejto súvislosti je teraz príhodné obdobie v dôsledku širokého rozšírenia výkonnej výpočtovej techniky potrebnej pri nelineárnej optimalizácii parametrov spinového hamiltoniánu ESR spektier skiel. Dá sa očakávať, že v dohľadnom čase sa stane ESR spektroskopia rutinným nástrojom pri štúdiu štruktúry a vlastností skiel a keramických materiálov.

Literatúra

- [1] Pelikán P., Valko M., Mazúr M., Liška M., Hulínová A.: *Ceramics—Silikáty* (v tlači).
- [2] Ludwig G. W., Woodbury H. H.: *Solid State Physics*, 13, 223 (1962).
- [3] Title R. S. v kniže: *Physics and Chemistry of II—VI Compounds* (Aven M., Preuer J. S., Eds.), North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1967, Kap. 6.
- [4] Schneider J. v kniže: *II—VI Semiconducting Compounds* (Thomas D. G., Ed.), W. A. Benjamin, New York, 1967, str. 40—67.
- [5] Lancaster G.: *Electron Spin Resonance in Semiconductors*, Plenum Press, New York, 1968.
- [6] Jarrett H. S.: *Solid State Physics*, 14, 215 (1963).
- [7] Lov W., Offenbachner E. L.: *Solid State Physics*, 17, 136 (1965).
- [8] Griscom D. L.: *J. Non-Crystalline Solids*, 40, 211 (1980).
- [9] Wong J., Angell C. A.: *Glass Structure by Spectroscopy*, Marcell Dekker, New York, 1976.
- [10] Taylor P. C. v kniže: *Treatise on Material Science and Technology*, Vol. 12 (Tomozawa M., Doremus R. H., Eds.), Academic Press, New York, 1977, p. 223.
- [11] Can F., Liu H.: *J. Non-Crystalline Solids*, 95/96, 61 (1987).
- [12] Condon E. U., Shortley G. H.: *Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, 1935.
- [13] Griffith J. S.: *The Theory of Transition Metal Ions*, J. Dickens et Comp. Ltd., Northampton, 1964.
- [14] Zachariassen W. H.: *Acta Cryst.*, 7, 305 (1954).
- [15] Zachariassen W. H.: *Acta Cryst.*, 5, 68 (1952).
- [16] Liu H., Can F.: *Chinese Phys.*, 5, 167 (1985).
- [17] Yafaev N. R., Yablokov Yu. V.: *Sov. Phys.—Solid St.*, 4, 1123 (1962).
- [18] Peterson G. E., Kurjian C. R., Carnevale A.: *Phys. Chem. Glasses*, 15, 52 (1974).
- [19] Peterson G. E., Kurjian C. R.: *Solid State Commun.*, 9, 1105 (1972).
- [20] Arafa S., Bishay A.: *Phys. Chem. Glasses*, 11, 75 (1970).
- [21] Kim Y. M., Bray P. J.: *J. Chem. Phys.*, 53, 716 (1970).
- [22] Hochstrasser G.: *Phys. Chem. Glasses*, 7, 178 (1966).
- [23] Hecht H. G., Johnston T. S.: *J. Chem. Phys.*, 46, 23 (1967).
- [24] Toyuki H., Akagi S.: *Phys. Chem. Glasses*, 13, 15 (1972).
- [25] Hsu K., Chen S. M., Tan Y. C.: *Scientia Sin.*, 2, 54 (1963).
- [26] Nagiev V. M.: *Soviet Phys.—Solid State*, 7, 2204 (1966).
- [27] Abdrakhma now R. S., Syritskaya Z. M., Shapovalova N. F.: *Inorg. Mater.*, 7, 1100 (1971).
- [28] Friekele E. J., Wilson L. K., Kinser D. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 164 (1972).
- [29] Garifyanov N. S.: *Sov. Phys.—Solid State*, 4, 1795 (1965).
- [30] Garifyanov N. S.: *Sov. Phys.—Solid State*, 4, 2589 (1962).
- [31] Garifyanov N. S., Yafaev N. R.: *Soviet Phys. JETP*, 16, 1392 (1968).
- [32] Garifyanov N. S., Zapirova M. M.: *Soviet Phys.—Solid State*, 6, 1209 (1964).
- [33] Landry R. J., Fournier J. T., Young C. G.: *J. Chem. Phys.*, 46, 1285 (1967).
- [34] Fournier J. T., Landry R. J., Bartram R. H.: *J. Chem. Phys.*, 55, 1522 (1972).
- [35] Yafaev, N. R., Garifyanov N. S., Yablokov Yu. V.: *Soviet Phys.—Solid State*, 5, 1216 (1963).
- [36] Loveridge D., Parke S.: *Phys. Chem. Glasses*, 12, 19 (1971).
- [37] de Wijn H. W., van Balderen R. F.: *J. Chem. Phys.*, 46, 1381 (1967).
- [38] Adbrashitova E. I., Yafaev N. R.: *Soviet Phys.—Solid State*, 9, 2500 (1968).
- [39] Taylor P. C., Bray P. J.: *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 43 (1972).
- [40] Tucker R. P. v kniže: *Advances in Glass Technology*, 1962, str. 102.
- [41] Urusovskaya L. N., Galimov D. G., Sherstyuk A. I., Yudin D. M.: *Inorg. Mater.*, 5, 907 (1969).
- [42] Bogomolova L. D., Lazukin V. N., Chepeleva I. V.: *Soviet Phys.—Solid State*, 6, 2894 (1965).
- [43] Bogomolova L. D., Lazukin V. N.: *Soviet Phys. Dokl.*, 11, 458 (1966).
- [44] Nicklfn R. C., Poole C. P., Farah H. A.: *J. Chem. Phys.*, 58, 2579 (1973).
- [45] van Wieringer J. S.: *Disc. Faraday Soc.*, 19, 118 (1955).
- [46] Tsay F.-D., Helmholtz L.: *J. Chem. Phys.*, 50, 2642 (1969).
- [47] Sands R. H.: *Phys. Rev.*, 99, 1222 (1955).
- [48] Castner T., Jr., Newell G. S., Holton W. C., Slichter C. P.: *J. Chem. Phys.*, 32, 668 (1960).
- [49] Adbrashitova E. I., Petrovskii G. T.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 175, 1305 (1967).
- [50] Jahn H. A., Teller E.: *Proc. Roy. Soc.*, A161, 220 (1937).
- [51] Boča R., Breza M., Pelikán P. v kniže: *Structure and Bonding*, Vol. 71, Springer-Verlag, Berlin, 1989, str. 57.
- [52] Burley S. P.: *Aust. J. Phys.*, 17, 543 (1964).
- [53] Imagawa H.: *Phys. Status Solidi*, 30, 469 (1961).

- [54] Bogomolova L. D., Zhachkin V. A., Lazukin V. N., Shapovalova N. F., Schmukler V. A.: *Sov. Phys. Dokl.*, **15**, 1031 (1971).
- [55] Bogomolova L. D., Zhachkin V. A., Lazukin V. N., Shapovalova N. F., Schmukler V. A.: *Sov. Phys. Dokl.*, **16**, 436 (1971).
- [56] Pelikán P., Boča R.: *Kvantová chémia koordinačných zlúčenín*, VEDA, Bratislava, 1988.
- [57] Stroud J. S.: *Chem. Phys.*, **35**, 844 (1961).
- [58] Bishay A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 389 (1962).
- [59] Bishay A., Quadros C., Piccini A.: *Phys. Chem. Glasses*, **15**, 109 (1974).
- [60] Nicklin R. C., Johnstone J. K., Barnes R. G., Wilder D. R.: *J. Chem. Phys.*, **59**, 1652 (1973).
- [61] Morris R. V., Haskin L. A.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 1435 (1974).
- [62] Brinker C. J.: *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 31 (1988).
- [63] Mac Kenzie J. D.: *J. Non-Crystalline Solids*, **48**, 1 (1982).
- [64] James P. F.: *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 93 (1988).
- [65] Brinker C. J., Scherer G. W.: *J. Non-Crystalline Solids*, **70**, 301 (1985).
- [66] Orgaz F., Rawson H.: *J. Non-Crystalline Solids*, **82**, 57 (1986).
- [67] Schmidt H.: *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 51 (1988).
- [68] Darab J. G., Maccrone R. K.: *J. Non-Crystalline Solids*, **95/96**, 1203 (1987).
- [69] Pelikán P., Mazúr M., Hulínová H., Valko M., Plško A.: bude publikované.
- [70] Pelikán P., Valko M., Mazúr M., Plško A., Hulínová H.: bude publikované.
- [71] Tanaka K., Kamiya K., Matsuoka M., Yoko T.: *J. Non-Crystalline Solids*, **94**, 365 (1987).
- [72] Dawe S., Mc Crone R. K.: *J. Non-Crystalline Solids*, **71**, 303 (1985).
- [73] Wolf A. A., Friebele E. J., Tran D. C.: *J. Non-Crystalline Solids*, **71**, 345 (1985).
- [74] Kordas G., Mukherjee S. P.: *J. Non-Crystalline Solids*, **82**, 160 (1986).