

# Vazby, struktury, povrchy

# Prvky a periodický systém

## Elektronová struktura

Kvantová čísla:

hlavní  $n = 1, 2, 3, \dots$  : určuje hlavní část energie elektronu a průměrnou vzdálenost od jádra

vedlejší (azimutální)  $l = 0, 1, \dots, n-1$ : celkový úhlový moment a tvar orbitalu

magnetické  $m = -l, \dots, 0, \dots, l$ : určuje z-komponentu úhlového momentu a tedy orientaci orbitalu

spin  $m_s = -1/2, +1/2$ : určuje spin elektronu

Pauliho princip výlučnosti – žádné dva elektrony v elektronovém obalu nemohou mít všechna kvantová čísla stejná

Princip obsazování orbitalů:

1s	2 e
2s 2p	8 e
3s 3p	8 e
4s 3d 4p	18 e
5s 4d 5p	18 e
6s 4f 5d 6p	32 e
7s 5f 6d 7p	32 e

# Vazby a velikosti

**Vazby:** mezní typy vazeb – kovalentní, iontová, kovová, Van der Waalsova, vodíková – ve strukturách minerálů se většinou setkáváme s jejich kombinacemi

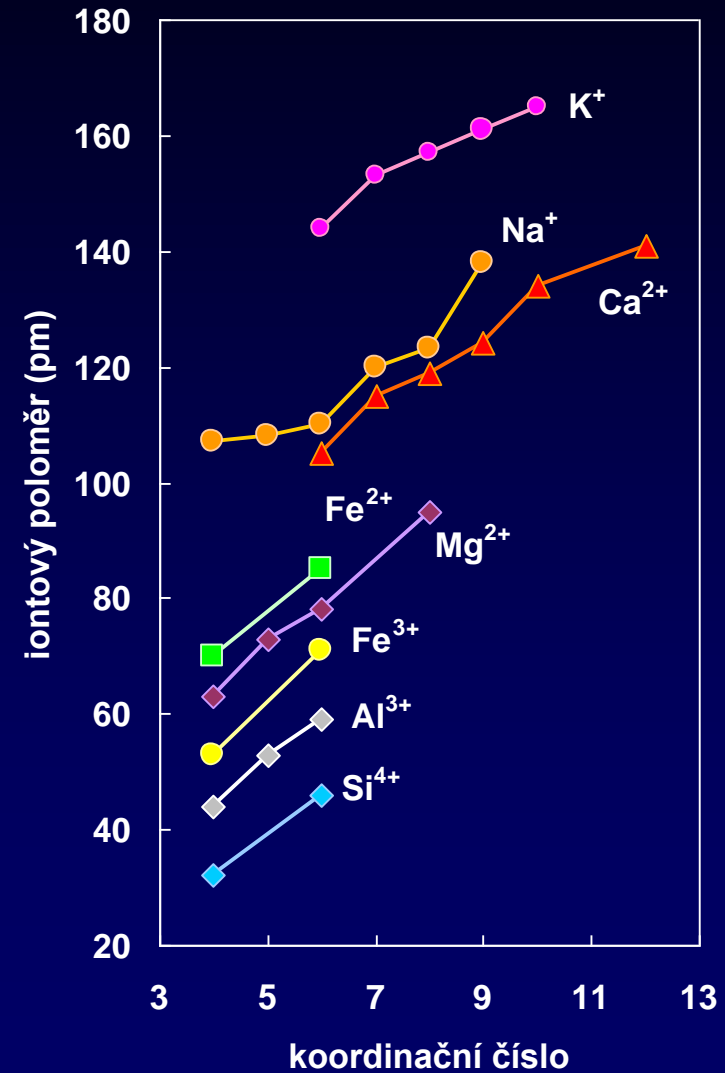
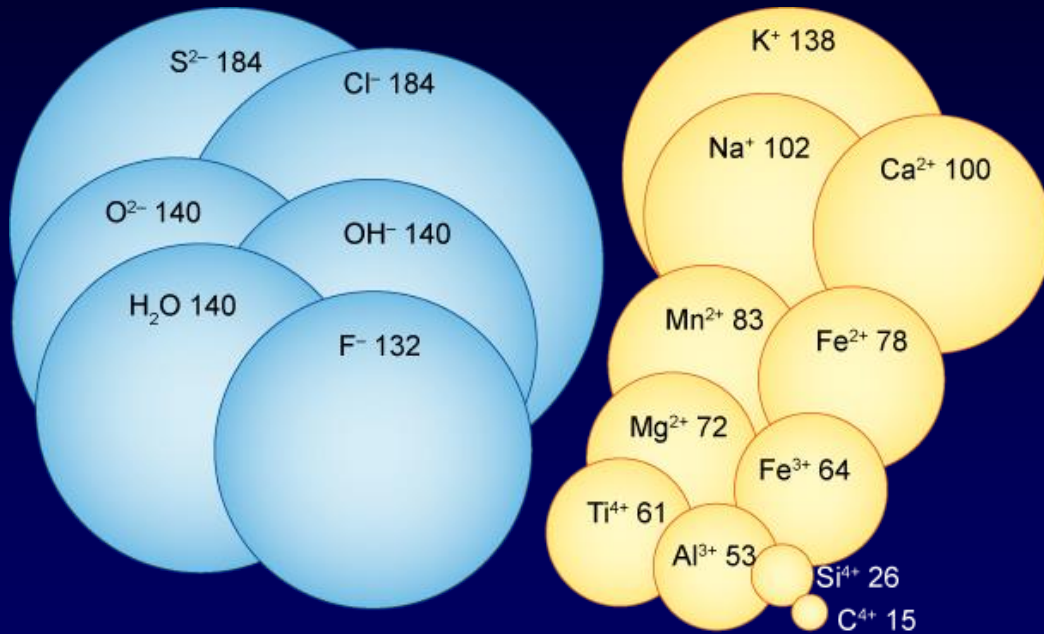
## **Velikosti stavebních částic minerálů**

U neutrálních atomů závisí jejich poloměr na atomovém čísle, tedy na počtu elektronů v elektronovém obalu atomu.

U nabitých částic – ionů – závisí v hlavní míře na jejich náboji. Obecně platí, že čím vyšší je jejich kladný náboj, tím jsou menší – výrazné přitahování kladným nábojem protonů jádra; čím je vyšší záporný náboj, tím jsou větší – vzájemné odpuzování stejných nábojů elektronů.

Relativní srovnání iontových poloměrů nejzastoupenějších prvků v zemské kůře (čísla udávají poloměr v pm – pikometrech –  $10^{-9}$  m)

# Velikosti

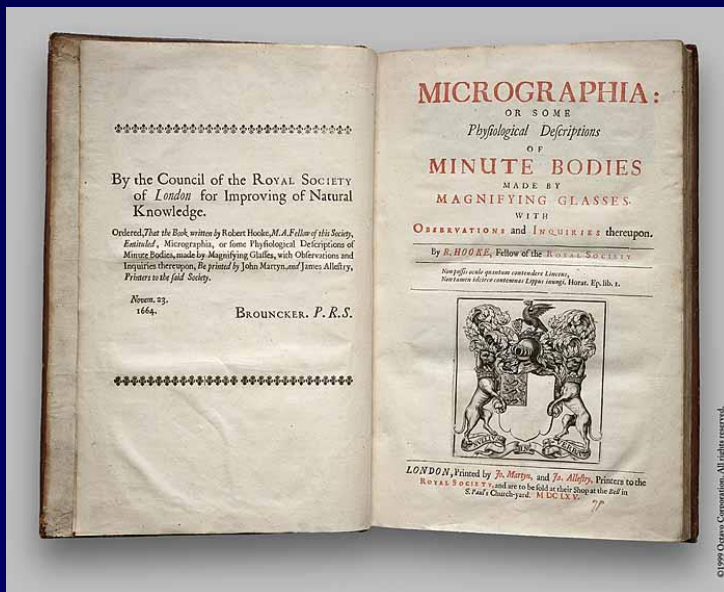


# Základy výstavby struktur

Když se Robert Hook v roce 1665 zamýšlel nad podstatou pravidelných tvarů krystalů, došel k závěru, že je to důsledek pravidelného ukládání malých kulových částic:

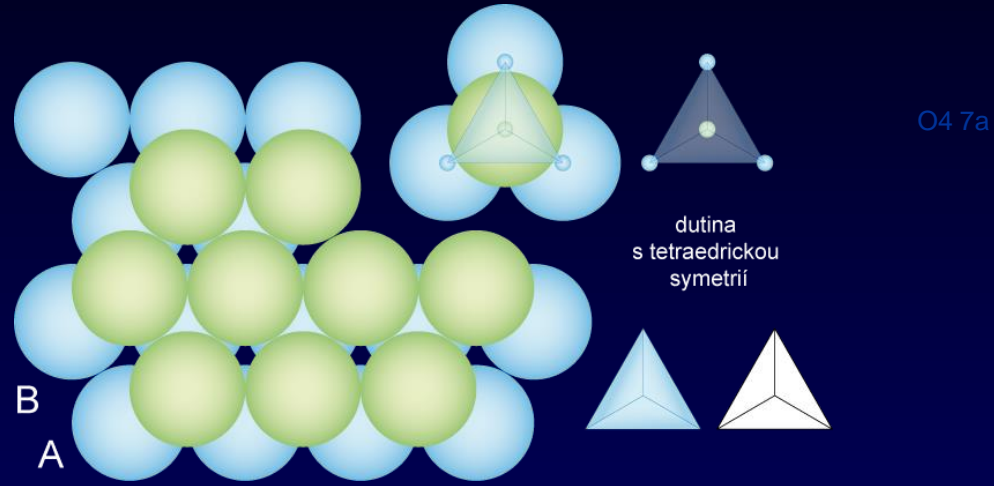
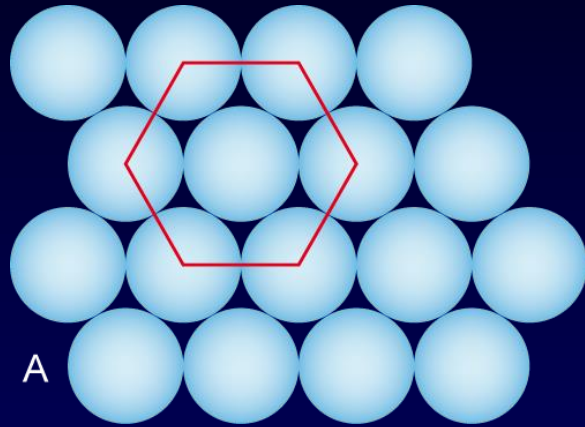
„[...] A tak se domnívám, že kdybych měl čas a příležitost, mohl bych prokázat, že všechny tyto pravidelné útvary, jež jsou tak nápadně *rozmanité a zvláštní* a v takové míře zdobí a zkrášlují tak mnohá tělesa ... mají s největší pravděpodobností původ ve třech nebo čtyřech polohách či postaveních *kulovitých částic* ... A to jsem také názorně demonstroval se souborem kuliček a s několika málo dalšími velmi jednoduchými tělesy, takže mohu říci, že ani jediný pravidelný tvar, s nímž jsem se dosud setkal, není takový ... abych ho nemohl napodobit pomocí souboru kuliček a jednoho nebo dvou dalších těles, k čemuž dokonce někdy téměř úplně postačí setřepat tyto částičky dobře dohromady.“

Hook Robert (1665): *Micrographia, or Some physiological Description of Minute Bodies made by Magnifying glasses with observations and Inquiries thereupon*. Jo. Martyn and Ja. Allestry, London.

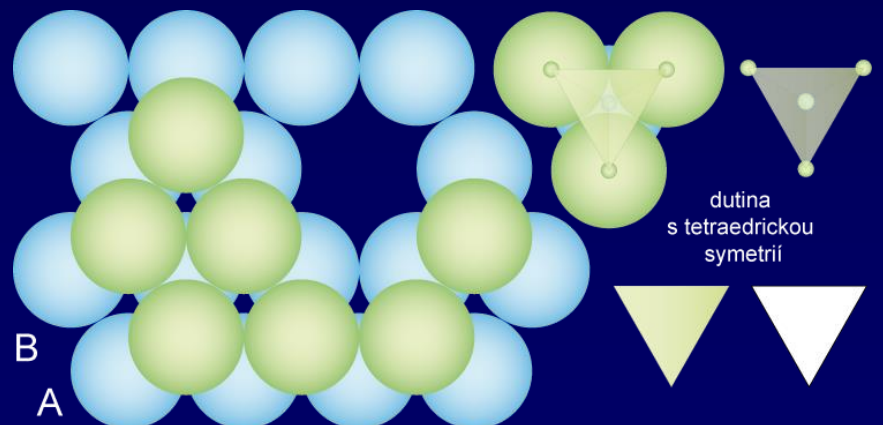
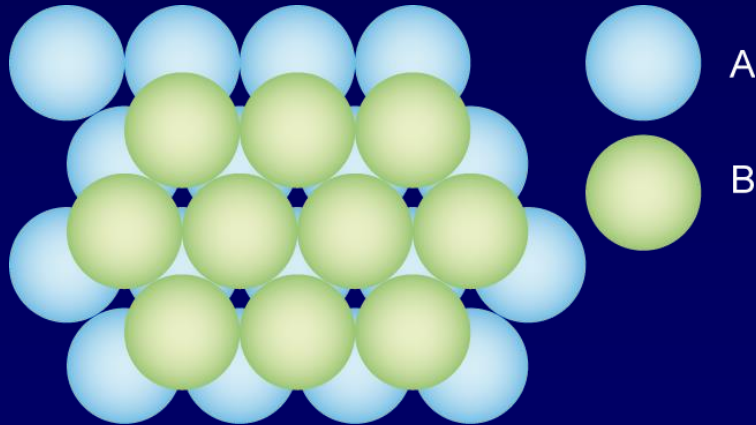


# Uspořádání – 2 vrstvy

O4 5



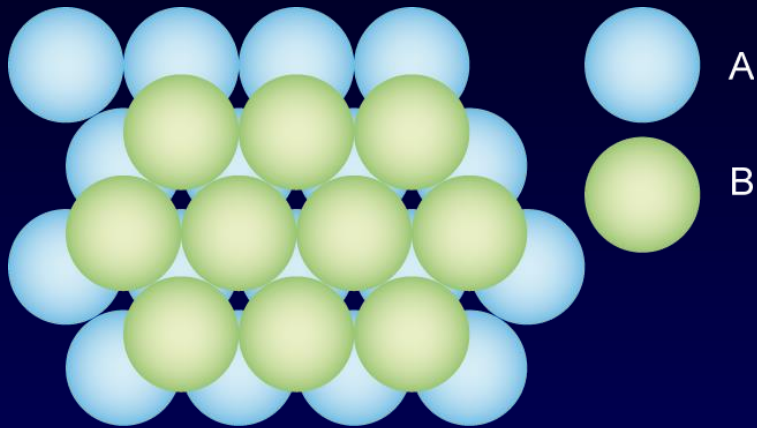
O4 6



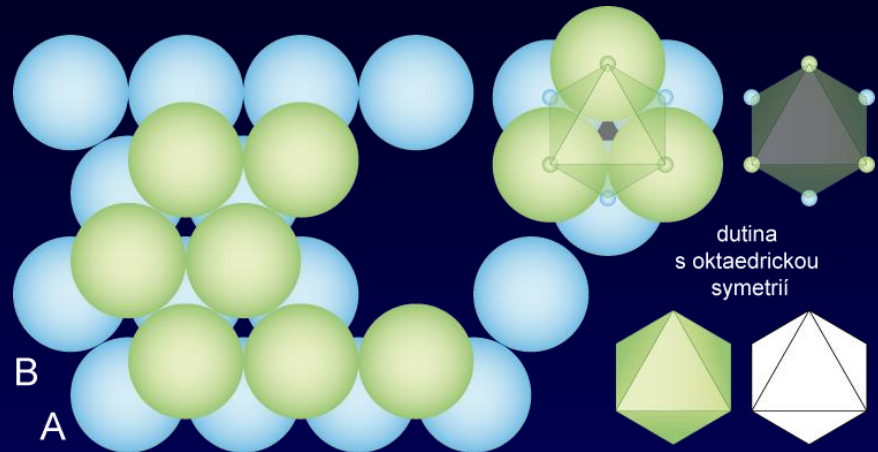


# Uspořádání – 2 vrstvy

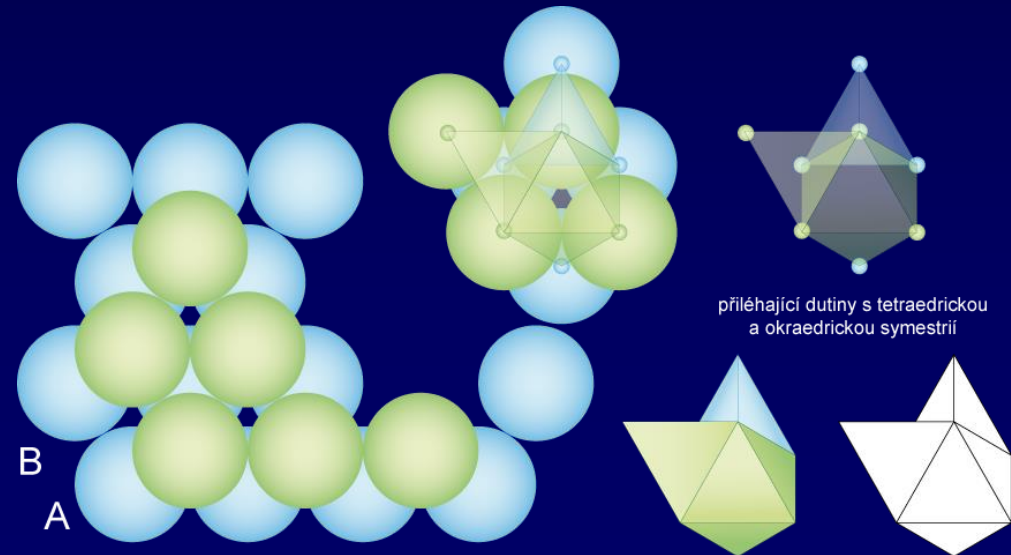
O4 6



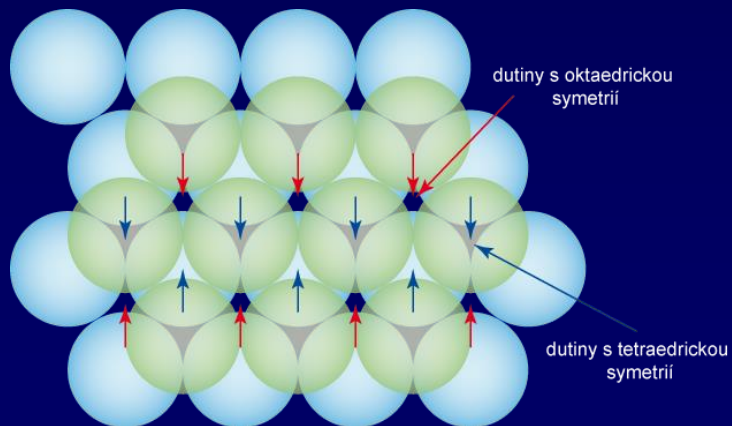
O4 8a



O4 8b

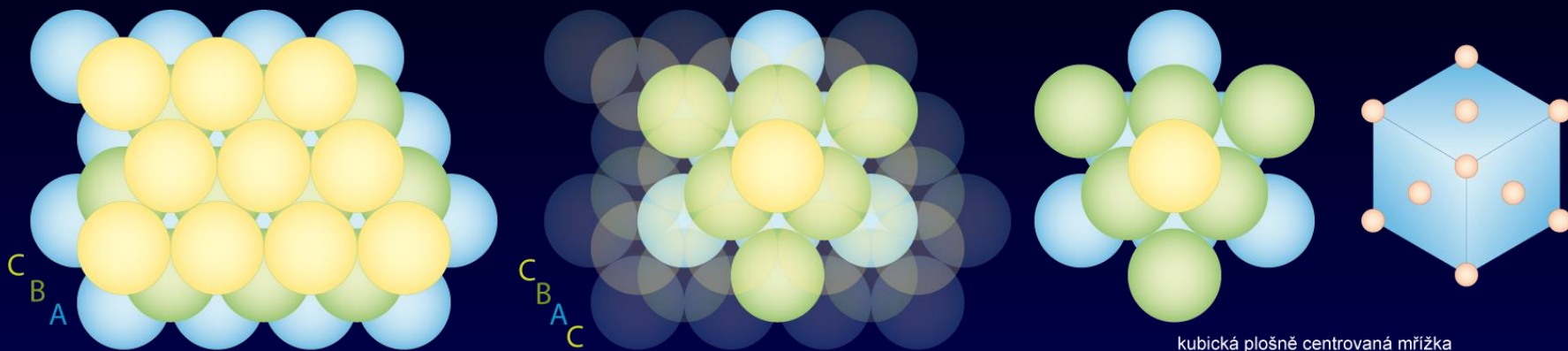


O4 8c

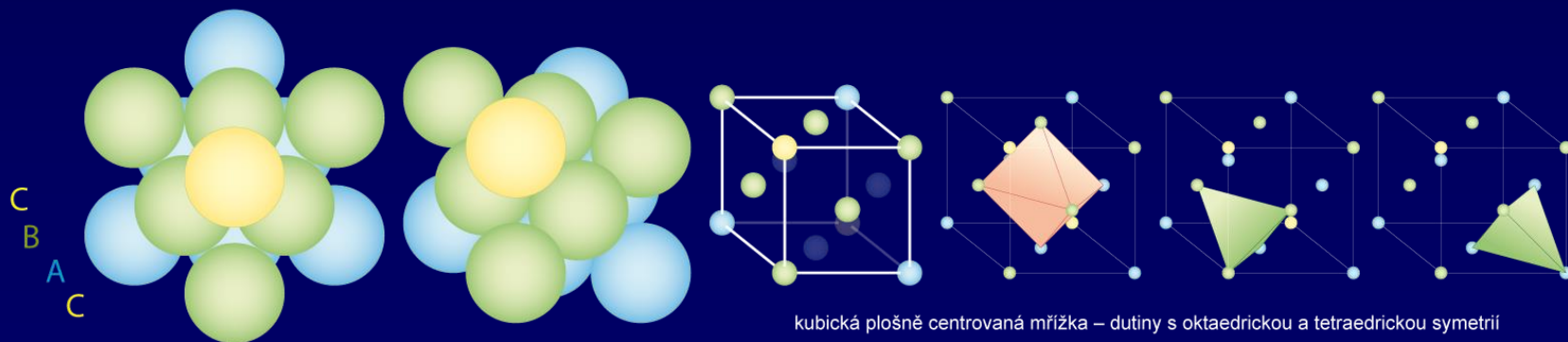


# Uspořádání – 3 vrstvy

O4 9\_10



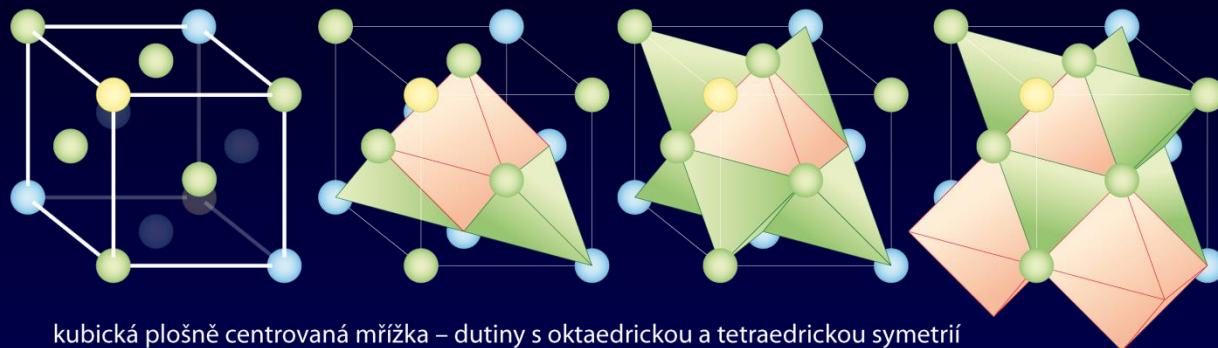
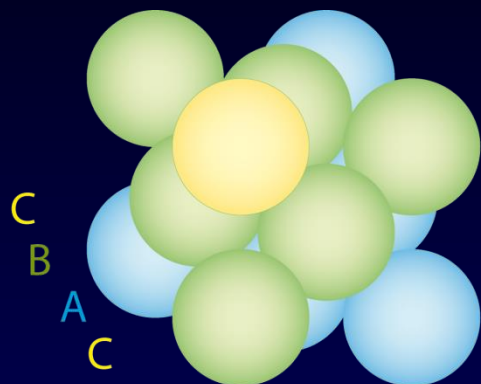
O4 11





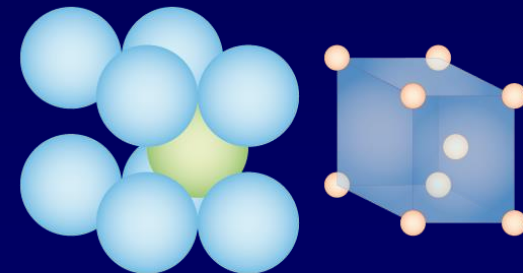
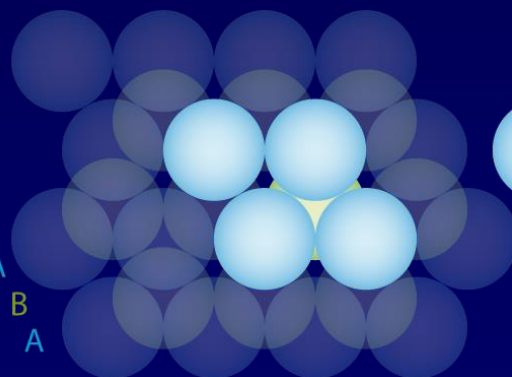
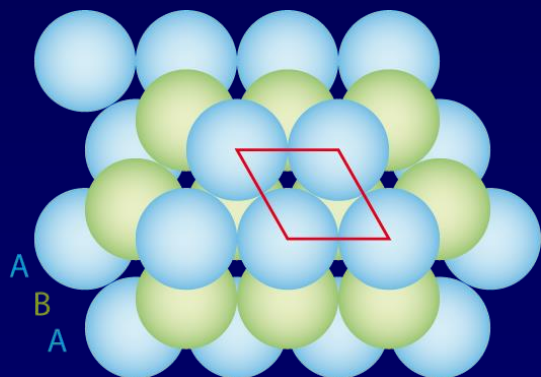
# Uspořádání – 3 vrstvy

O4 11a



kubická plošně centrovaná mřížka – dutiny s oktaedrickou a tetraedrickou symetrií

O4 12



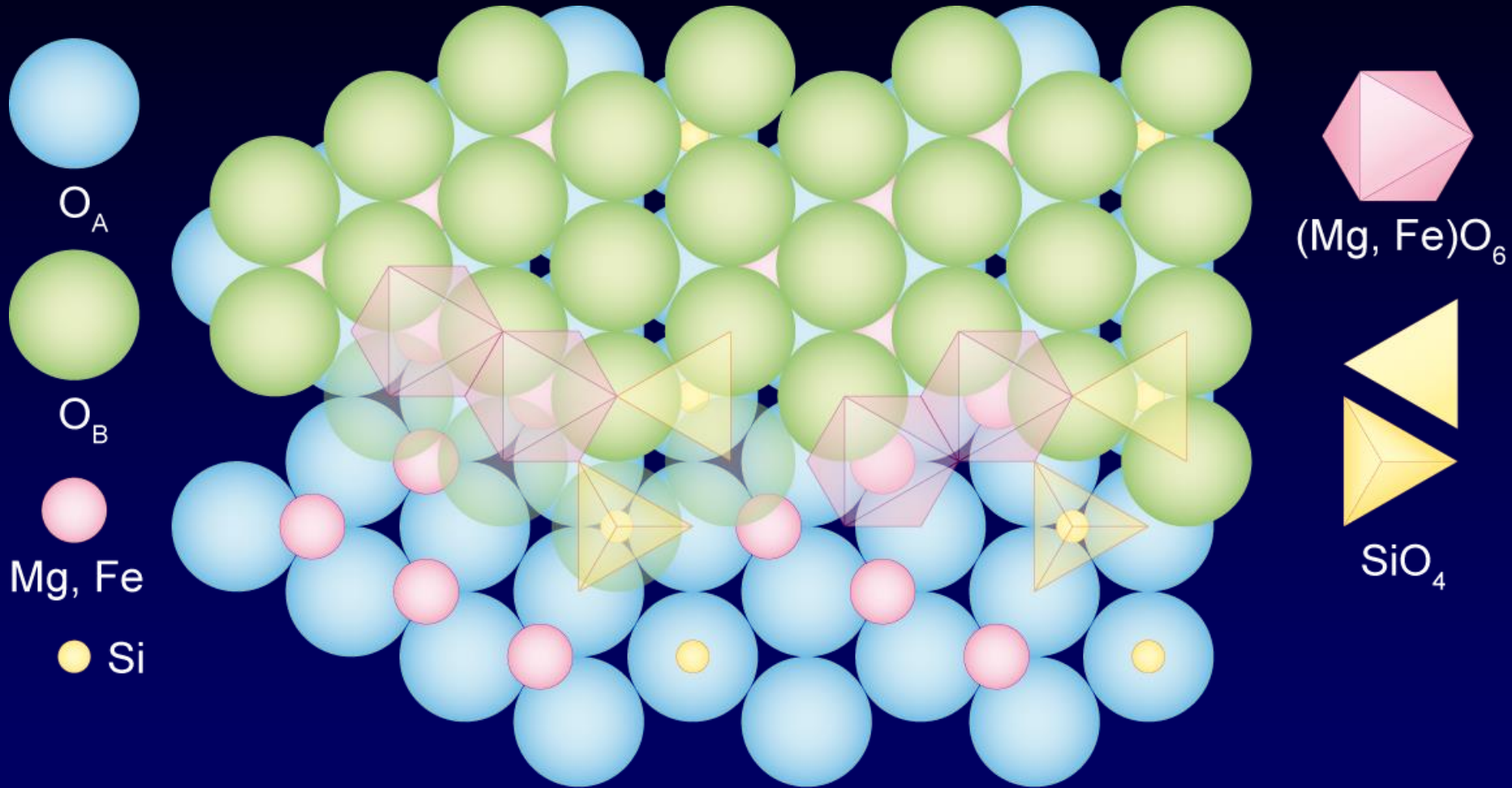
hexagonální mřížka

# Uspořádání

skupi- na	obecný vzorec*	valence O	Si vyvazuje	kat. vyváz.	poměr	minerál	vzorec
	$\text{SiO}_2$	4	4	0	4:0	křemen	$\text{SiO}_2$
tekto-	$\text{M}^+\text{Si}_3\text{AlO}_8$	16	12	4	3:1	albit	$\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$
fylo-	$\text{M}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	22	16	6	2,7:1,3	mastek	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
ino-	$\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	12	8	4	2:1	diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
neso-	$\text{M}_2\text{SiO}_4$	8	4	4	1:1	olivín	$(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$

# Olivín – $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

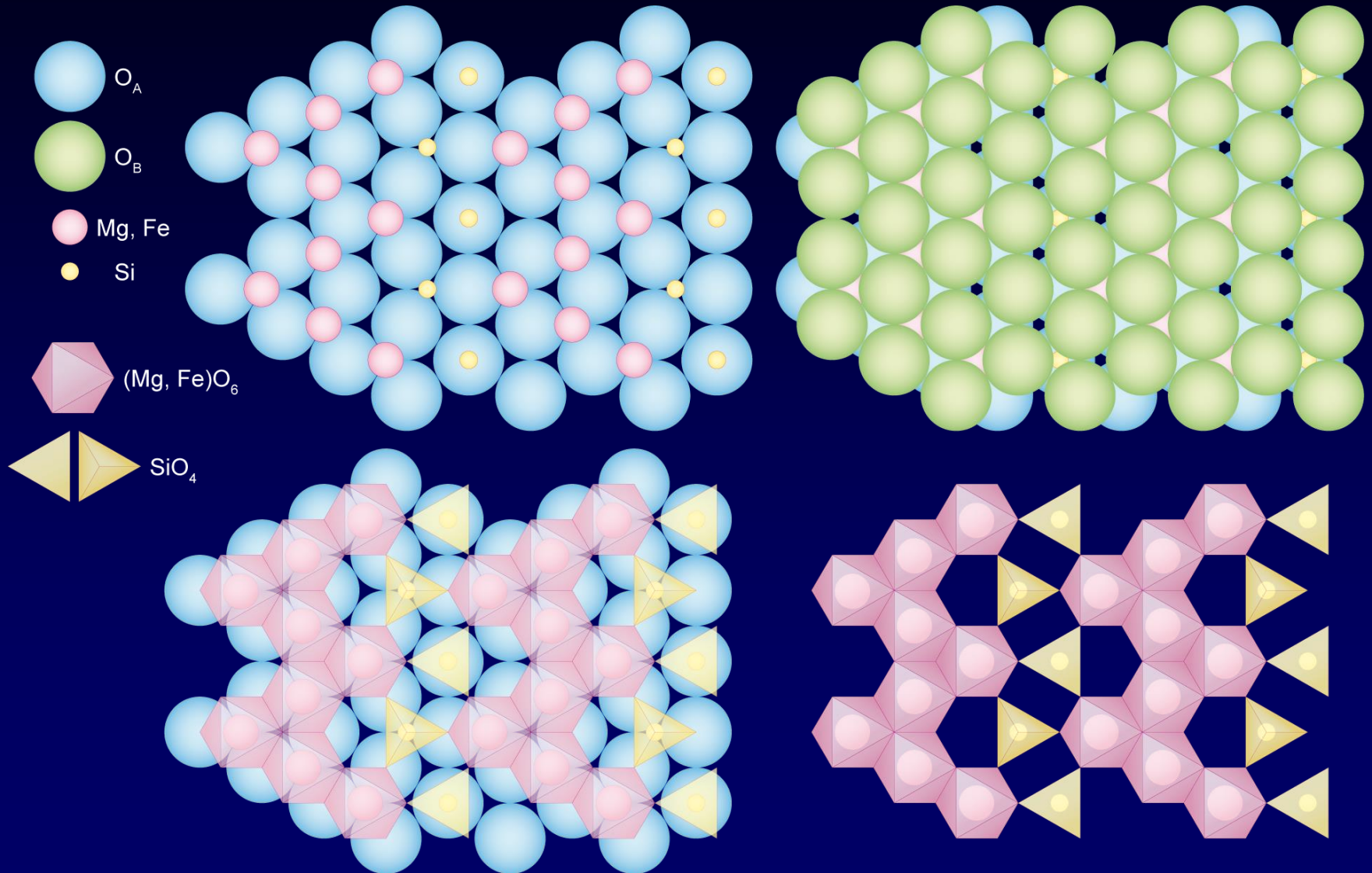
O4 13a



Mezi vrstvou A a B jsou střídavě obsazovány oktaedrické ( $\text{Mg-Fe}$ ) a tetraedrické dutiny ( $\text{Si}$ ).

# Olivín – $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

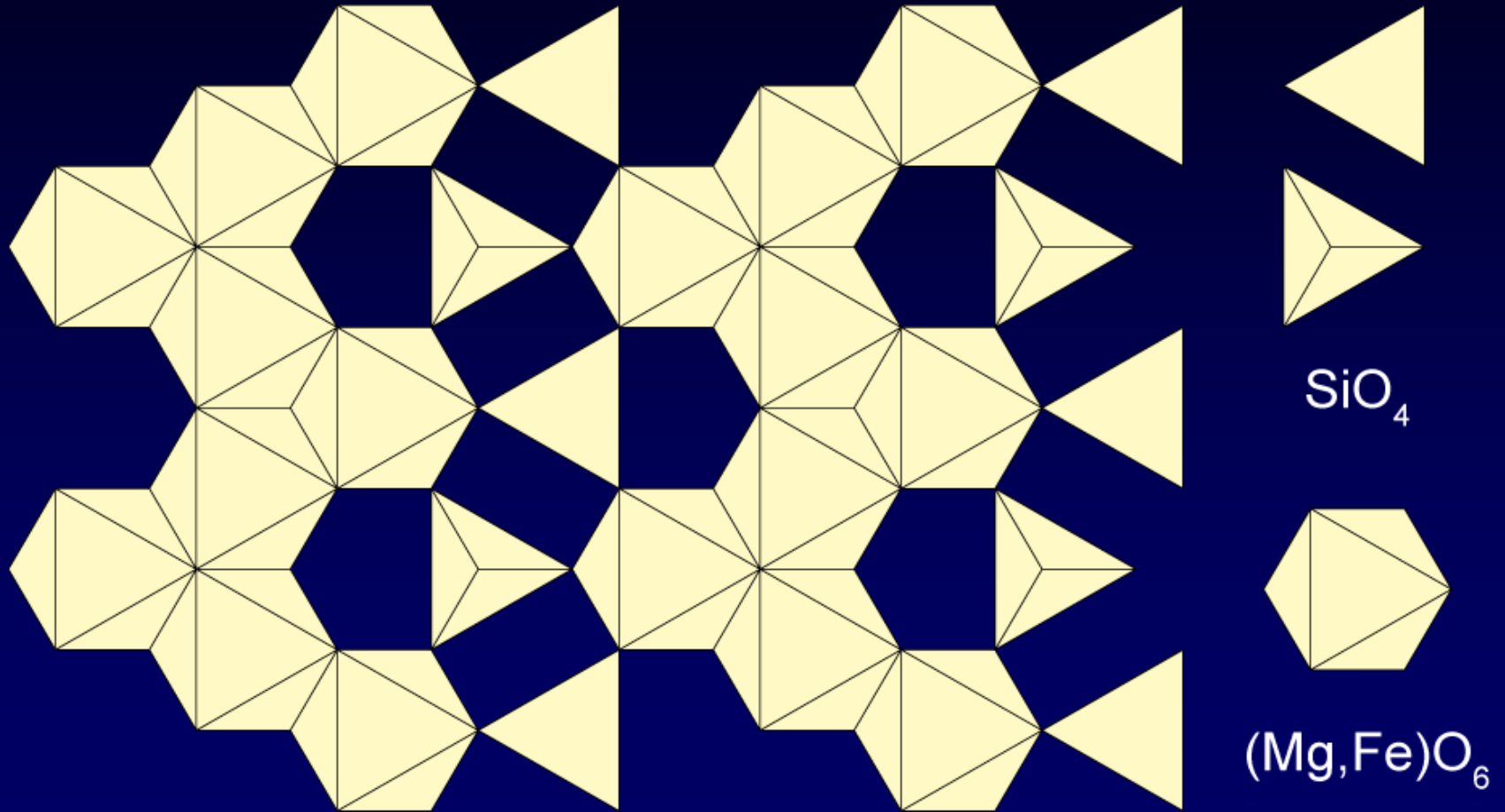
O4 13





# Olivín – $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

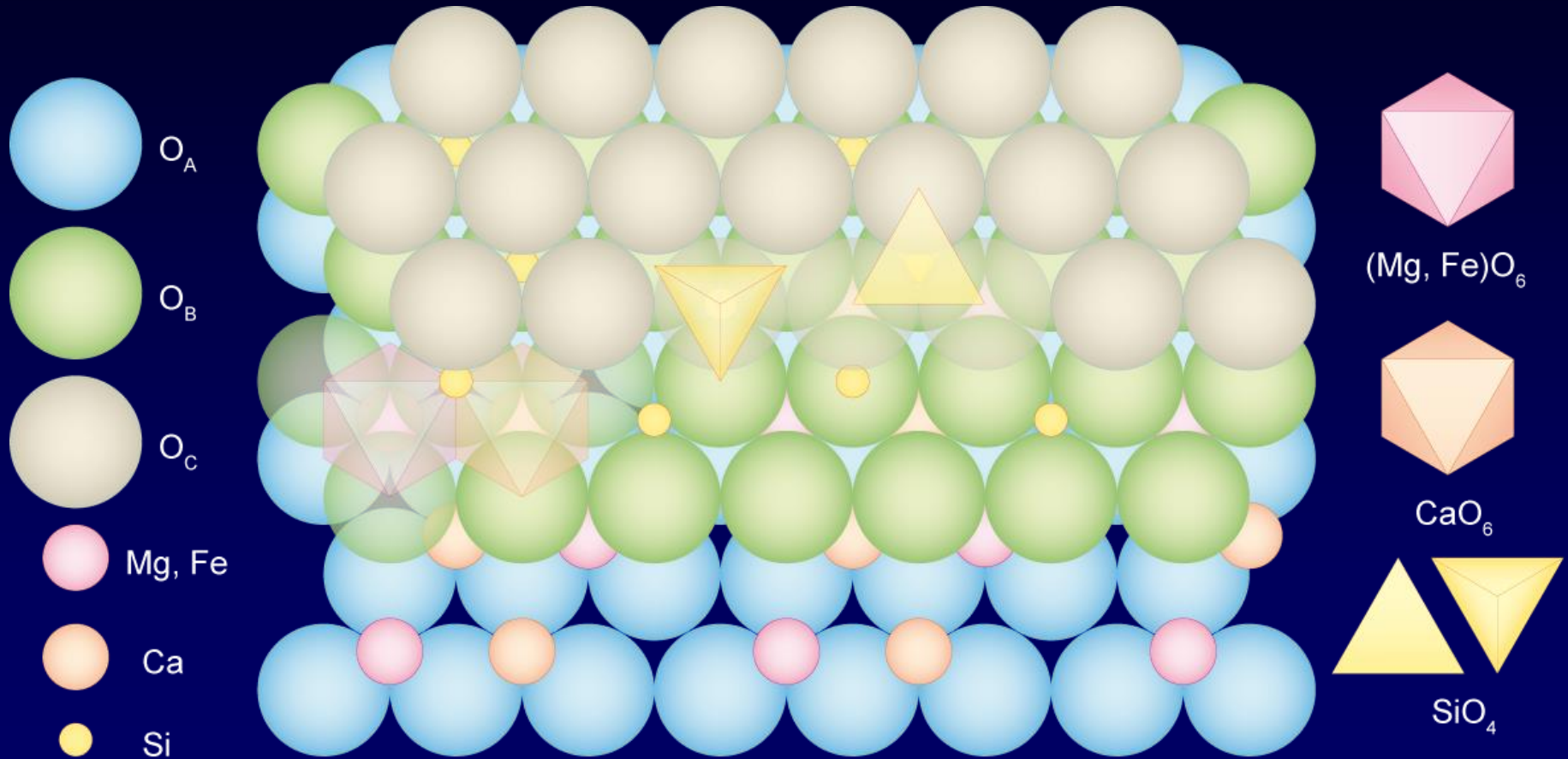
O4 14





# Pyroxeny – diopsid $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$

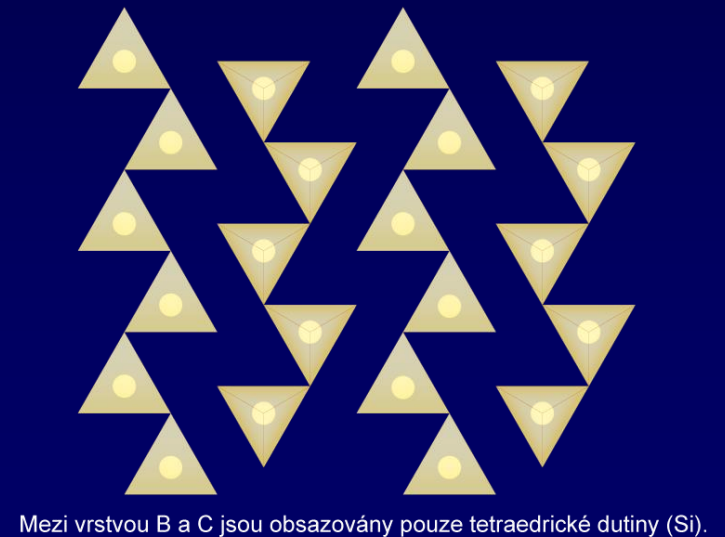
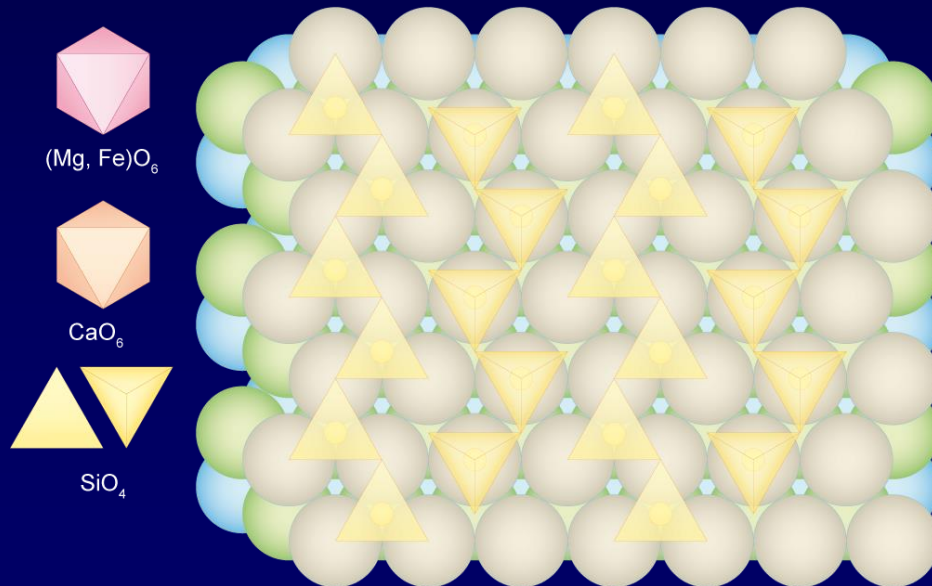
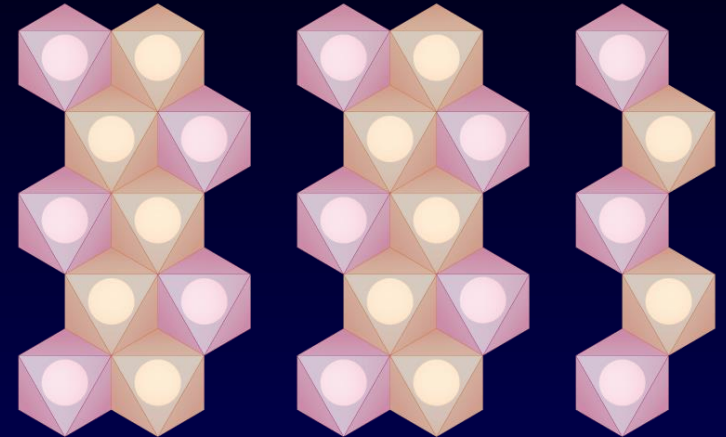
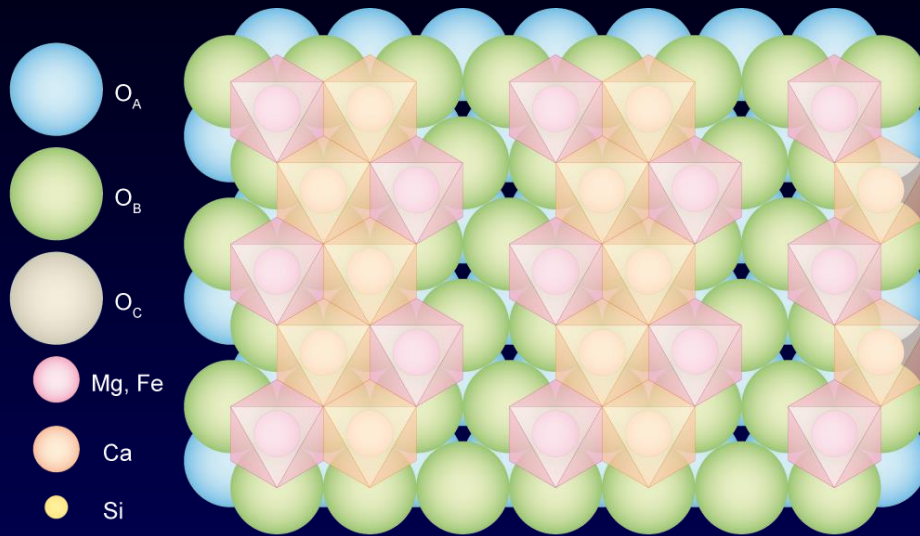
O4 15b



Mezi vrstvou A a B jsou obsazovány jen oktaedrické dutiny (Ca, Mg-Fe),  
mezi vrstvou B a C pouze tetraedrické dutiny (Si).

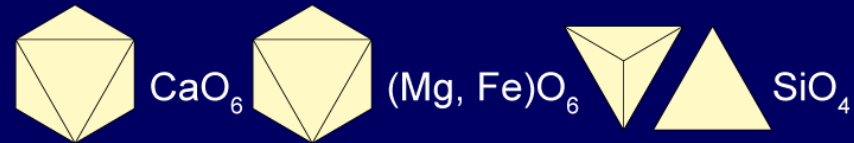
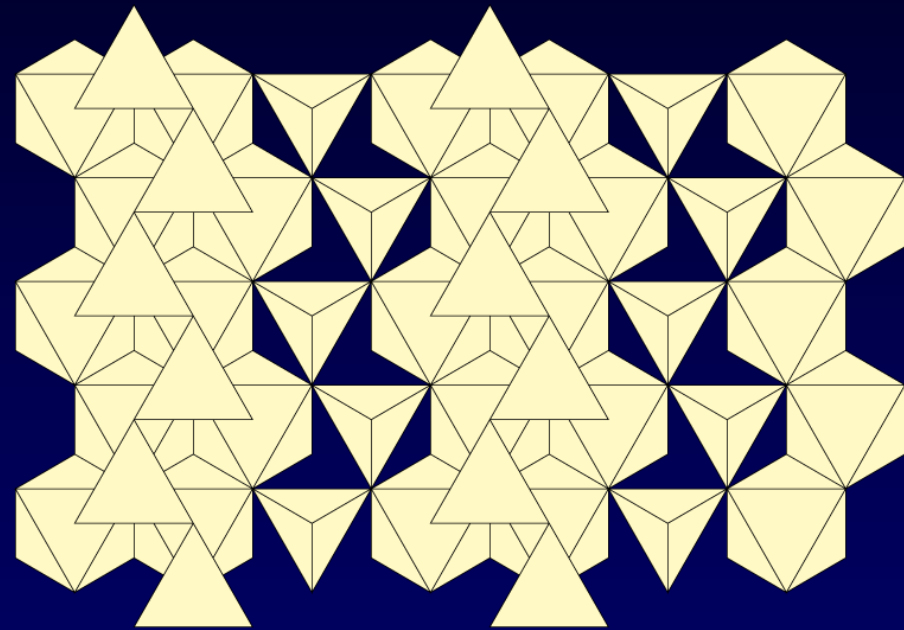
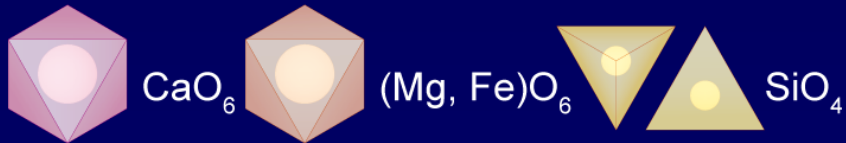
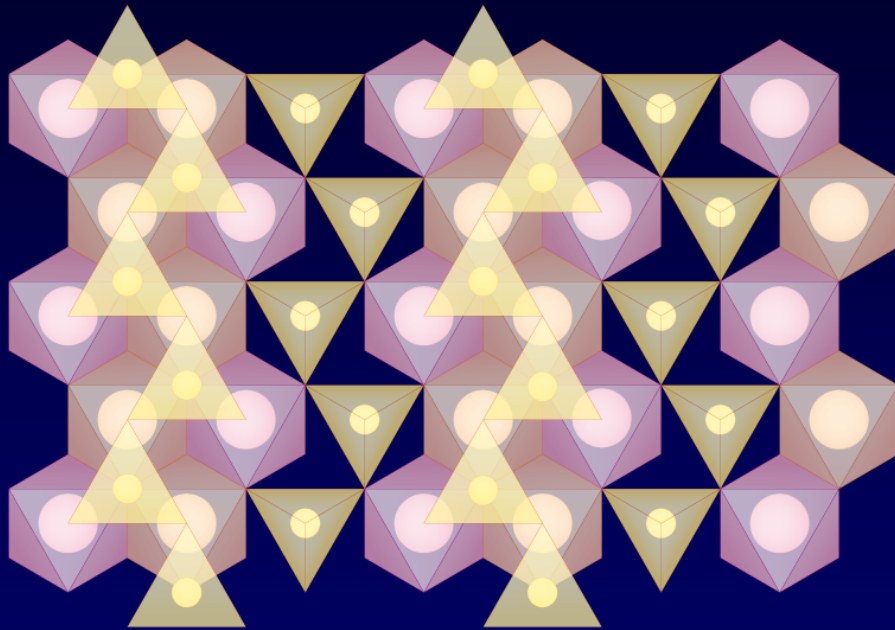
# Pyroxeny – diopsid $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$

O4 15



# Pyroxeny – diopsid $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$

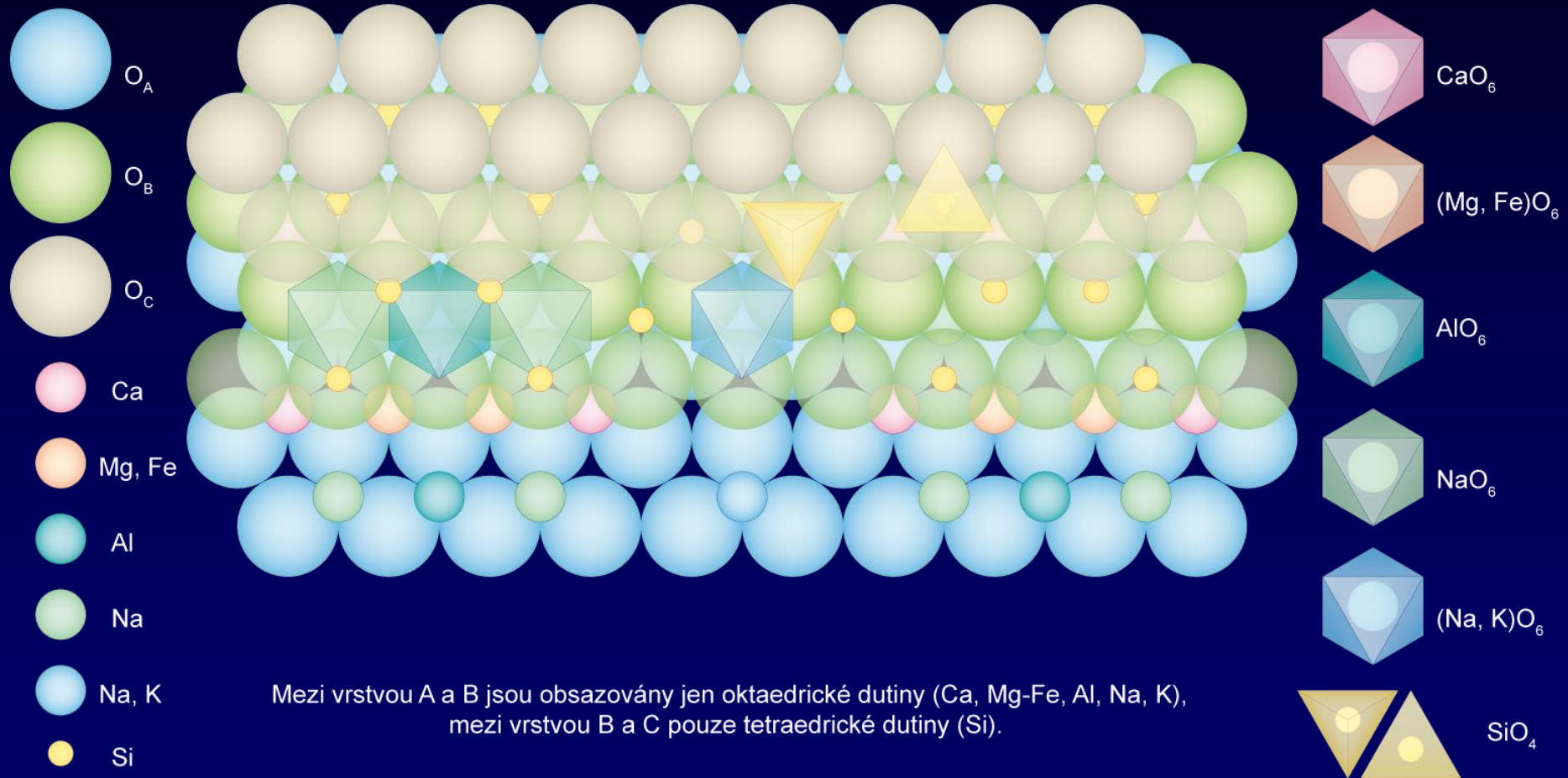
O4 15a





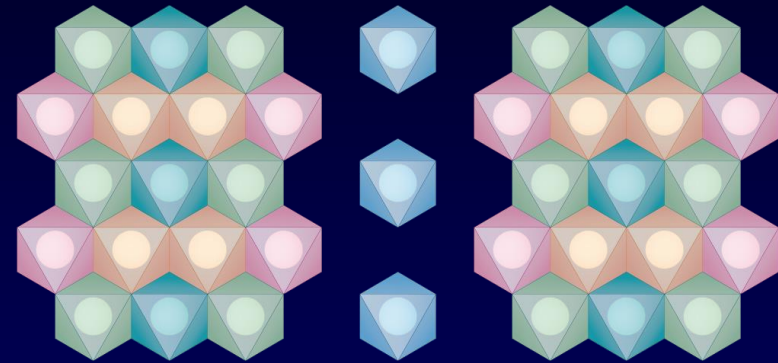
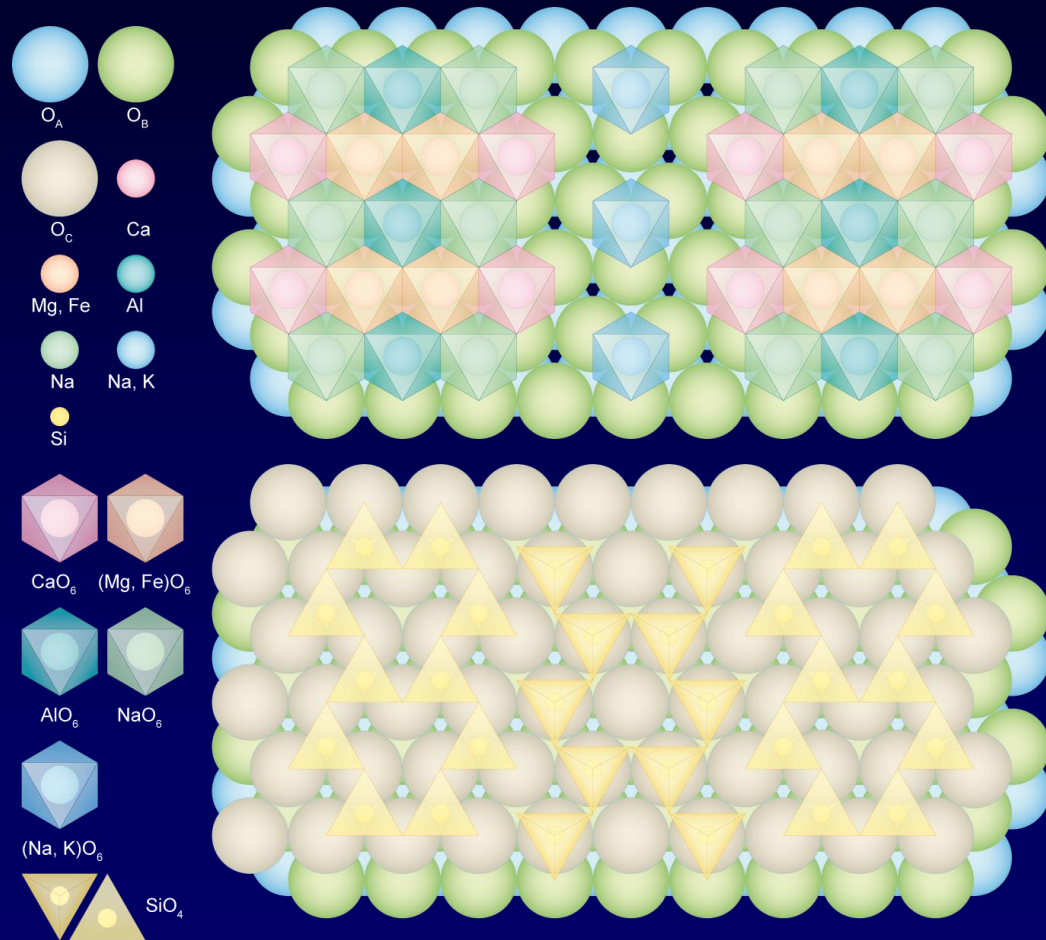
# Amfiboly – $\text{NaCa}_2(\text{Mg, Fe, Al})_5(\text{OH})_2(\text{Si, Al})_8\text{O}_{22}$

O4 16a

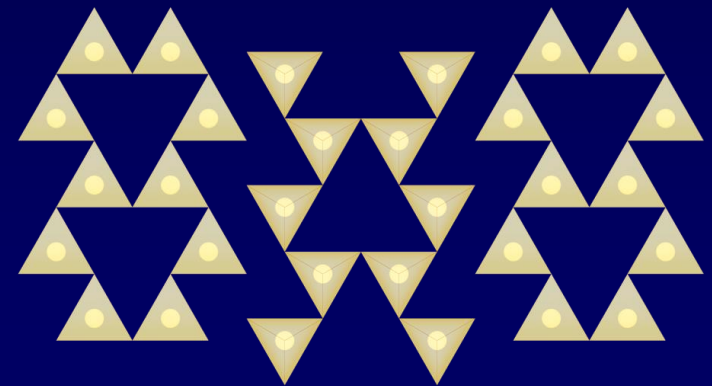


# Amfiboly – $\text{NaCa}_2(\text{Mg, Fe, Al})_5(\text{OH})_2(\text{Si, Al})_8\text{O}_{22}$

O4 16b



Mezi vrstvou A a B jsou obsazovány jen oktaedrické dutiny (Ca, Mg-Fe, Al, Na, K).

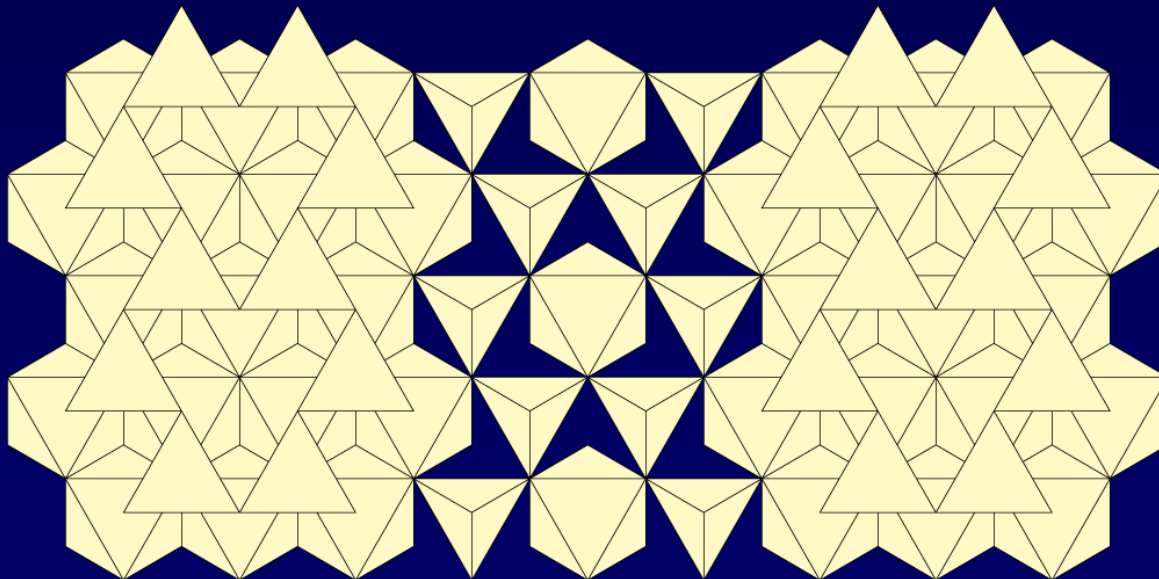
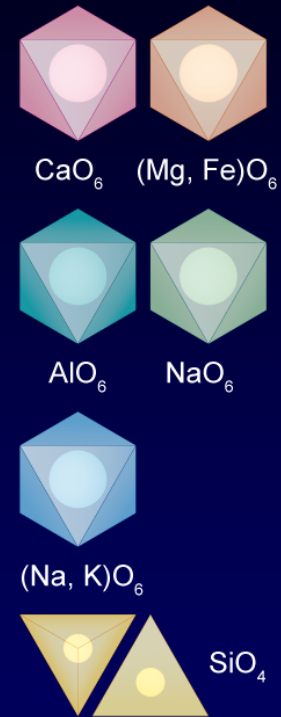
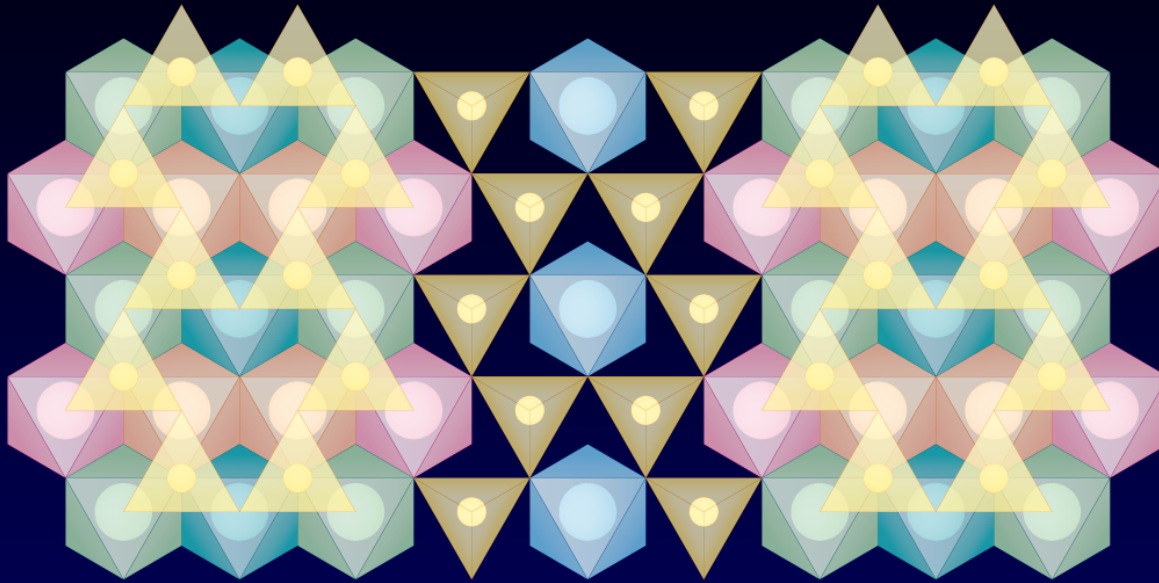


Mezi vrstvou B a C jsou obsazovány pouze tetraedrické dutiny (Si, Al).



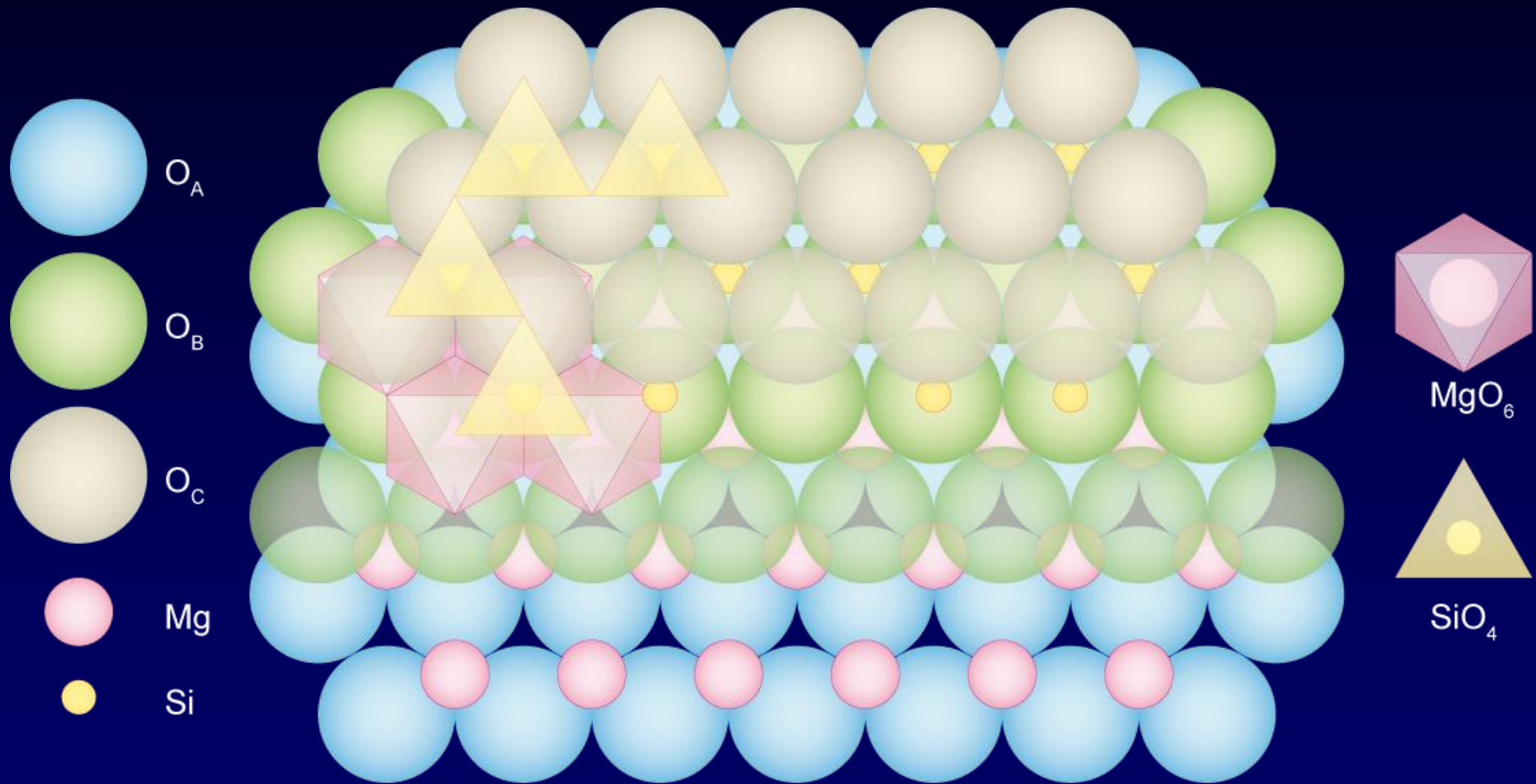
# Amfiboly – $\text{NaCa}_2(\text{Mg, Fe, Al})_5(\text{OH})_2(\text{Si, Al})_8\text{O}_{22}$

O4 16c



# Fylosilikáty – mastek $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

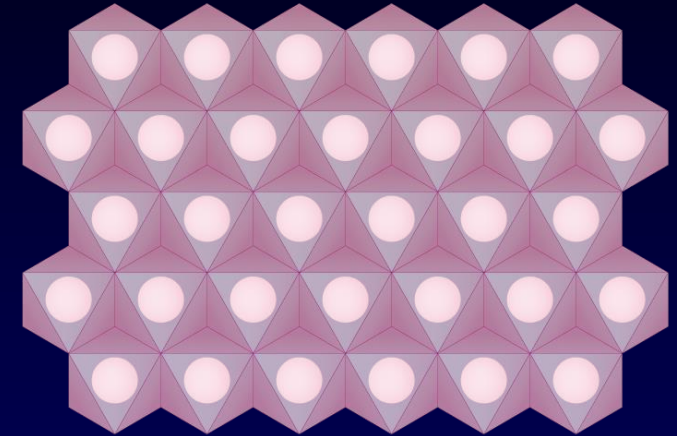
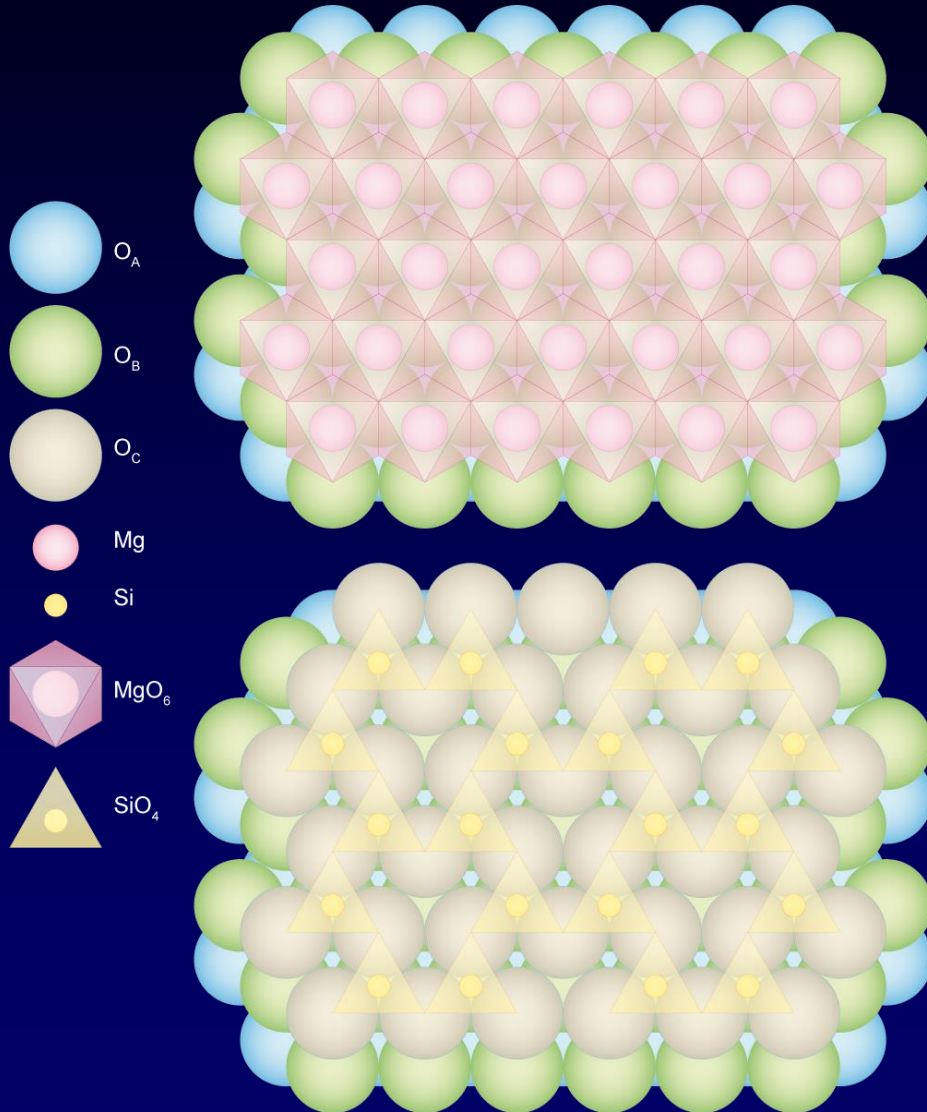
O4 17a



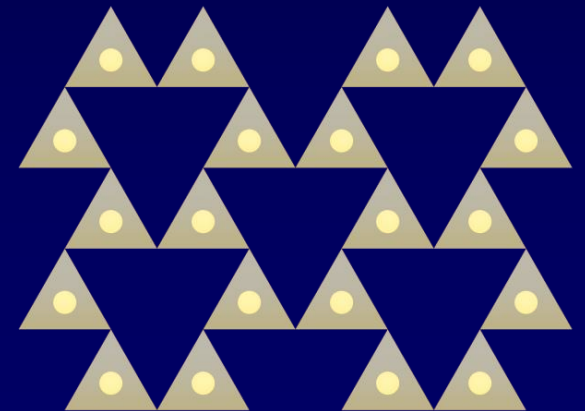
Mezi vrstvou A a B jsou obsazovány jen oktaedrické dutiny (Mg),  
mezi vrstvou B a C pouze tetraedrické dutiny (Si).

# Fylosilikáty – mastek $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

O4 17b



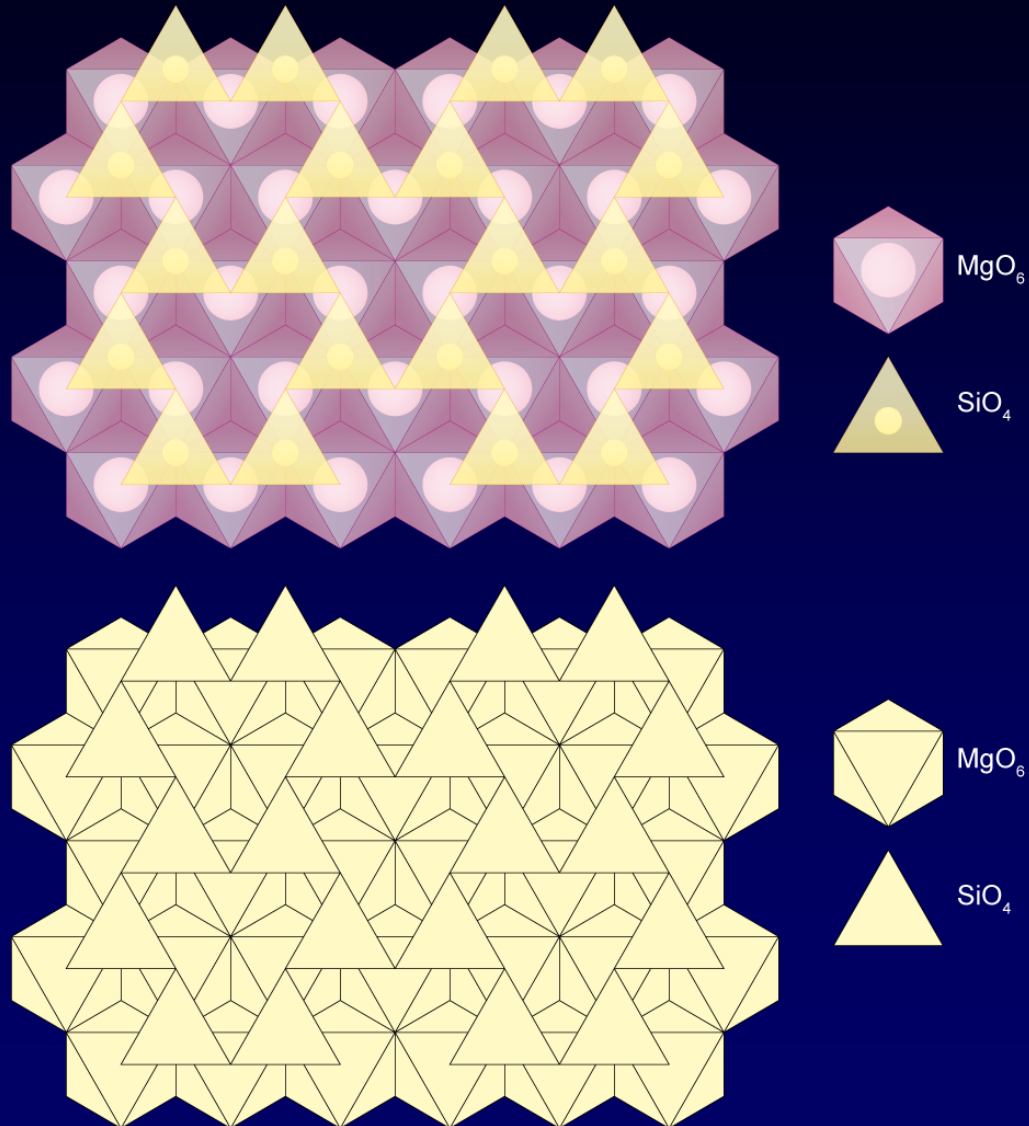
Mezi vrstvou A a B jsou obsazovány všechny oktaedrické dutiny (Mg).



Mezi vrstvou B a C jsou obsazovány pouze tetraedrické dutiny (Si).

# Fylosilikáty – mastek $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

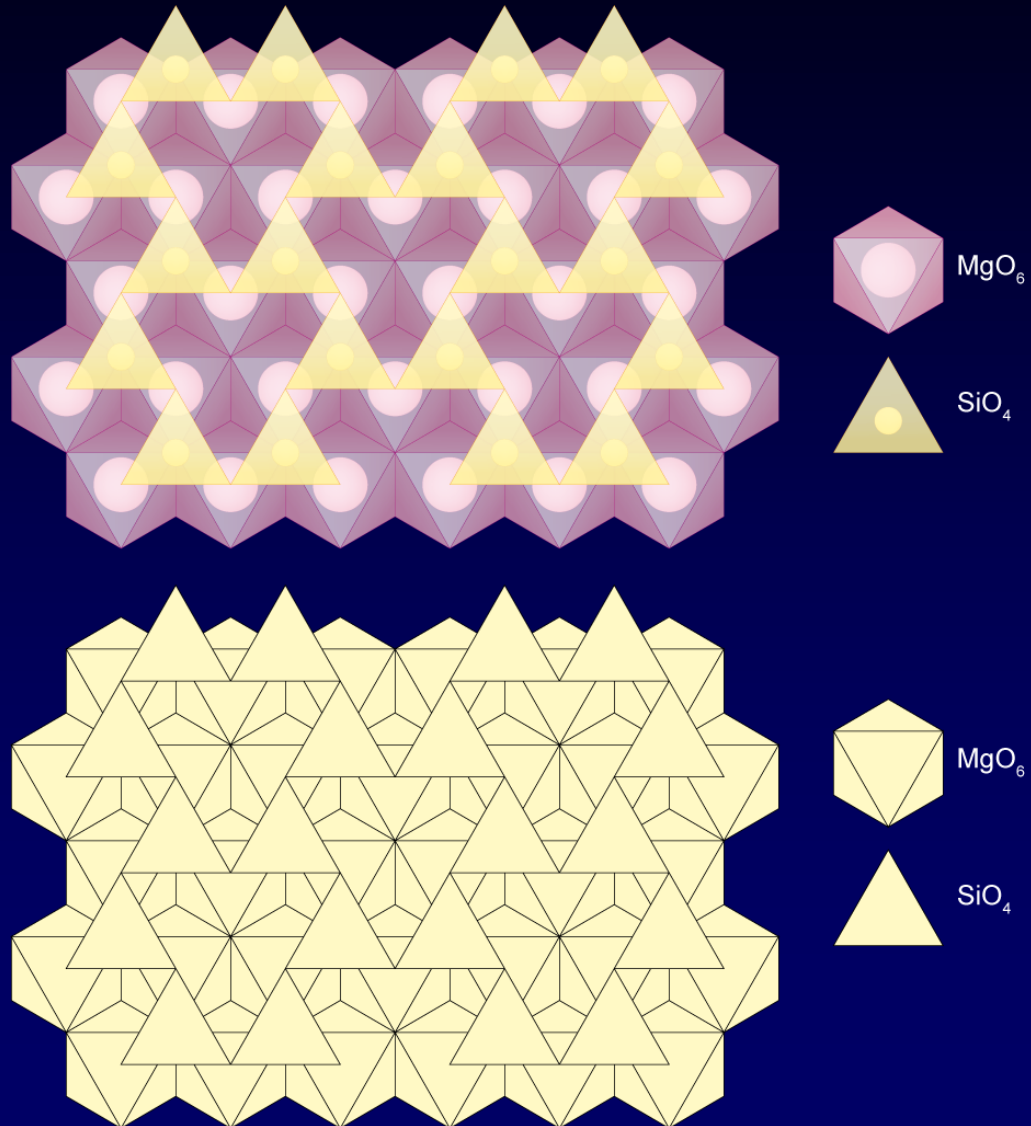
O4 17c





# Fylosilikáty – mastek $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

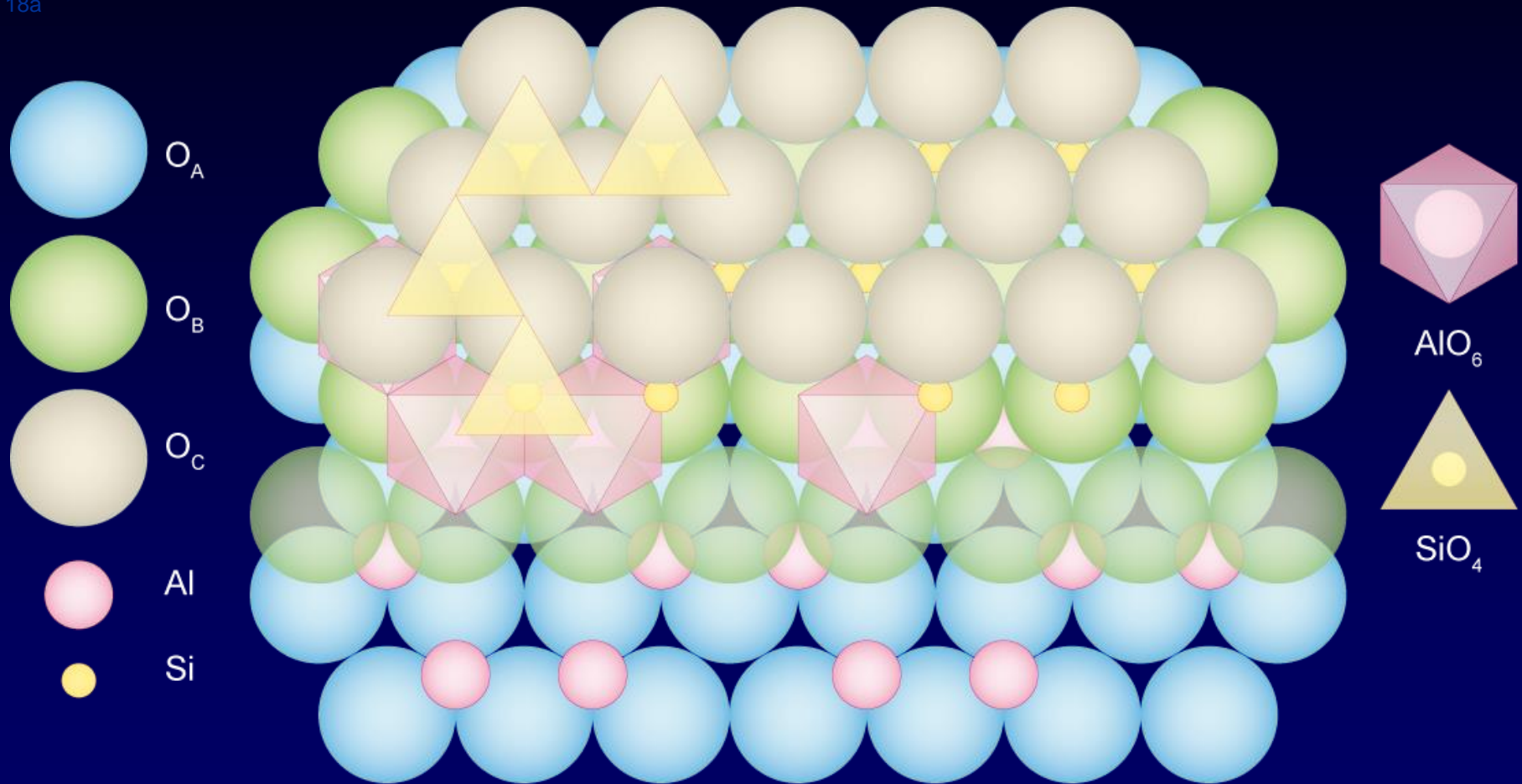
O4 17c





# Fylosilikáty – pyrofillit $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

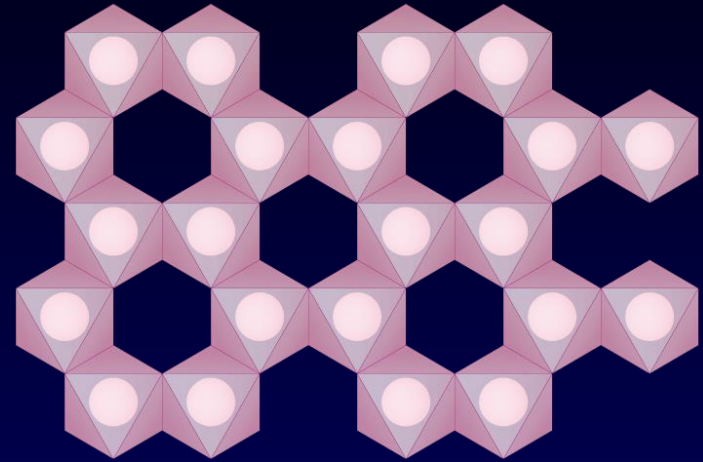
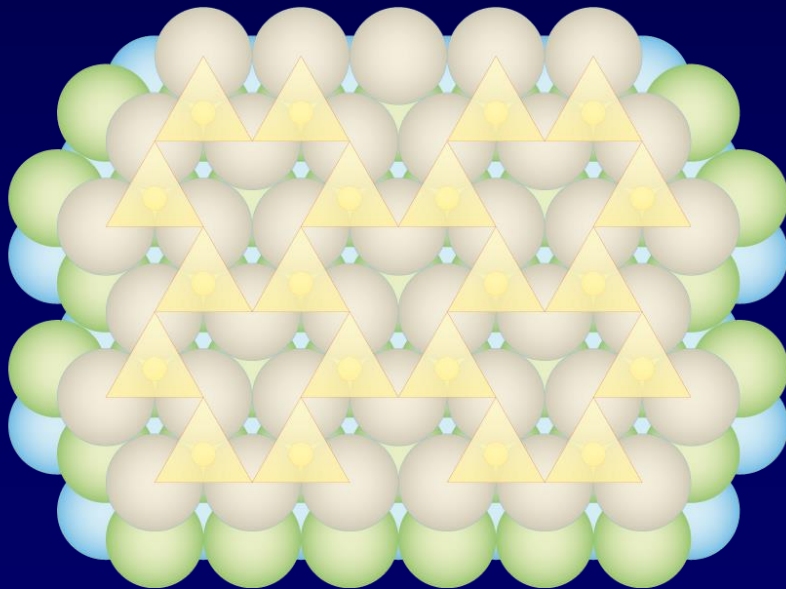
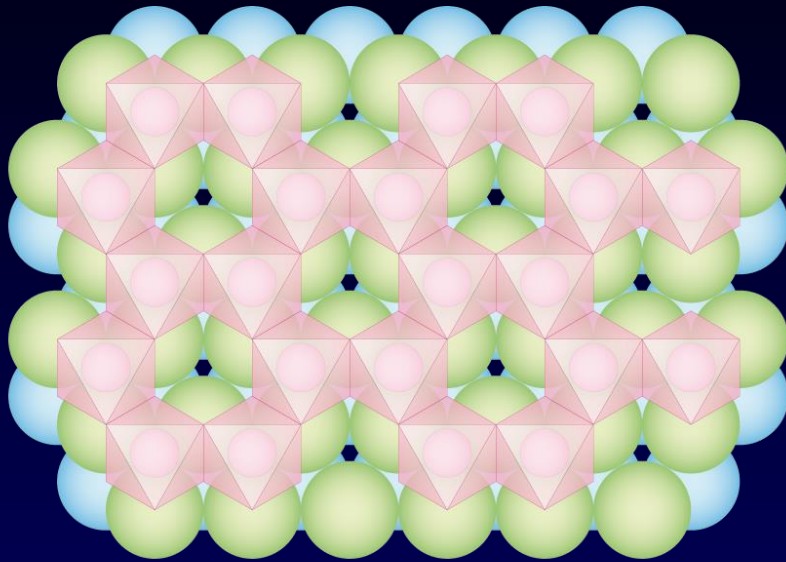
O4 18a



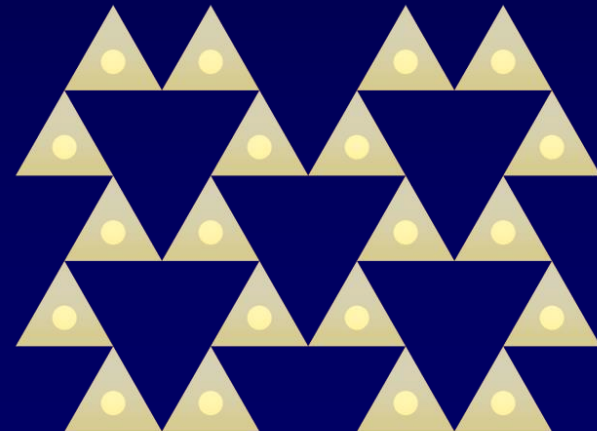
Mezi vrstvou A a B jsou obsazeny 2/3 oktaedrických dutin (Al),  
mezi vrstvou B a C jsou obsazovány pouze tetraedrické dutiny (Si).

# Fylosilikáty – pyrofillit $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

O4 18b



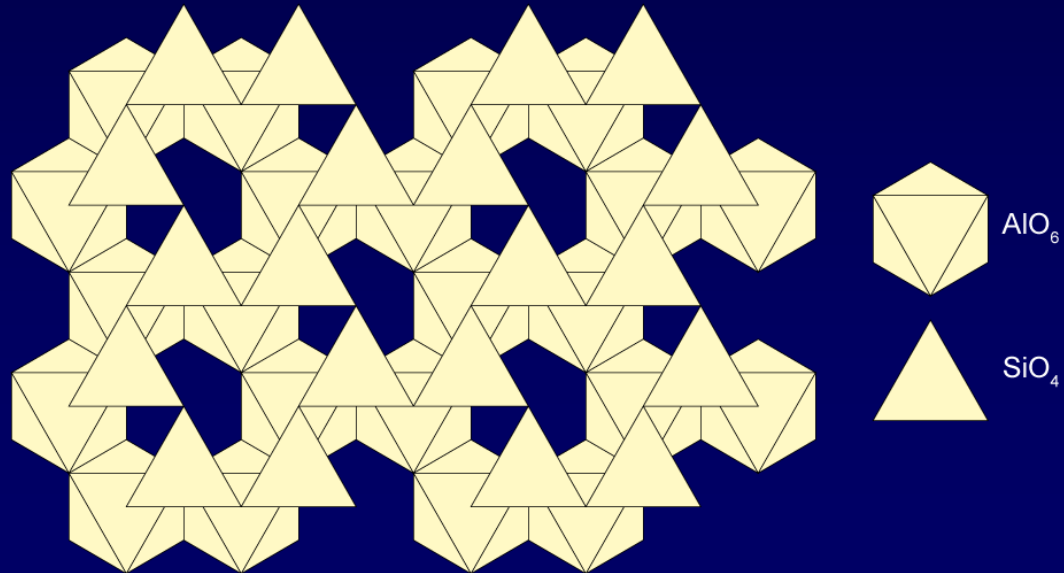
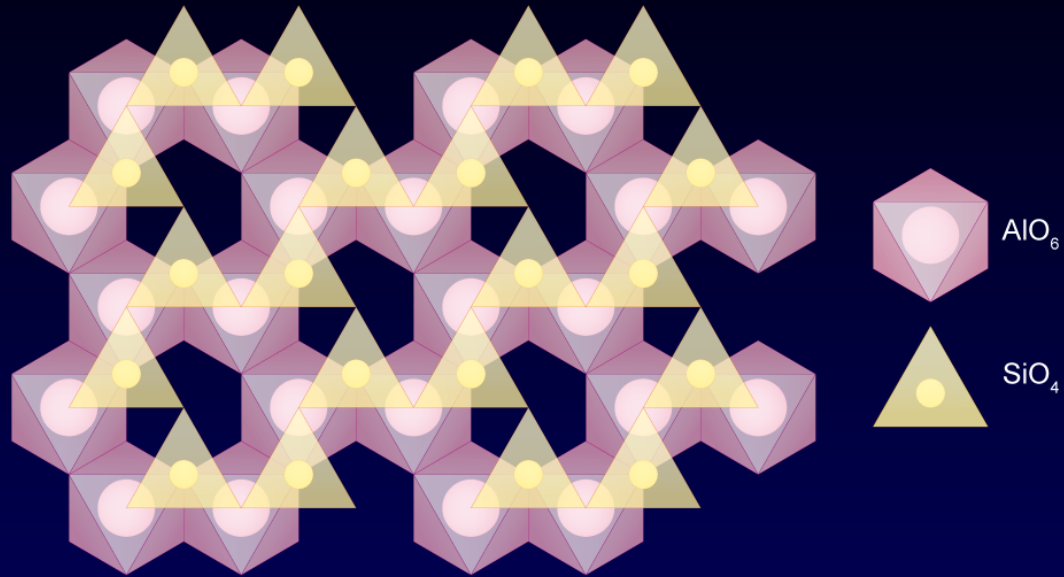
Mezi vrstvou A a B jsou obsazeny 2/3 oktaedrických dutin (Al),  
jedná se pak o dioctaedrické fylosilikáty.



Mezi vrstvou B a C jsou obsazovány pouze tetraedrické dutiny (Si).

# Fylosilikáty – pyrofillit $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

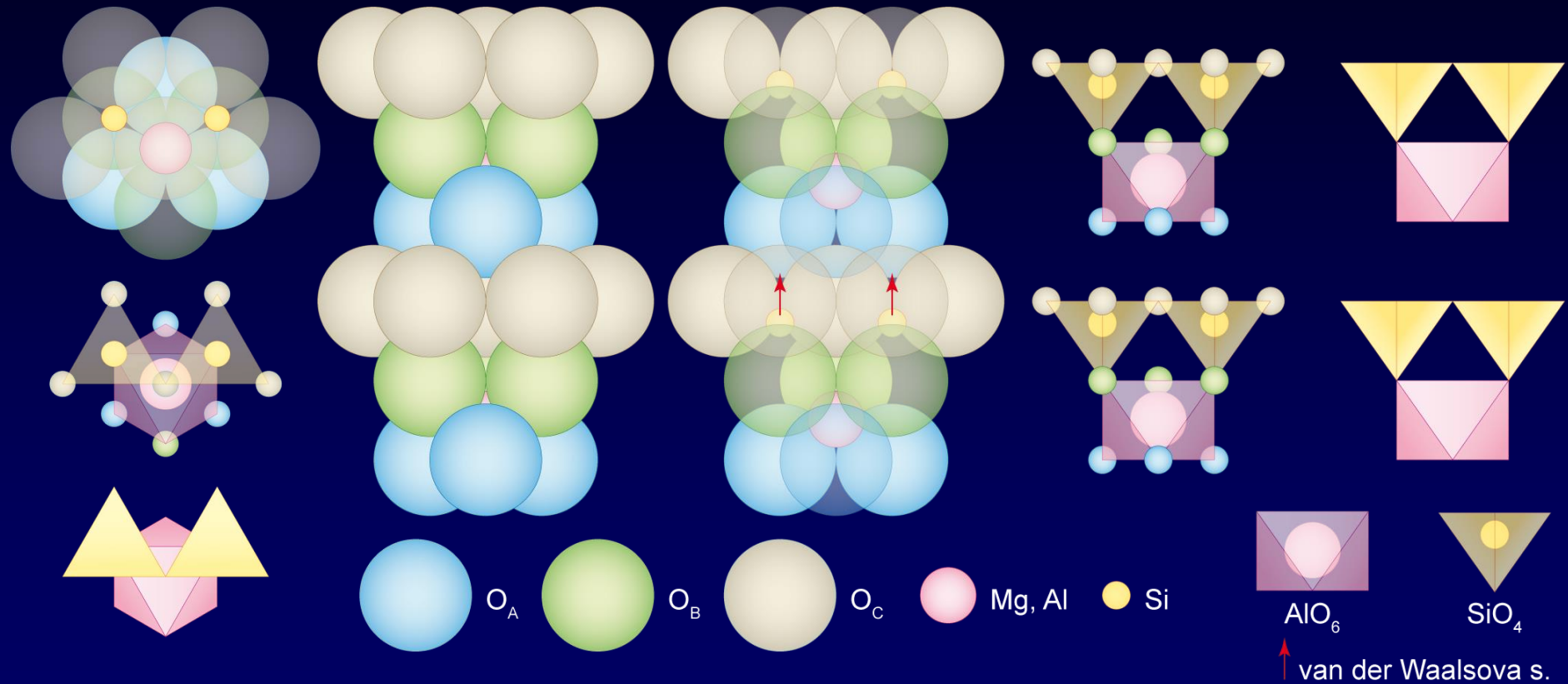
O4 18c



# Fylosilikáty

O4 19 1a

O4 19a



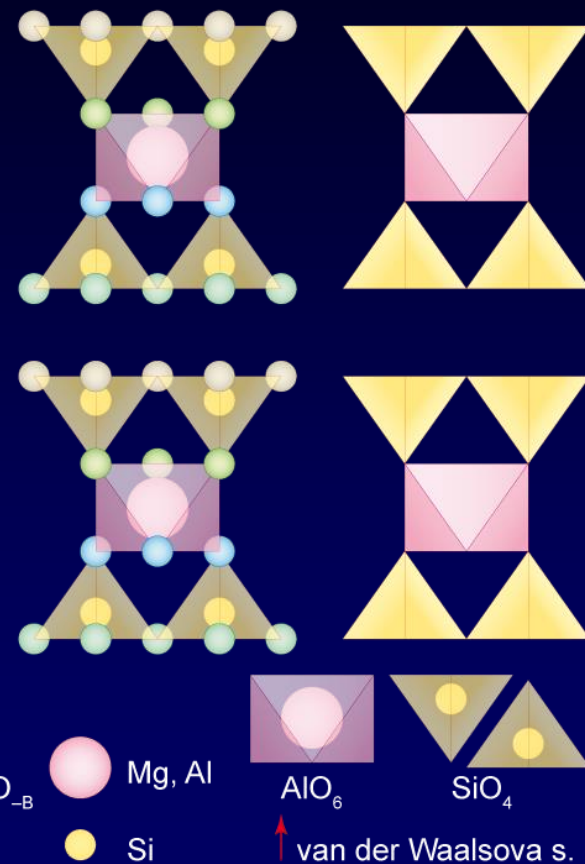
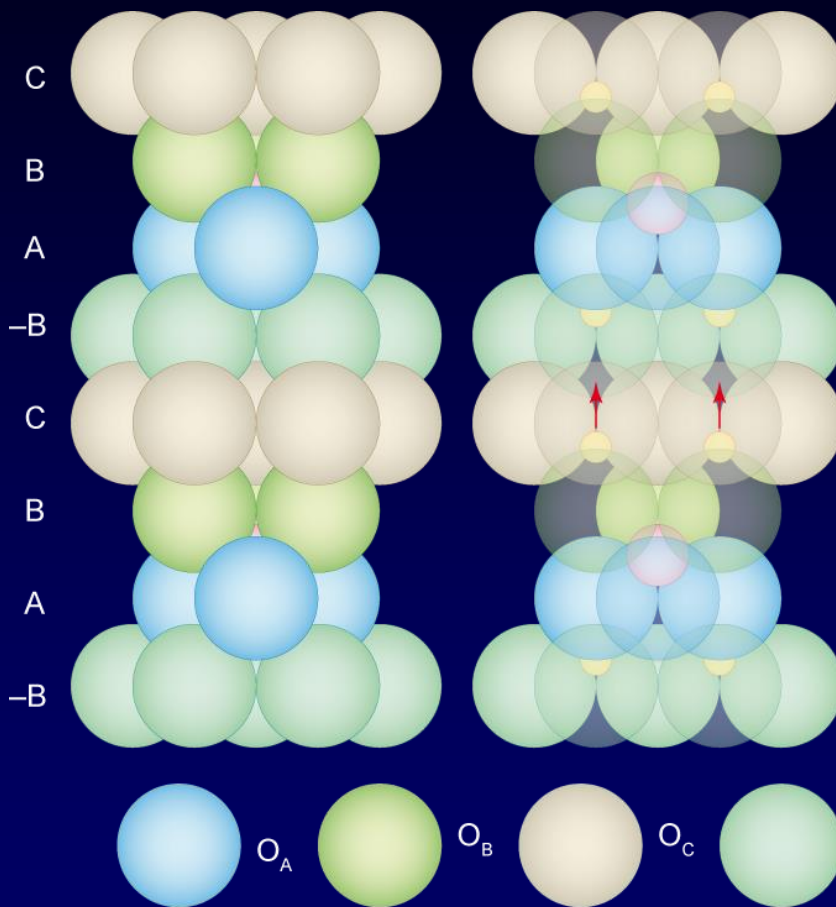
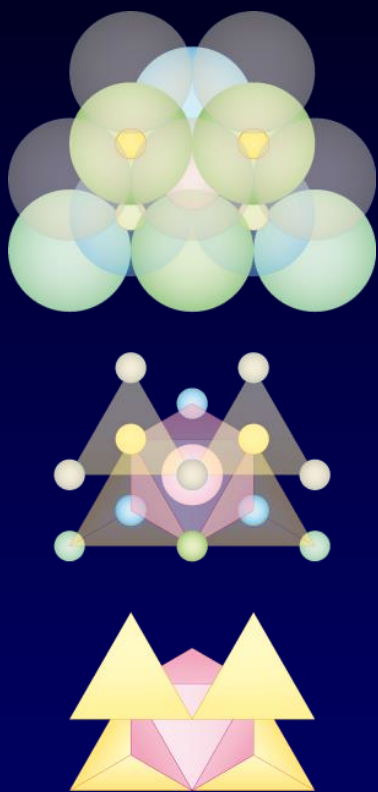
kaolinit  $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$  (dioktaedrický), serpentín  $Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$  (trioktaedrický)



# Fylosilikáty

O4 19 1b

O4 19b

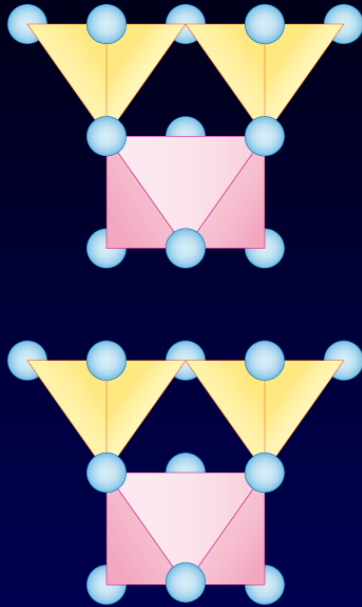


pyrofilit  $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$  (dioktaedrický), mastek  $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$  (trioktaedrický)

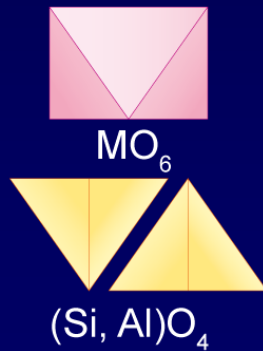


# Fylosilikáty

O4 19

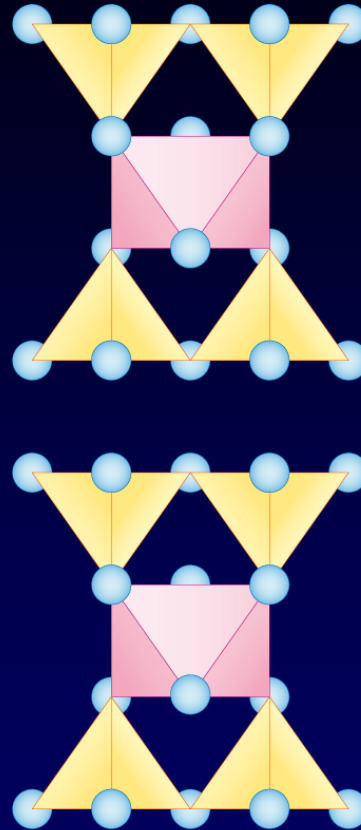


kaolinit  $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (dioktaedrický)  
serpentin  $\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (trioktaedrický)



T : O = 1 : 1

T  
O

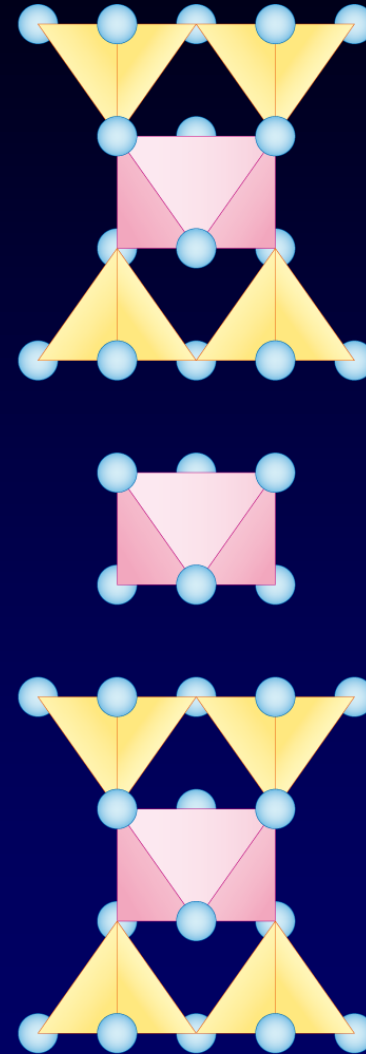


pyrofilit  $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (dioktaedrický)  
mastek  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (trioktaedrický)

muskovit  $\text{NaAl}_3(\text{OH})_2(\text{Si, Al})\text{O}_{10}$  (dioktaedrický)  
flogopit  $\text{KMg}_3(\text{OH})_2(\text{Si, Al})\text{O}_{10}$  (trioktaedrický)

montmorillonit  $(\text{Na, Ca})_n(\text{Al, Mg})_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \times n \text{H}_2\text{O}$  (dioktaedrický)  
vermiculit  $(\text{Mg, Fe, Al})_3(\text{OH})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10} \times 4 \text{H}_2\text{O}$  (trioktaedrický)

T : O = 2 : 1

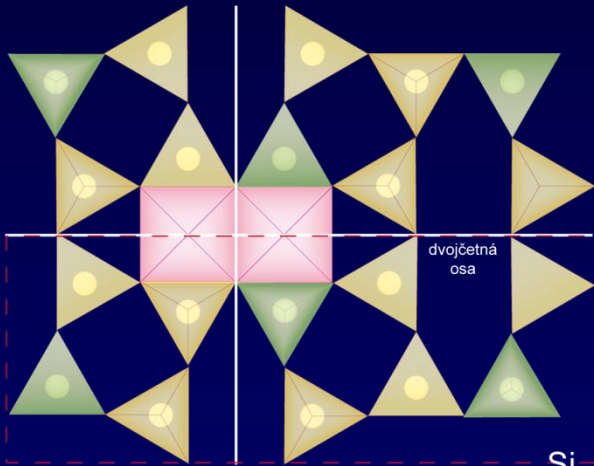
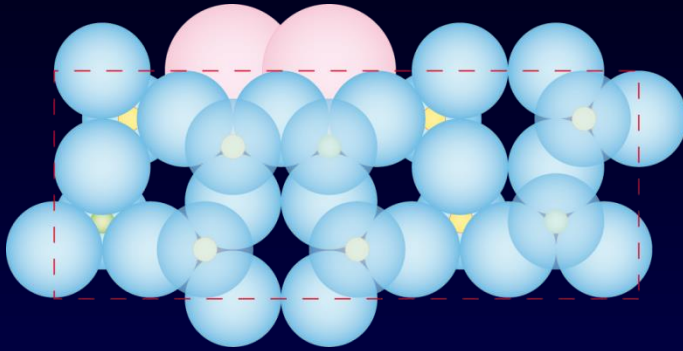


chlorit  $(\text{Mg, Fe, Al})_6(\text{OH})_8(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$

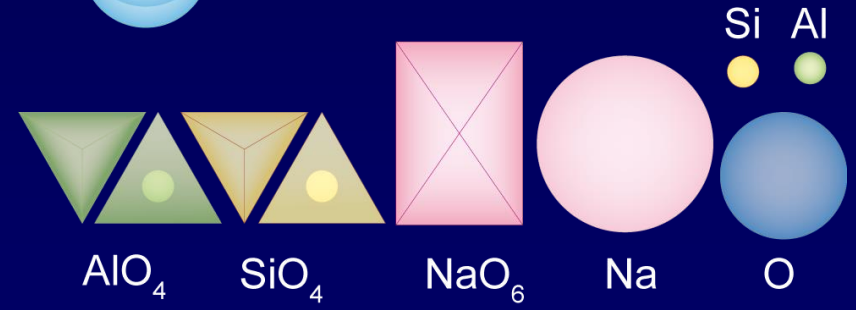
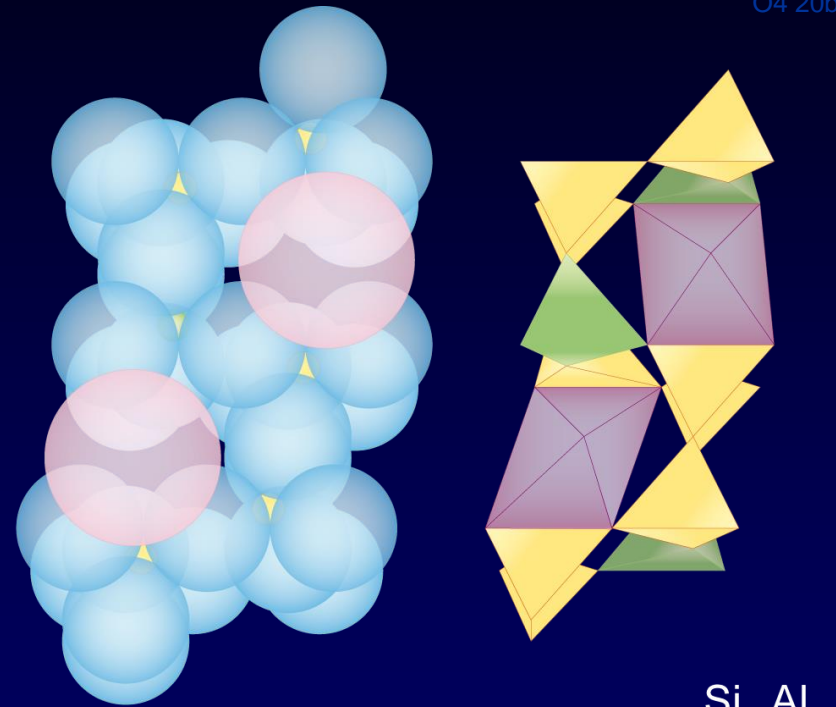
T : O = 2 : 1 : 1

# Tektosilikáty

O4 20a



O4 20b



# Koordinační čísla

poměr $r_{\text{kat}}/r_{\text{O}2}$	koordinační číslo	koord. polyedr
1	12	středy hran krychle
0,73 – 1	8	hexaedr
0,41 – 0,73	6	oktaedr
0,22 – 0,41	4	tetraedr
0,15 – 0,22	3	uprostřed trojúhelníka

- $\text{C}^{4+}$  vždy obsazuje mezery mezi třemi kyslíky (karbonáty)
- $\text{Si}^{4+}$  obsazuje pozice v tetraedrických dutinách (může být zastoupen také  $\text{Al}^{3+}$  – alumosilikáty, výjimečně  $\text{Ti}^{4+}$  – pyroxeny, amfiboly)
- další ionty ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ) obsazují oktaedrické dutiny v nejtěsnějším uspořádání kyslíků, přičemž se ve strukturách dobře zastupují (obsazují strukturálně stejné pozice):  $\text{Fe}^{3+}$ – $\text{Mg}^{2+}$ – $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ – $\text{Na}^{+}$
- $\text{K}^{+}$  obsazuje pozice kyslíků, stejně jako skupiny  $\text{OH}^{-}$

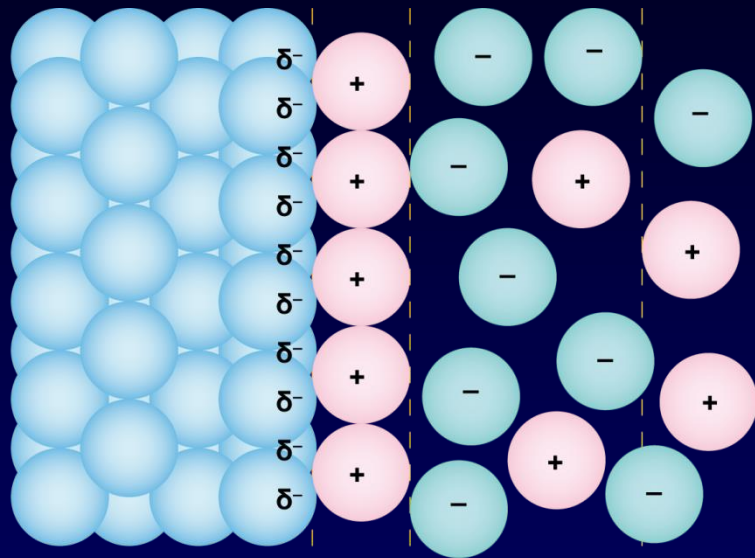
# Povrchy v roztoku

## elektrická dvojvrstva

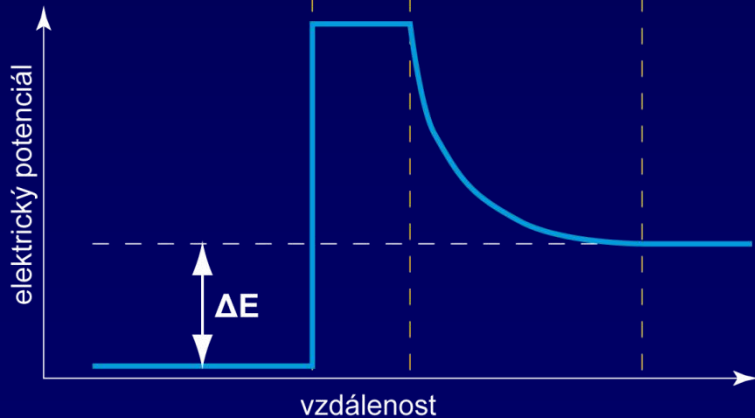
## náboj povrchu

O4 21

O4 23c

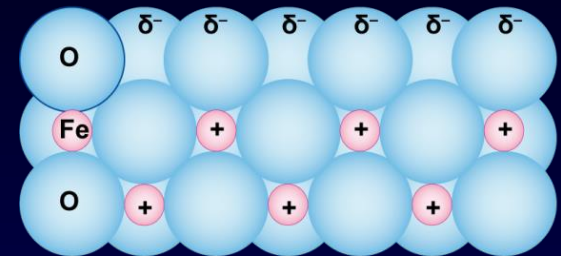


povrch      kompaktní      difuzní      roztok



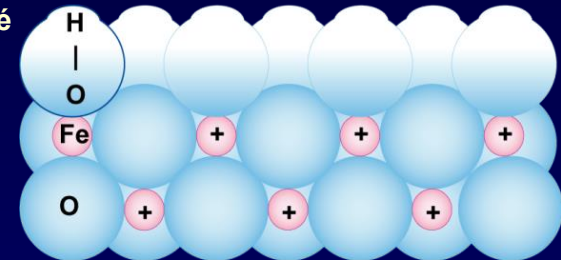
### záporný

pH alkalické



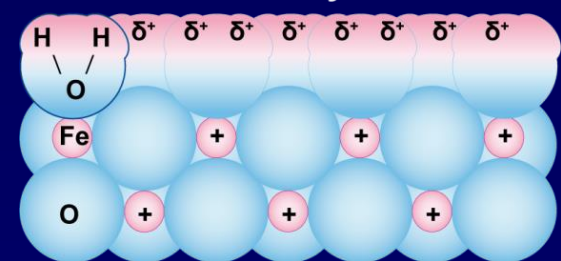
### nulový

pH přechodné



### kladný

pH kyselé

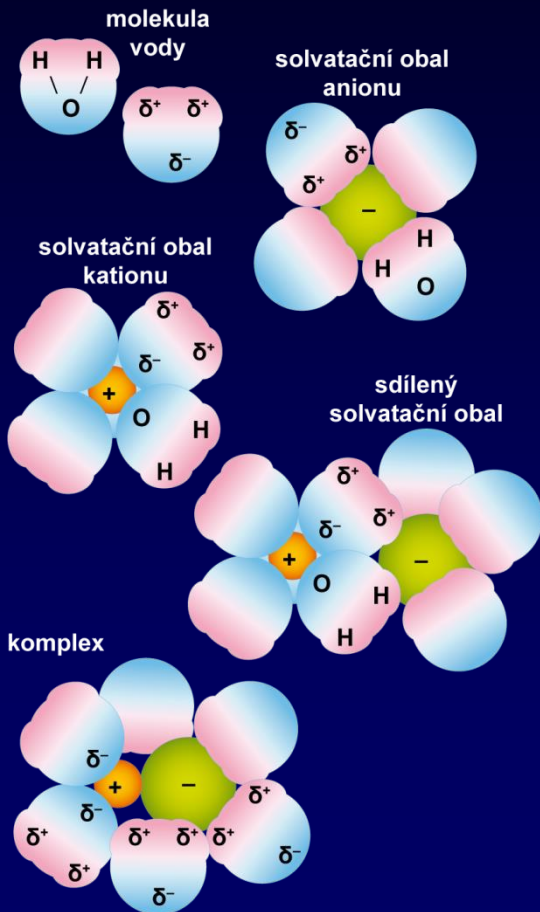


pH<sub>zpc</sub>, IEP

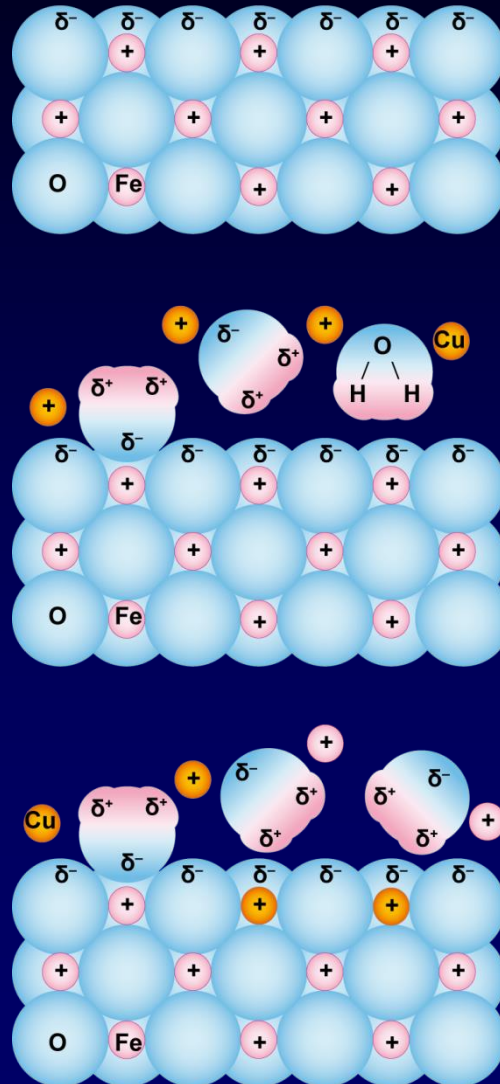
zpc – zero point of charge  
IEP – isoelectric point

# Povrchy v roztoku

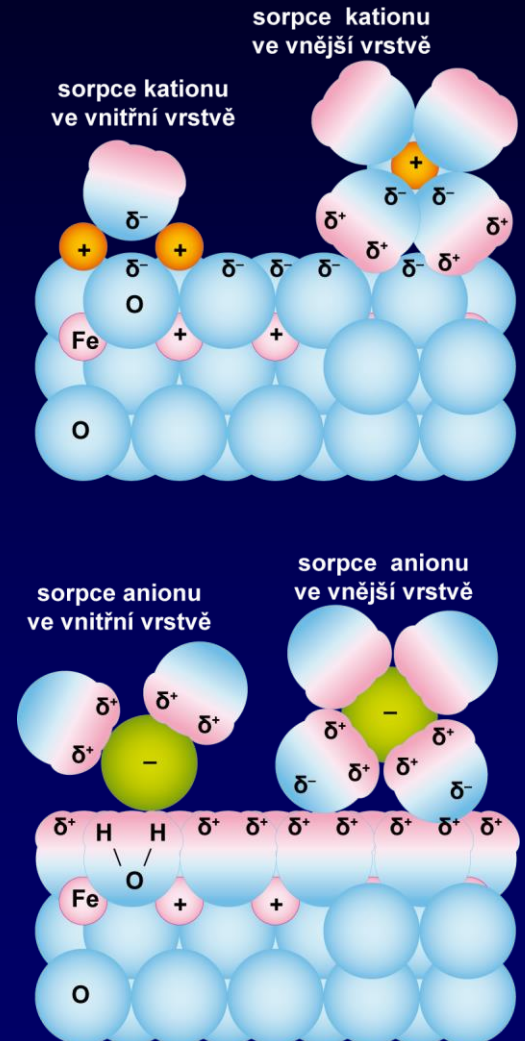
## iony v roztoku



## iontová výměna



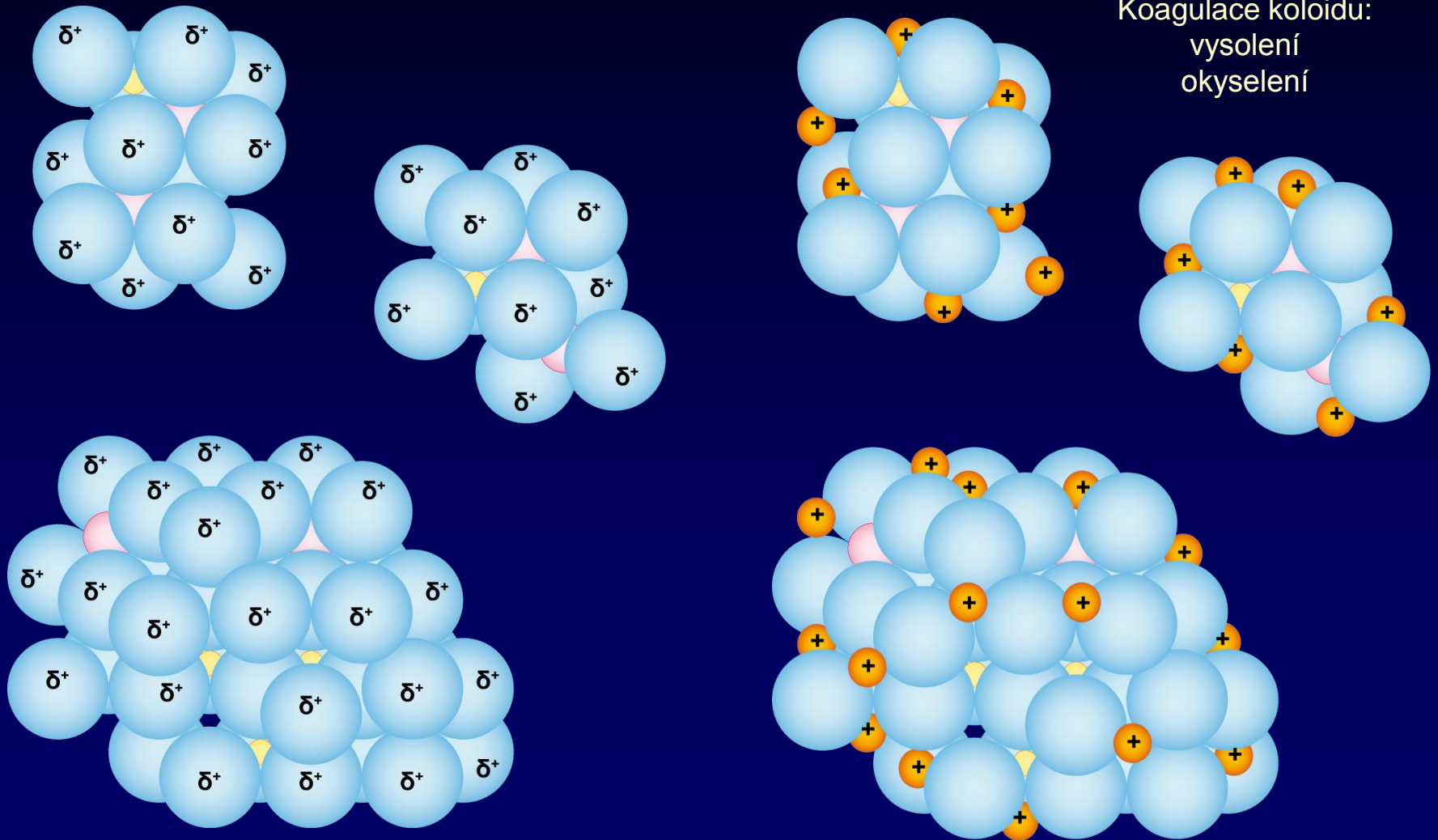
## sorpce





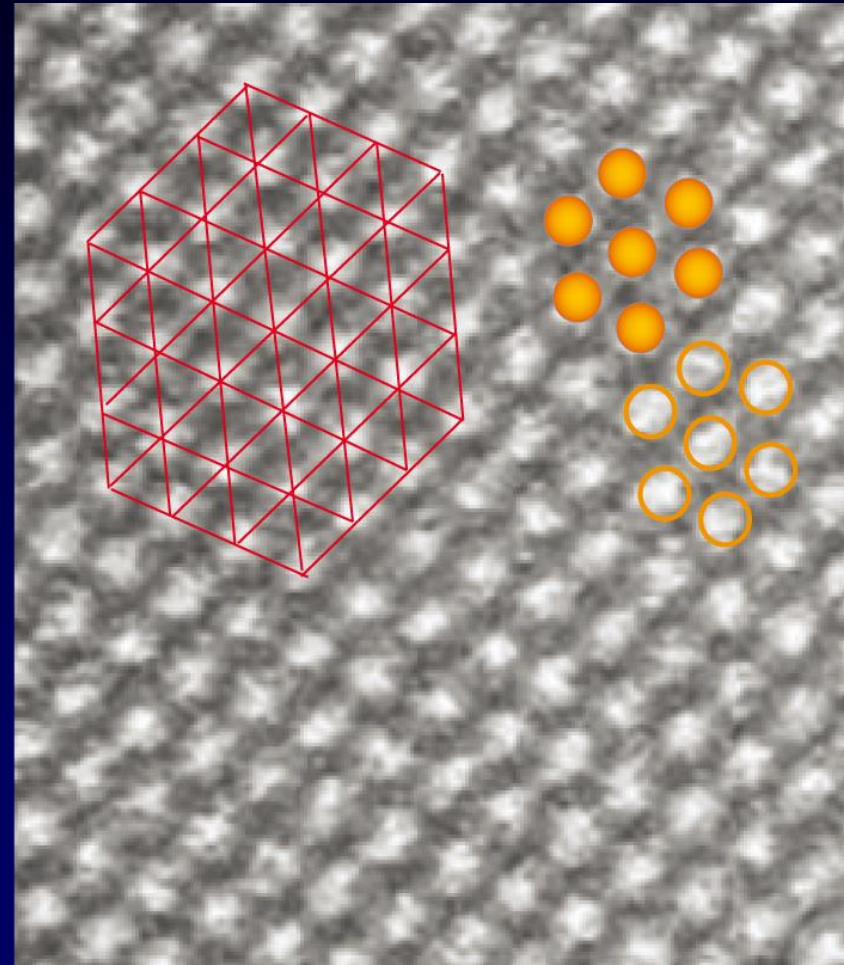
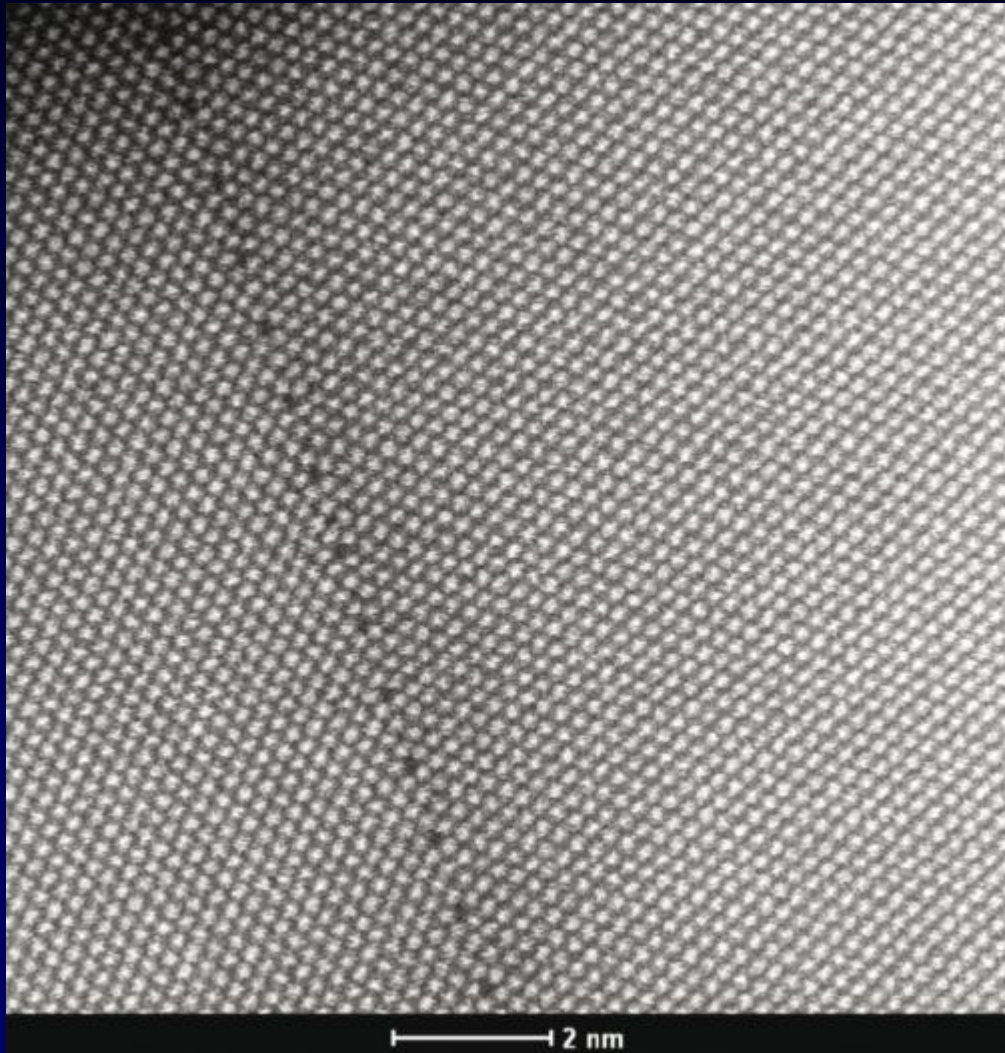
# Povrchy v roztoku

Koloidy – částice o rozměru 1–1 000 nm



# Povrchy: hustota e – STEM

O4 27

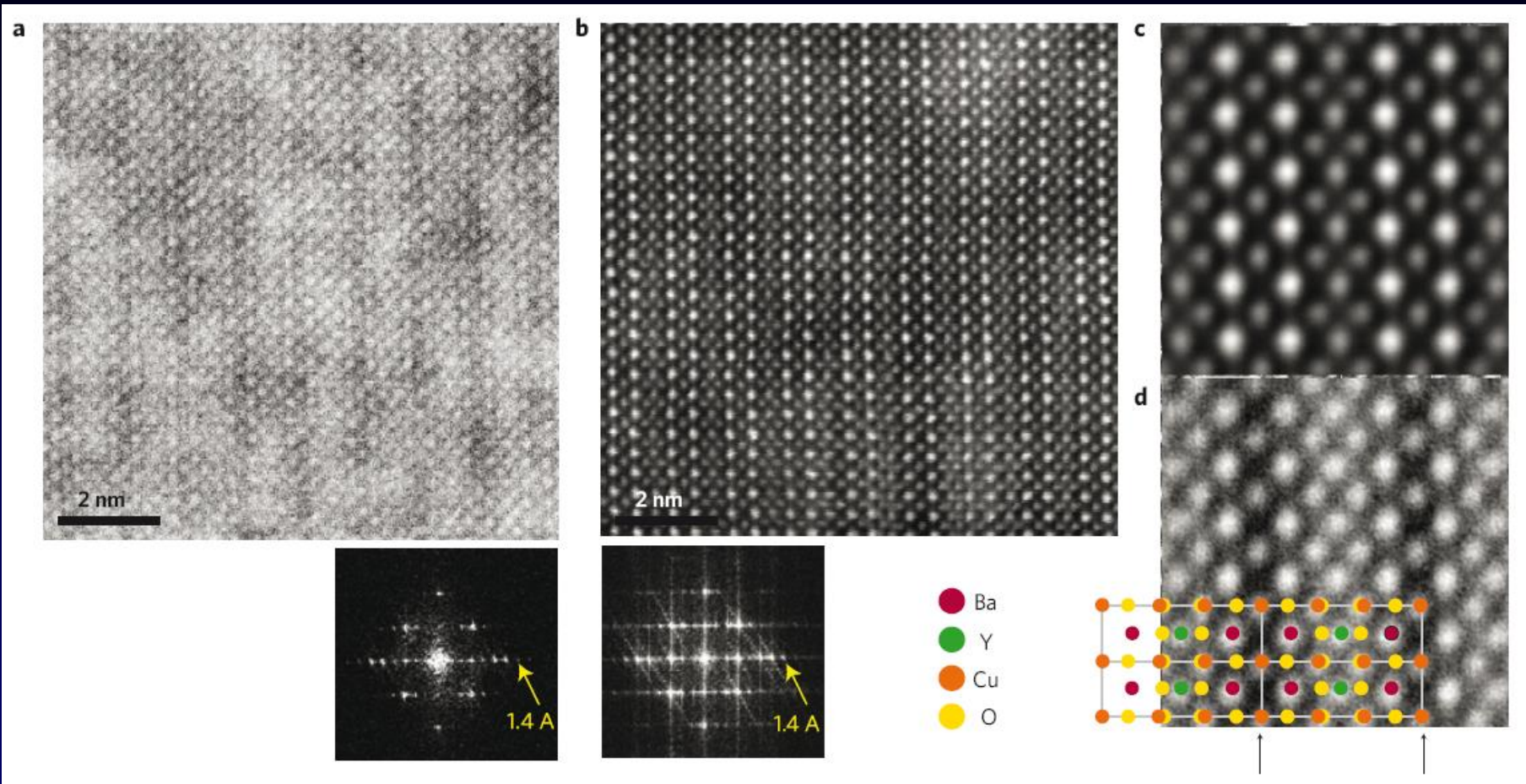


High resolution STEM image from a grain boundary in gold at the atomic level; white dots can be directly interpreted as atom columns. FEI COMPANY, 2008.



# Povrchy: hustoty e – SE/TEM

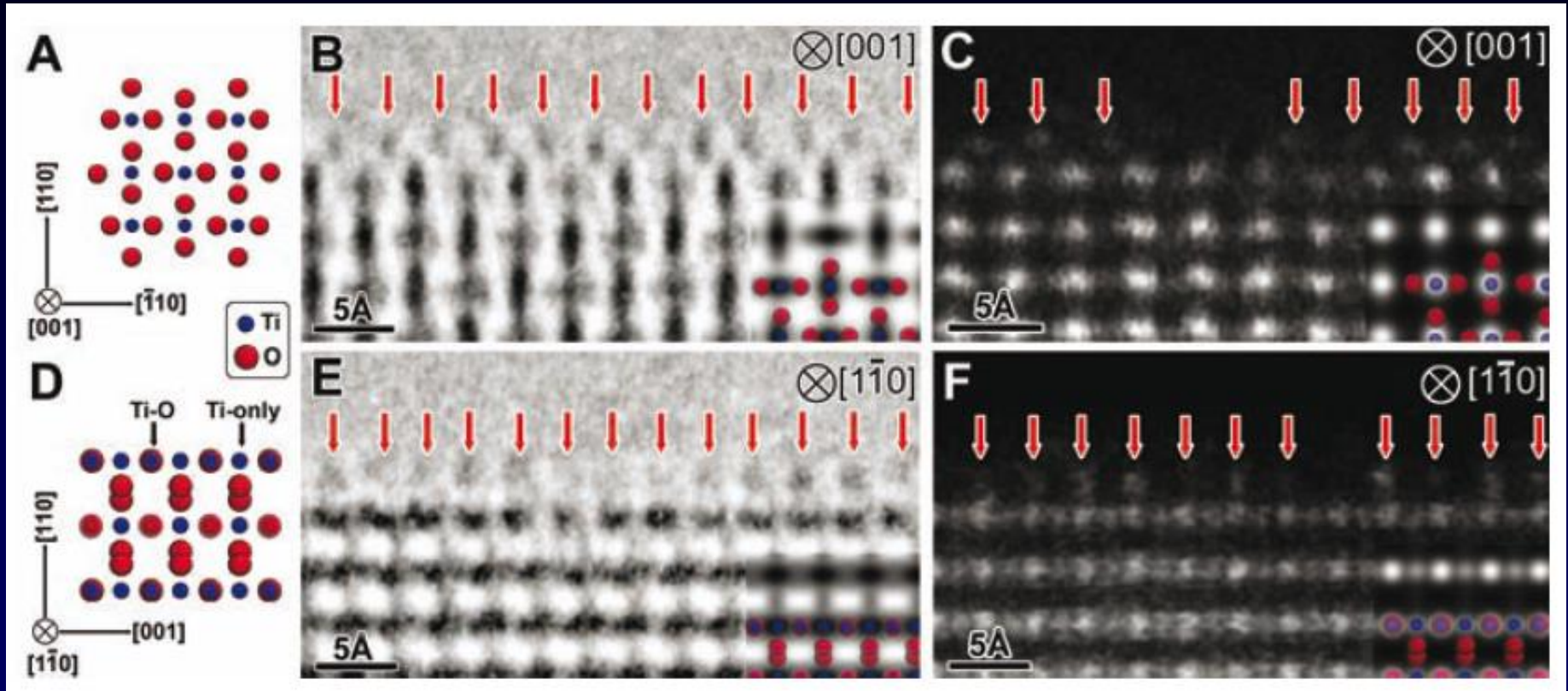
O4 25



Imaging a crystal surface with secondary electrons. a,b, Simultaneous acquisition of the SEM image using secondary electrons (a) and the ADF-STEM image using transmitted electrons (b) of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconductor (raw data) viewed along the [010] direction. Below are the corresponding fast Fourier transforms of the images. EELS measurements suggest that the area is about 52 nm thick c,d, A magnified STEM (c) and SEM (d) image of the average of 55 unit-cells. Superimposed is the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  structure model (two unit-cells in the [010] projection). Note the dark vertical lines in the SEM image (marked by arrows) that are not evident in the STEM image. These locations correspond to the  $\text{CuO}$  chain planes with no oxygen between the Cu atoms. We expected better contrast of light atoms on a cleaved surface because the sample we show here was thinned by ion milling and its surface condition was not ideal. Nature Mat. 2532, 2009.

# Povrchy: hustoty e – TEM

O4 26



Atomic-resolution cross-sectional HVEM and HAADF-STEM images of TiO<sub>2</sub> (110) surface observed from the [001] and [110] directions. (A and D) Schematic illustrations of a rutile TiO<sub>2</sub> structure viewed along the [001] (A) and [110] (D) directions. (B and E) The magnified HVEM images of the (110) surface viewed from the [001] (B) and [110] (E) directions. Comparing them with the simulated HVEM images in the insets, the dark image contrast corresponds to the position of atomic columns. These simulations were performed with a defocus value of  $-35$  nm and a film thickness of 3 nm ([001] projection) and 7 nm ([110] projection). (C and F) Atomic-resolution HAADF-STEM images of the TiO<sub>2</sub> (110) surfaces after HVEM observations viewed from the [001] (C) and [110] (F) directions. In these images, bright contrast corresponds to the position of Ti-containing atomic columns. The HAADF image simulations shown as insets were performed with a defocus value of 0 nm and the same film thicknesses as the HVEM simulations. *Science*, 322, 571 (2008).

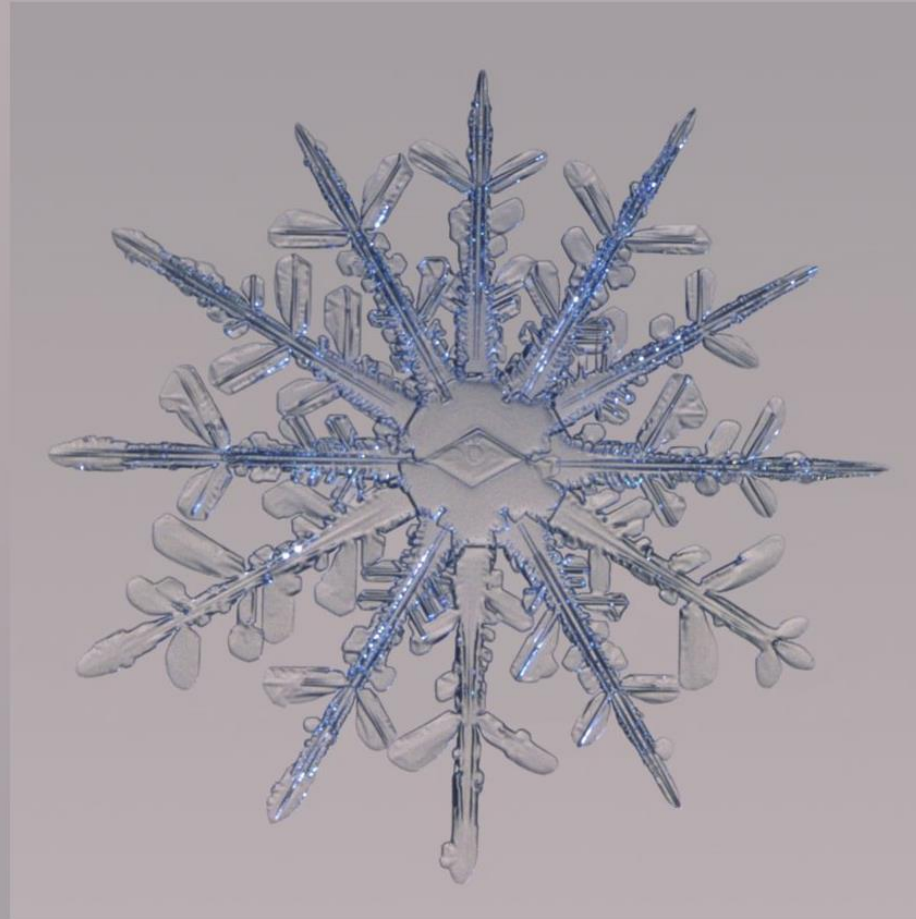


# Sněhová vločka





# Sněhová vločka



# Sněhová vločka

