

# KRYSTALOCHEMIE

- Symetrie krystalů.
- Difrakce na polykrystalech.
- Struktury odvozené z nejtěsnějšího uspořádání atomů.
- Krystalové a ligandové pole.
- Metoda těsné vazby.
- Metoda DFT.
- Termodynamické modely.

[lom.fzu.cz](http://lom.fzu.cz) (odkaz Krystalochemie)

David Sedmidubský, VŠCHT, FCHT, ÚACH (sedmidub@vscht.cz)  
Karel Knížek, Fyzikální ústav AVČR (knizek@fzu.cz, lom.fzu.cz)

# Symetrie krystalů

- Krystalová mříž, krystalové roviny, Millerovy indexy.
- Krystalografické soustavy.
- Bodová symetrie.
- Bodové grupy - krystalografická oddělení.
- Translační symetrie, Bravaisovy mřížky.
- Prostorové grupy.

- I. Kraus, Struktura a vlastnosti krystalů, Academia Praha, 1993.
- V. Valvoda, M. Polcarová, P. Lukáč, Základy strukturní analýzy, UK Praha, Karolinum 1992.
- B. Kratochvíl, L. Jenšovský, Úvod do krystalochemie, SNTL, 1987.
- J. Chojnacki, Základy chemické a fyzikální krystalografie, Academia Praha, 1979.
- R.C. Evans, An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge University Press, 1939-79.
- <http://www.xray.cz/kryst/> – Struktura látek, difrakce záření, difrakční metody.
- <http://www.xray.cz/kurs/> – Kurs krystalografie a strukturní analýzy.
- <http://www.xray.cz/krystalografie/> – Úvod do krystalografie a strukturní analýzy.

Mřížový bod: má stejné a stejně orientované okolí

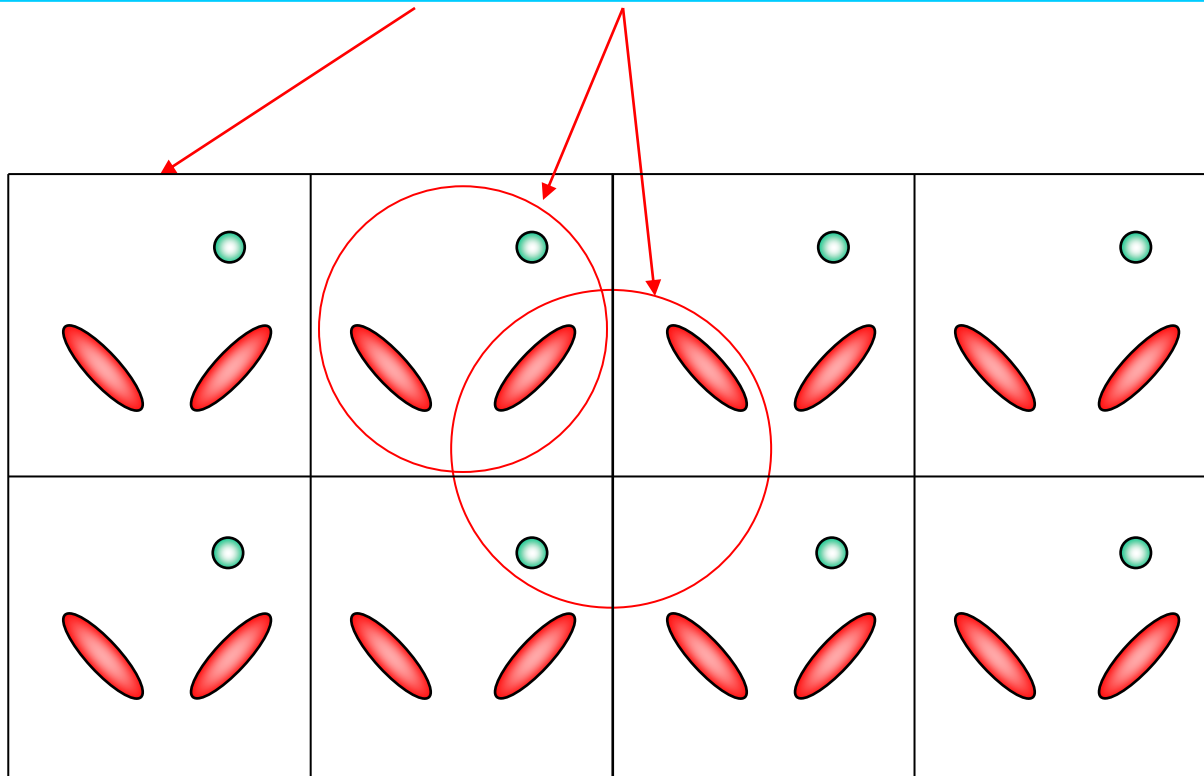
Mříž: množina mřížových bodů

Mřížové body nemusí být totožné s polohou atomu.

Struktura krystalu: prostorové uspořádání atomů, molekul

Mříž vystihuje translační periodicitu tohoto uspořádání.

mříž + základní motiv (báze) = struktura



Obsahuje-li rovnoběžnostěn vymezený základními translacemi pouze jediný mřížový bod, je tento rovnoběžnostěn nazýván **primitivní buňka**.

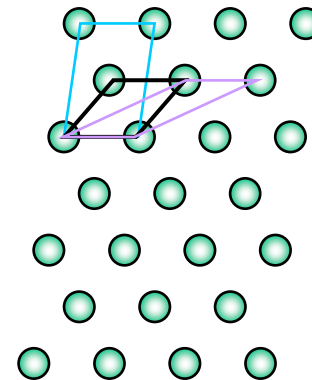
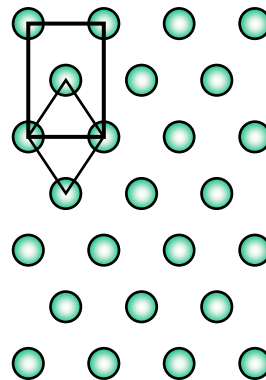
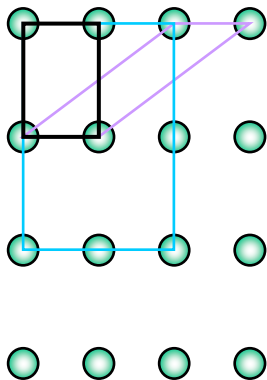
Obsahuje-li rovnoběžnostěn vymezený základními translacemi více mřížových bodů, je tento rovnoběžnostěn nazýván **centrovaná buňka**.

Všechny primitivní buňky mají stejný objem a tento objem je minimální, jaký může buňka mříže mít. Centrované buňky mají objem rovný celistvému násobku objemu primitivní buňky (podle počtu mřížových bodů připadajících na centrovanou buňku).

Zavedení centrovaných buněk je dáno požadavkem, aby symetrie základní buňky byla stejná jako symetrie celé mříže.

Výběr buňky:

1. Maximální symetrie – symetrie mřížky.
2. Minimální objem – jeden mřížový bod v případě primitivní buňky.
3. Úhly mezi stranami blízké  $90^\circ$



mřížový vektor :  $\mathbf{t} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$

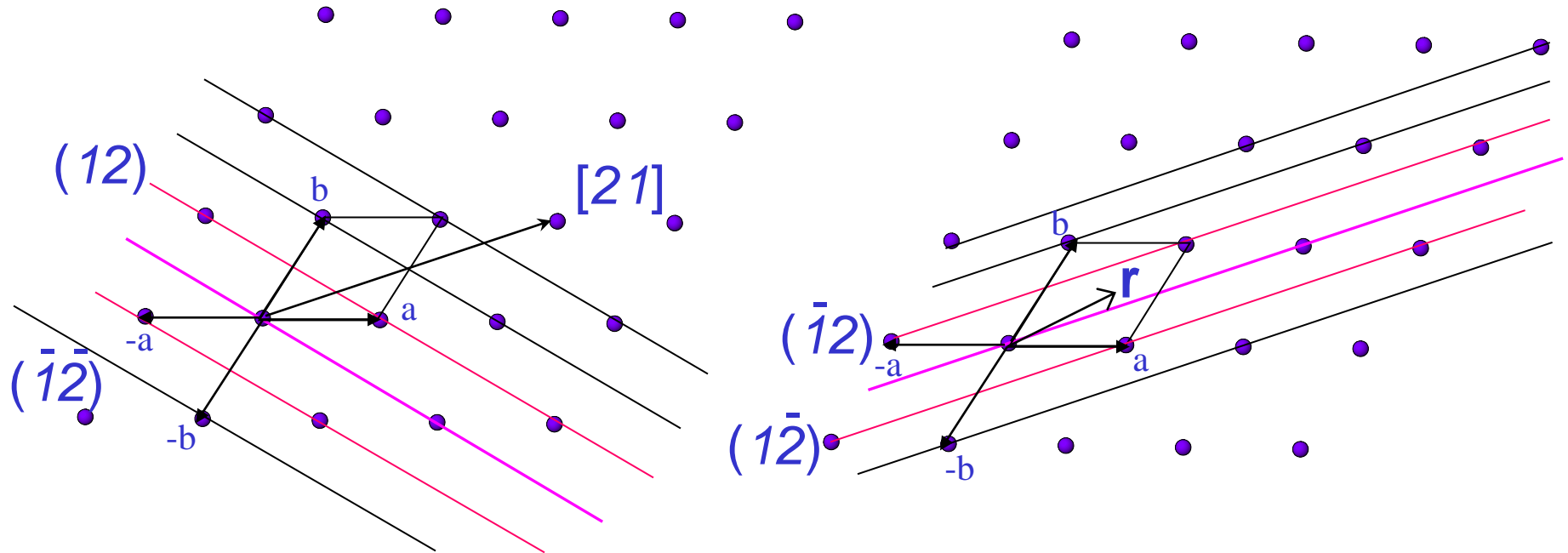
$u, v, w =$  celá čísla

polohový vektor :  $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$

$x, y, z =$  frakční souřadnice

$[uvw]$  : krystalografický směr

$(hkl)$  = množina rovnoběžných ekvidistantních rovin;  $h, k, l =$  nesoudělná celá čísla



$[uvw]$  : krystalografický směr

$\langle uvw \rangle$  : soubor ekvivalentních krystalografických směrů

$(hkl)$  : množina rovnoběžných ekvidistantních rovin

$\{hkl\}$  : soubor symetricky ekvivalentních rovin

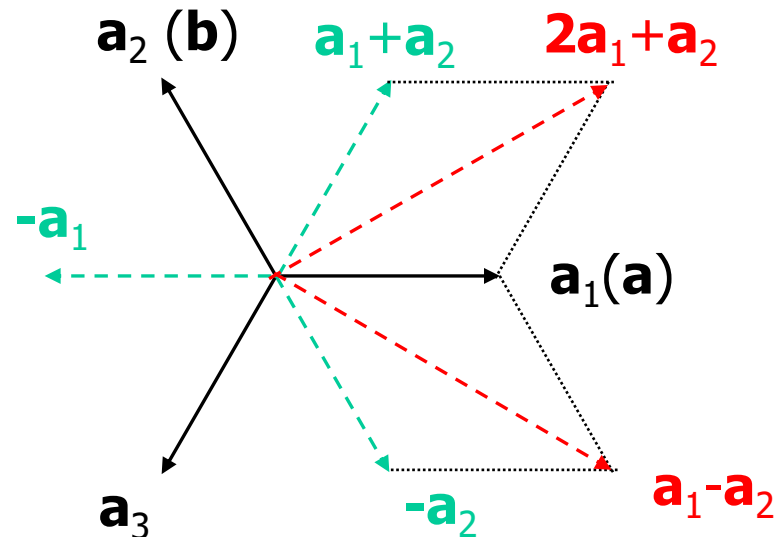
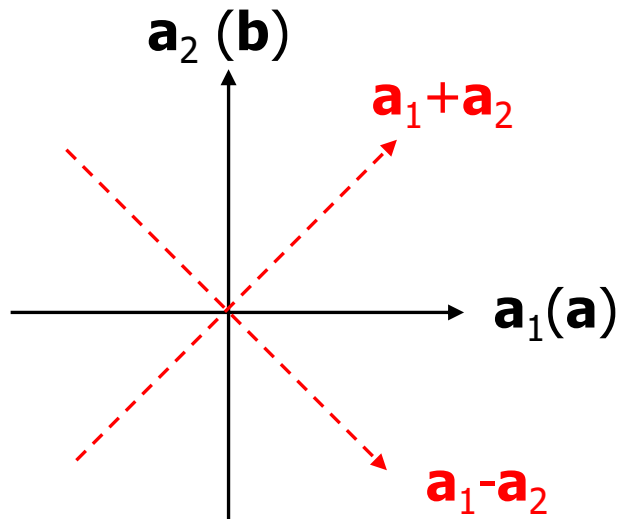
=> multiplicita reflexe (nejméně 2 protože vždy je  $d(hkl)=d(-h-k-l)$ )

např. pro tetragonální mříž:  $\{100\}=(100)(010)(-100)(0-10)$

Speciálně pro hexagonální soustavu:  $(hkil)$  kde  $i=-h-k$

$\{11-20\}=(11-20)(1-210)(-2110) (-1-120)(-12-10)(2-1-10)$  cyklická záměna hki

$\{110\} = (110) (1-20) (-210) (-1-10) (-120) (2-10)$



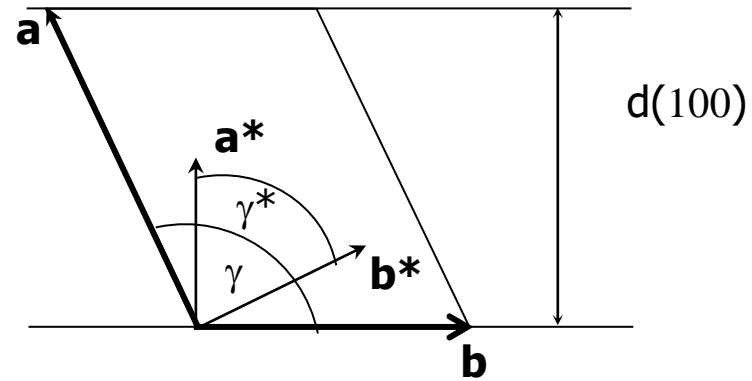
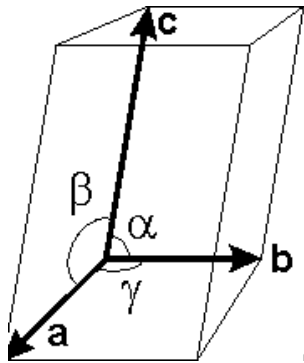
**Přímá buňka**

mřížkové vektory : **a, b, c** mřížkové parametry : a, b, c (Å), α, β, γ (°)

objem buňky :  $V = \mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$

$$V = abc (1 + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma)^{1/2}$$

$$V = \vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}] = abc \begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}^{1/2}$$



Difrakce je obrazem **reciproké mříže**:

$$\mathbf{a}^* = \mathbf{b} \times \mathbf{c} / V \text{ (průmět } 1/\mathbf{a} \text{ do směru kolmého na rovinu } \mathbf{bc})$$

$$\mathbf{d}(100) = V / \mathbf{b} \times \mathbf{c} \text{ (průmět } \mathbf{a} \text{ do směru kolmého na rovinu } \mathbf{bc})$$

$$\mathbf{a}^* = 1/\mathbf{d}(100), \mathbf{b}^* = 1/\mathbf{d}(010), \mathbf{c}^* = 1/\mathbf{d}(001),$$

$$1/\mathbf{d}(hkl) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

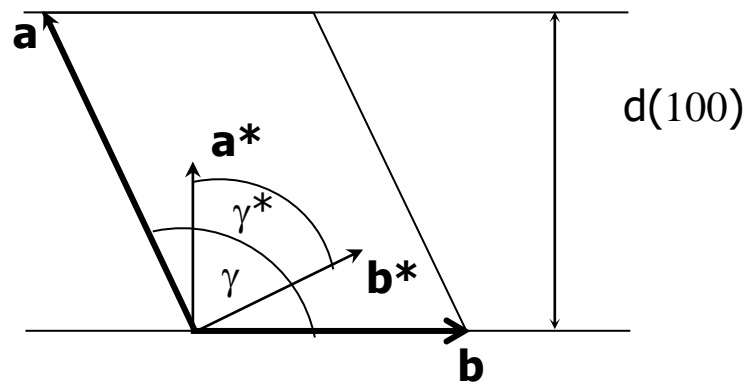
$$\mathbf{a}^* = bc \sin\alpha / V ; \cos\alpha^* = (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) / (\sin\beta \sin\gamma)$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1, \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0, \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = 0$$

$$\begin{matrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{matrix}$$

$$\det(A) = A_{11}(A_{22}A_{33} - A_{23}A_{32}) - A_{12}(A_{21}A_{33} - A_{23}A_{31}) + A_{13}(A_{21}A_{32} - A_{22}A_{31})$$





$$V = \vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}] = abc \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}^{1/2}$$

$$Q(hkl) = 1/d^2(hkl) = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)^2 = (h\mathbf{a}^*)^2 + (k\mathbf{b}^*)^2 + (l\mathbf{c}^*)^2 + 2kl\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* + 2hl\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}^* + 2hk\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* =$$

$$= Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk$$

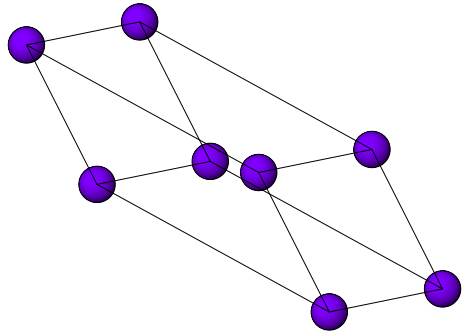
$$A = (a^*)^2, B = (b^*)^2, C = (c^*)^2, D = 2b^*c^*\cos\alpha^*, E = 2c^*a^*\cos\beta^*, F = 2a^*b^*\cos\gamma^*$$

pro monoklinní soustavu ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ) :  $V = abc \sin\gamma$

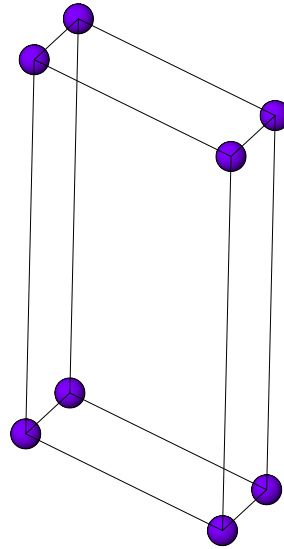
$$A = 1/(a^2 \sin^2 \gamma), B = 1/(b^2 \sin^2 \gamma), C = 1/c^2, D = E = 0, F = -2\cos\gamma/(ab \sin\gamma)$$

$$d(hkl) = \sqrt{\frac{1}{(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)^2}} =$$

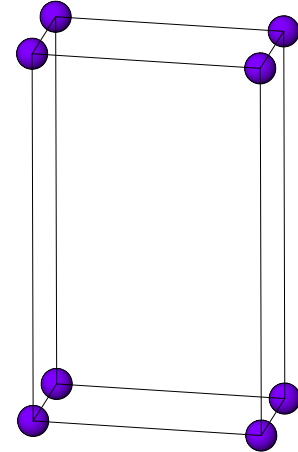
$$= \sqrt{\frac{\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} h/a & \cos\gamma & \cos\beta \\ k/b & 1 & \cos\alpha \\ l/c & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos\beta \\ \cos\gamma & k/b & \cos\alpha \\ \cos\beta & l/c & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & h/a \\ \cos\gamma & 1 & k/b \\ \cos\beta & \cos\alpha & l/c \end{vmatrix}}}$$



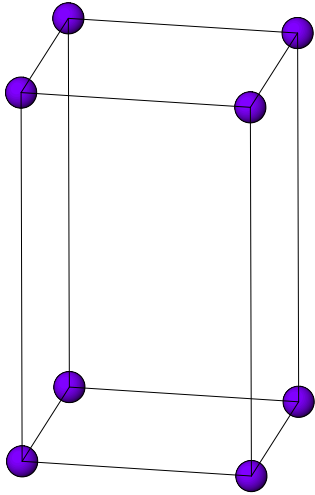
triklinická  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



monoklinická  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma \neq 90^\circ$



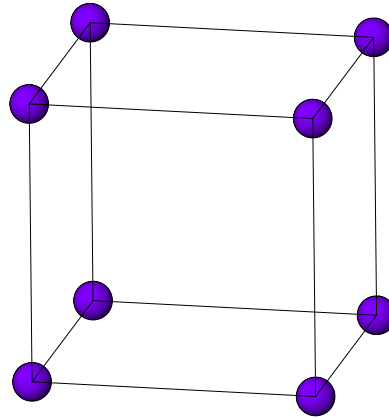
ortorombická  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



tetragonální

$$a = b \neq c$$

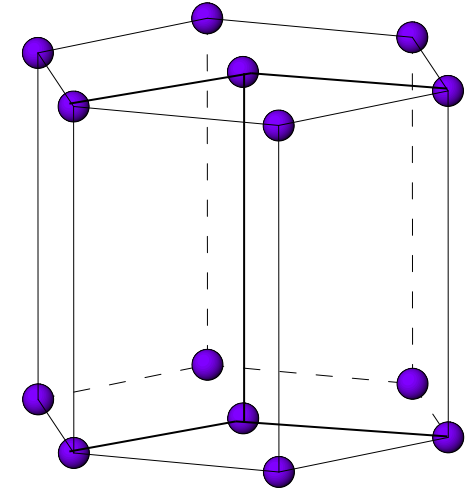
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



kubická

$$a = b = c$$

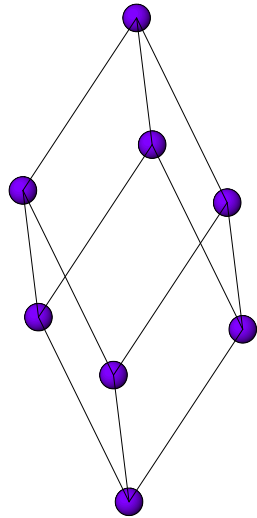
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



hexagonální + trigonální

$$a = b \neq c$$

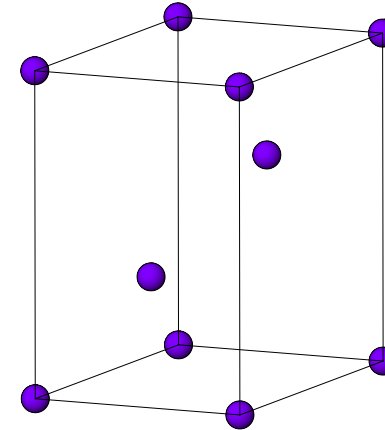
$$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$$



trigonální  
(romboedrická)

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



hexagonální

$$\mathbf{a}_h = \mathbf{a}_r - \mathbf{b}_r \quad \mathbf{b}_h = \mathbf{b}_r - \mathbf{c}_r \quad \mathbf{c}_h = \mathbf{a}_r + \mathbf{b}_r + \mathbf{c}_r$$

$$a_h = 2a_r \sin(\alpha/2)$$

$$c_h = a_r \sqrt{9 - 12 \sin^2(\alpha/2)}$$

$$Q(hkl) = 1/d^2(hkl) = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk$$

	A	B	C	D	E	F	V
triclinic	$\frac{b^2c^2 \sin^2 \alpha}{V^2}$	$\frac{a^2c^2 \sin^2 \beta}{V^2}$	$\frac{a^2b^2 \sin^2 \gamma}{V^2}$	$\frac{2a^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{V^2}$	$\frac{2ab^2c(\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)}{V^2}$	$\frac{2abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{V^2}$	
	$(a^*)^2$	$(b^*)^2$	$(c^*)^2$	$2\cos\alpha^* b^*c^*$	$2\cos\beta^* c^*a^*$	$2\cos\gamma^* a^*b^*$	
	$h^2$	$k^2$	$l^2$	$kl$	$hl$	$hk$	
cubic	$1/a^2$	A	A	0	0	0	$a^3$
tetragonal	$1/a^2$	A	$1/c^2$	0	0	0	$a^2c$
orthorhombic	$1/a^2$	$1/b^2$	$1/c^2$	0	0	0	abc
hexagonal	$4/(3a^2)$	A	$1/c^2$	0	0	A	$a^2c \sqrt{3/4}$
monoclinic	$1/(a^2 \sin^2 \beta)$	$1/b^2$	$1/(c^2 \sin^2 \beta)$	0	$-2\cos\beta/(ac \sin^2 \beta)$	0	abc sin $\beta$

$$V = abc (1 + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma)^{1/2}$$

triklinická

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

$$A \neq B \neq C \neq D \neq E \neq F$$

monoklinická

$$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

$$A \neq B \neq C \neq E, D = F = 0$$

ortorombická

$$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$A \neq B \neq C, D = E = F = 0$$

tetragonální

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$A = B \neq C, D = E = F = 0$$

kubická

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$A = B = C, D = E = F = 0$$

hexagonální

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

$$A = B = F \neq C, D = E = 0$$

$$Q(hkl) = 1/d^2(hkl) = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk$$

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>V</b>
<i>hkl</i>	$h^2$	$k^2$	$l^2$	$kl$	$hl$	$hk$	
reciproké parametry	$(a^*)^2$	$(b^*)^2$	$(c^*)^2$	$2b^*c^* \cos \alpha^*$	$2c^*a^* \cos \beta^*$	$2a^*b^* \cos \gamma^*$	
triklinická	$\frac{b^2c^2 \sin^2 \alpha}{V^2}$	$\frac{c^2a^2 \sin^2 \beta}{V^2}$	$\frac{a^2b^2 \sin^2 \gamma}{V^2}$	$\frac{2a^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{V^2}$	$\frac{2b^2ca(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{V^2}$	$\frac{2c^2ab(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{V^2}$	
monoklinická ( $\beta$ )	$\frac{1}{a^2 \sin^2 \beta}$	$\frac{1}{b^2}$	$\frac{1}{c^2 \sin^2 \beta}$	0	$-\frac{2b \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$	0	$abc \sin \beta$
monoklinická ( $\gamma$ )	$\frac{1}{a^2 \sin^2 \gamma}$	$\frac{1}{b^2 \sin^2 \gamma}$	$\frac{1}{c^2}$	0	0	$-\frac{2c \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma}$	$abc \sin \gamma$
hexagonální	$\frac{4}{3a^2}$	$\frac{4}{3a^2}$	$\frac{1}{c^2}$	0	0	$\frac{4}{3a^2}$	$a^2c\sqrt{3/4}$
ortorombická	$1/a^2$	$1/b^2$	$1/c^2$	0	0	0	$abc$
tetragonální	$1/a^2$	$1/a^2$	$1/c^2$	0	0	0	$a^2c$
kubická	$1/a^2$	$1/a^2$	$1/a^2$	0	0	0	$a^3$

$$\text{orthorombická: } Q(hkl) = \frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{tetragonální: } Q(hkl) = \frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{hexagonální: } Q(hkl) = \frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{kubická: } Q(hkl) = \frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\text{monoklinická}(\beta): Q(hkl) = \frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - hl \frac{2 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

$$\text{monoklinická}(\gamma): Q(hkl) = \frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2} - hk \frac{2 \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma}$$

Povolené rotační osy v nekonečném krystalu:

1

2



3



4



6



Ostatní rotační osy  
(**5,7,9,...**): nelze jedním  
tvarem zcela zaplnit  
celou plochu



Povolené rotační osy v periodickém krystalu:

1

2



3



4



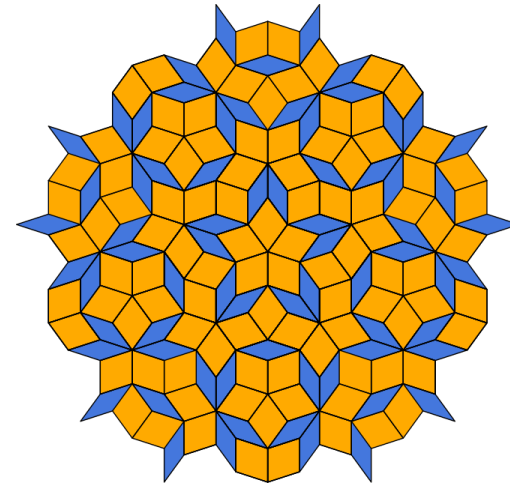
6



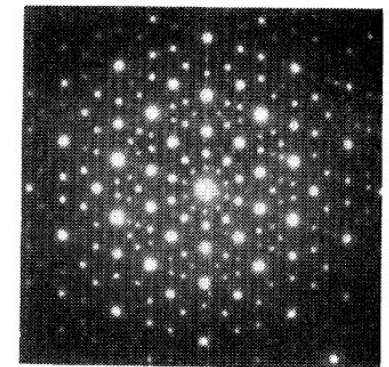
Ostatní rotační osy (**5,7,9,...**) nemohou být v periodickém krystalu, protože nelze jedním tvarem dané symetrie zcela zaplnit celou plochu.

Výjimka:

např. **5,10**: lze to provést pomocí dvou různých kosočtverců:

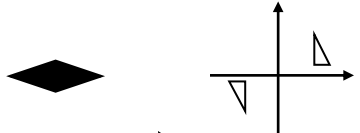
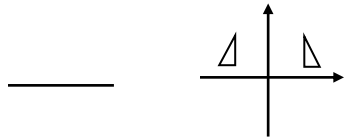
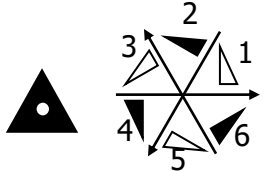
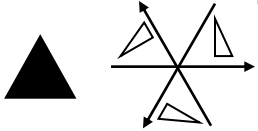
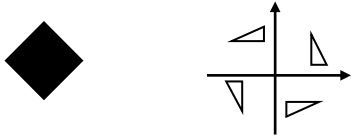

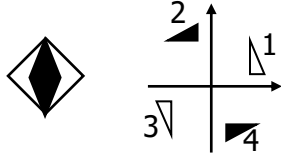
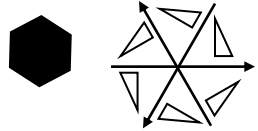
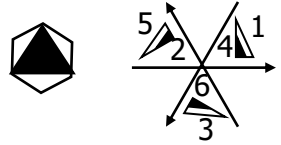


reálné materiály -  
tzv. kvazikrystaly  
Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984)



operace	prvek	IS	Schönflies
rotace	osa	1,2,3,4,6	$C_1, C_2, C_3, C_4, C_6$
inverze	střed	$\bar{1}$	$i$
zrcadlení	rovina	$m (\bar{2})$	$s$
rotační inverze	osa	$\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$	$S_3, S_4, S_6$

Základní operace:  $E(1), 2, 3, 4, 6, i(\bar{1}), m(\bar{2}), \bar{4}$

<b>2</b>		<b>m</b>		<b><math>\bar{3} = 3 \times \bar{1}</math></b>	
<b>3</b>					
<b>4</b>		<b><math>\bar{1}</math></b>		<b><math>\bar{4}</math></b>	
<b>6</b>				<b><math>\bar{6} = 3 \times \bar{2}</math></b>	

Osové kombinace jsou vždy složeny ze tří protínajících se os, neboť třetí osa vzniká automaticky při kombinaci dvou os.

Eulerova konstrukce: 
$$\cos(A, B) = \frac{\cos(\gamma/2) + \cos(\alpha/2)\cos(\beta/2)}{\sin(\alpha/2)\sin(\beta/2)}$$

$$\frac{\cos(\gamma/2) + \cos(\alpha/2)\cos(\beta/2)}{\sin(\alpha/2)\sin(\beta/2)}$$

$$\frac{\cos(\alpha/2) + \cos(\beta/2)\cos(\gamma/2)}{\sin(\beta/2)\sin(\gamma/2)}$$

$$\frac{\cos(\beta/2) + \cos(\gamma/2)\cos(\alpha/2)}{\sin(\gamma/2)\sin(\alpha/2)}$$

úhel(A,B)~(2,3)=35.26°

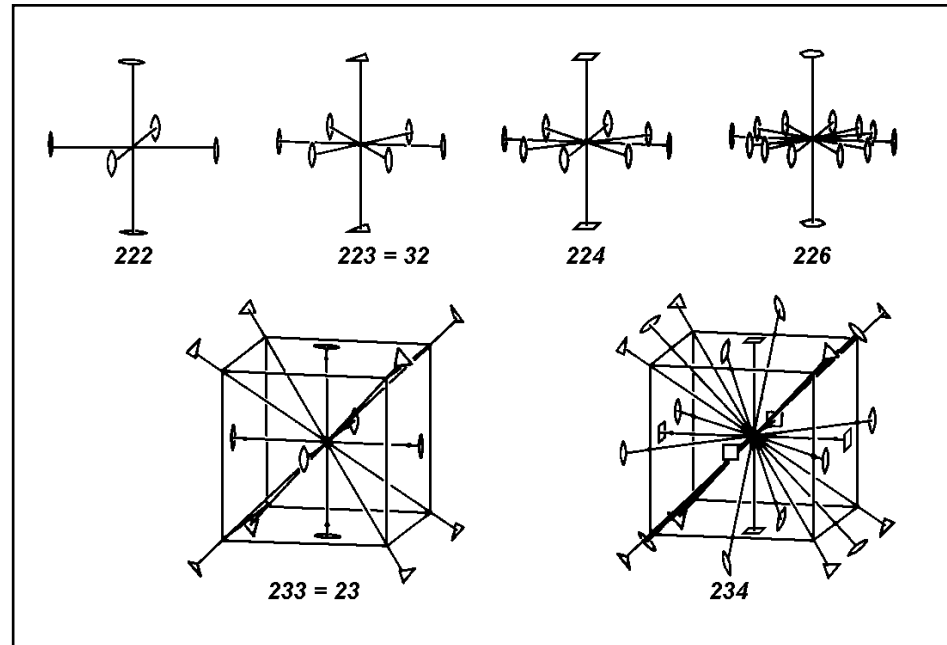
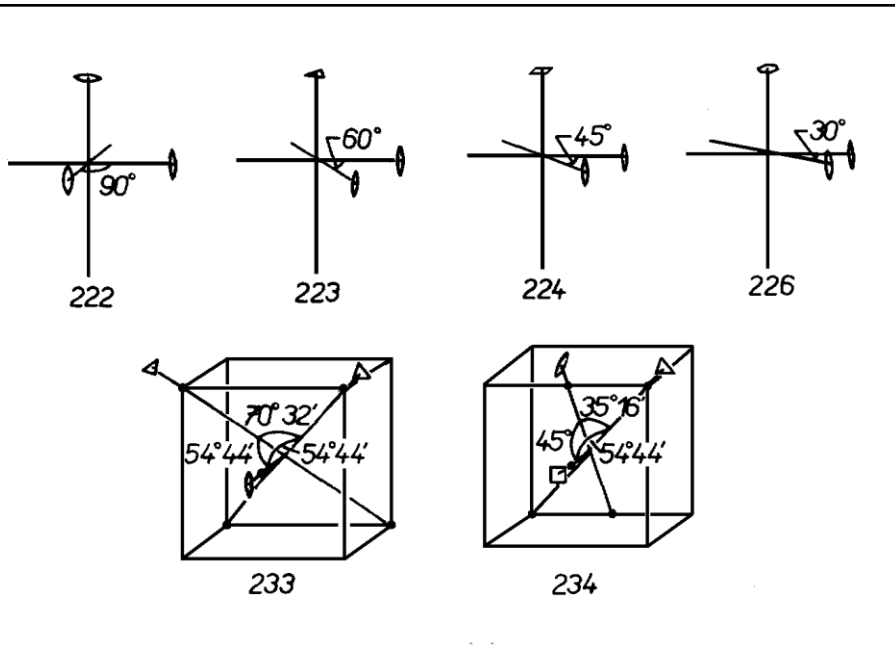
úhel(B,C)~(3,4)=54.74°

úhel(C,A)~(4,2)=45°

A=2, tj.  $\alpha=180^\circ$

B=3, tj.  $\beta=120^\circ$

C=4, tj.  $\gamma=90^\circ$



**transformace:**

$$\begin{bmatrix} u'_1 \\ u'_2 \\ u'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix}$$

**musí být : lineární, izometrická**

**podmínka izometričnosti:  $a_{ij}$  musí být ortogonální**

$$\sum_{k=1}^3 a_{ik} a_{kj} = \delta_{ij}$$

$$\Rightarrow \left[ \text{Det}(a_{ij}) \right]^2 = 1 \quad (a_{ij})^{-1} = (a_{ij})^T$$

$$\begin{array}{l} \longrightarrow \text{Det}(a_{ij}) = 1 \end{array}$$

**rotace**

$$\begin{array}{l} \longrightarrow \text{Det}(a_{ij}) = -1 \end{array}$$

**inverze, reflexe nebo součin  
inverze a rotace**

**identita**  $C_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

**inverze**  $C_i = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

**reflexe**

$$P_{(100)} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P_{(010)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$P_{(001)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

## rotace

$$C_{z,\varphi} = \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_{y,\varphi} = \begin{bmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{bmatrix} \quad C_{x,\varphi} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix}$$

$$C_{z,2} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_{z,4} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_{z,6} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_3 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^2 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^3 = C_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

## rotace

$$C_{z,\varphi} = \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_{y,\varphi} = \begin{bmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{bmatrix} \quad C_{x,\varphi} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \begin{matrix} C_z \\ C_y \\ C_x \end{matrix}$$

$$x' = x \cos \varphi - y \sin \varphi$$

$$y' = x \sin \varphi + y \cos \varphi$$

$$z' = z$$

$$x' = x \cos \varphi + z \sin \varphi$$

$$y' = y$$

$$z' = -x \sin \varphi + z \cos \varphi$$

$$x' = x$$

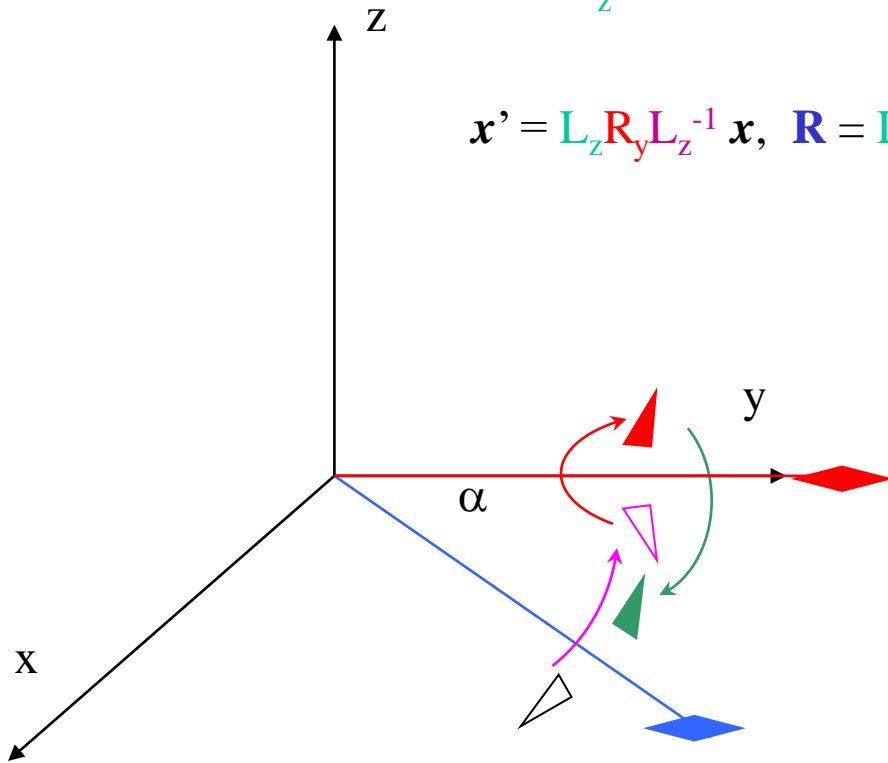
$$y' = y \cos \varphi - z \sin \varphi$$

$$z' = y \sin \varphi + z \cos \varphi$$

## rotace okolo obecné osy

1.  $L_z^{-1}$  – otočení okolo  $z$  o úhel  $\alpha$  do osy  $y$   
(otočení souřadného systému okolo  $z$ , aby osa  $y$  splynula s rotační osou)
1.  $R_y$  – dvojitá osa symetrie v ose  $y$
2.  $L_z$  – otočení okolo  $z$  zpět do původního směru

$$\mathbf{x}' = L_z R_y L_z^{-1} \mathbf{x}, \quad \mathbf{R} = L_z R_y L_z^{-1}$$





$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Det $\chi$	-3	-2	-1	0	1	2	3
1	-	-	2	3	4	6	1
-1	$\bar{1}$	$\bar{6}$	$\bar{4}$	$\bar{3}$	m	-	-

1.  $\det(A) = 1$  , tj. **rotační osa** (-1 = inverzní osa)

$$\det(A) = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{13}a_{21}a_{32} + a_{12}a_{23}a_{31} - a_{13}a_{22}a_{31} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33}$$

2. Četnost osy:

$$\text{Stopa matice } \chi = a_{11} + a_{22} + a_{33} = 1 + 2\cos\varphi$$

$$\chi(A) = 0, \cos\varphi = -1/2, \varphi = 120^\circ, \text{ tj. } \text{trojčetná rotační osa } 3$$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

### 3. Směr osy:

Uvažujeme vektor  $\mathbf{v}$ , který leží na hledané ose mimo počátek. Působením rotační osy se jeho poloha nezmění, tj.:

$$\begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} v_1 = a_{11}v_1 + a_{12}v_2 + a_{13}v_3 \\ v_2 = a_{21}v_1 + a_{22}v_2 + a_{23}v_3 \\ v_3 = a_{31}v_1 + a_{32}v_2 + a_{33}v_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} 0 = (a_{11} - 1)v_1 + a_{12}v_2 + a_{13}v_3 \\ 0 = a_{21}v_1 + (a_{22} - 1)v_2 + a_{23}v_3 \\ 0 = a_{31}v_1 + a_{32}v_2 + (a_{33} - 1)v_3 \end{array}$$

$$M(A) = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \text{je-li } \det(A) = -1, \text{ tak matici } M \text{ počítat z } -A \quad M = \begin{bmatrix} a_{11} - 1 & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} - 1 & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - 1 \end{bmatrix}; \quad \text{Det}(M) = 0$$

Jde pak vlastně o hledání vlastních vektorů  $\mathbf{c}$  matice  $M$ .

$$v_1 : v_2 : v_3 = c_1 : c_2 : c_3 = M_{31} : M_{32} : M_{33} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} = 1 : 1 : 1$$

pro  $k=1,2,3$   $c_i = (-1)^{i+k} M_{ik}$   $M_{ik}$  = minor matice  $M$  (determinant matice  $M(A)$  bez  $i$ .řádku a  $k$ .sloupce)

tj. **směr podél úhlopříčky 111**

(příklad výpočtu pro  $i=3$ )

## Krystalografické soustavy

elementární buňka – maximum symetrie = holoedrie

Soustava	Minimum vnější souměrnosti
Triklinická	1 nebo $\bar{1}$
Monoklinická	2 nebo $\bar{2}$
Ortorombická	$2 \perp 2$ nebo $\bar{2} \perp \bar{2}$
Trigonální	3 nebo $\bar{3}$
Tetragonální	4 nebo $\bar{4}$
Hexagonální	6 nebo $\bar{6}$
Kubická	3 (4x) (podél tělesových úhlopříček)

mm2:

$$m_x \times m_y = 2_z$$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Množina prvků  $a, b, c, \dots$ , mezi nimiž je definována grupová operace ( $\times$ ), a pro které platí

1.  $a \times b$  je rovněž prvkem grupy ( $m_x \times m_y = 2_z$ )
2. existuje jednotkový prvek  $e$ , pro který platí  $a \times e = e \times a = a$  ( $m_x \times 1 = m_x$ )
3. ke každému prvku  $a$  existuje inverzní  $a^{-1}$ , pro který platí  $a \times a^{-1} = e$   
( $m_x \times m_x = 1$ )
4. Platí asociativní zákon  $a \times (b \times c) = (a \times b) \times c$

řád grupy = počet prvků

podgrupa; index podgrupy = řád grupy / řád podgrupy

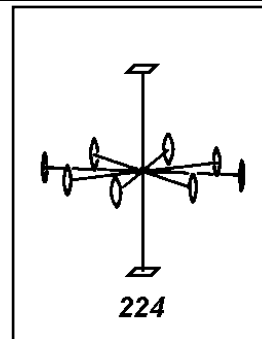
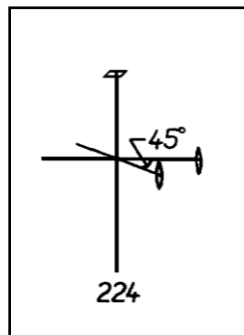
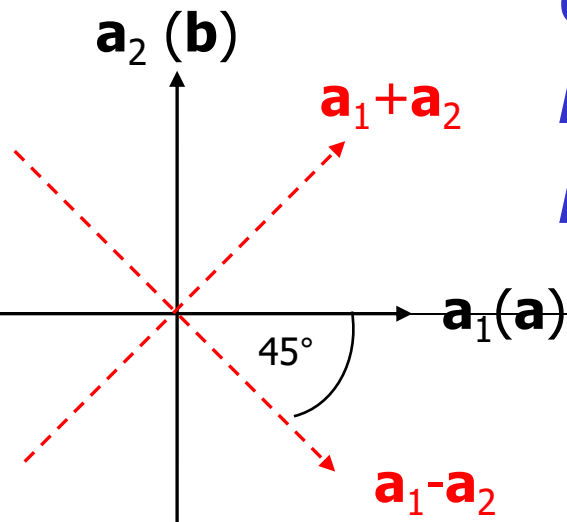
Prvky krystalografických grup jsou operace symetrie, grupovou operací je postupné provedení operací symetrie.

Mezinárodní Hermann-Mauguinův symbol

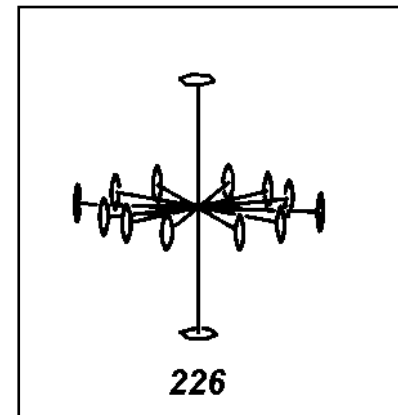
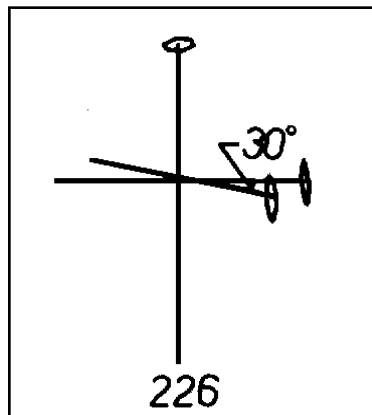
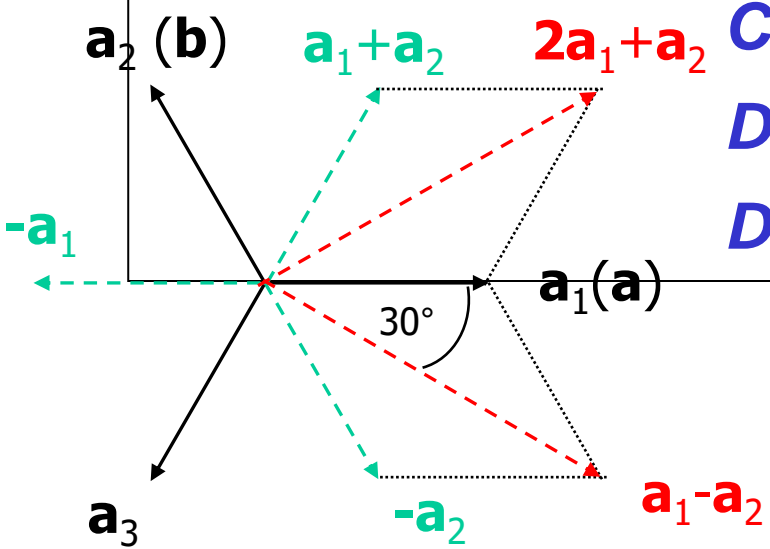
## prvky souměrnosti ve význačných směrech

Soustava význačné směry	Schönfliesův symbol	Mezinárodní symbol	
		úplný	zkrácený
Triklinická	$C_1$	1	1
	$C_i$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
Monoklinická <b>b</b>	$C_2$	2	2
	$C_s$	$m$	$m$
	$C_{2h}$	$2/m$	<u><math>2/m</math></u>
Ortorombická <b>a b c</b>	$D_2$	222	222
	$C_{2v}$	$mm2$	$mm2$
	$D_{2h}$	$2/m\ 2/m\ 2/m$	<u><math>mmm</math></u>

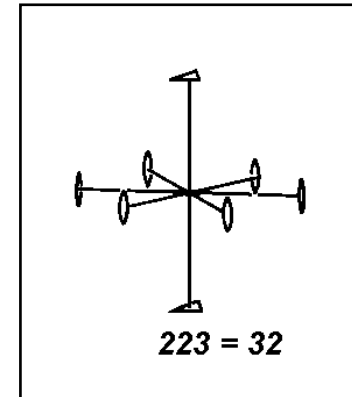
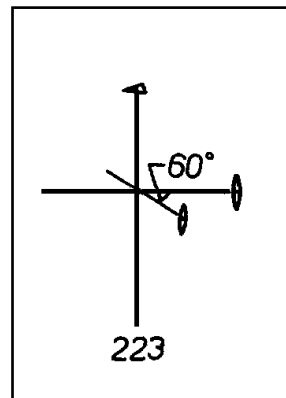
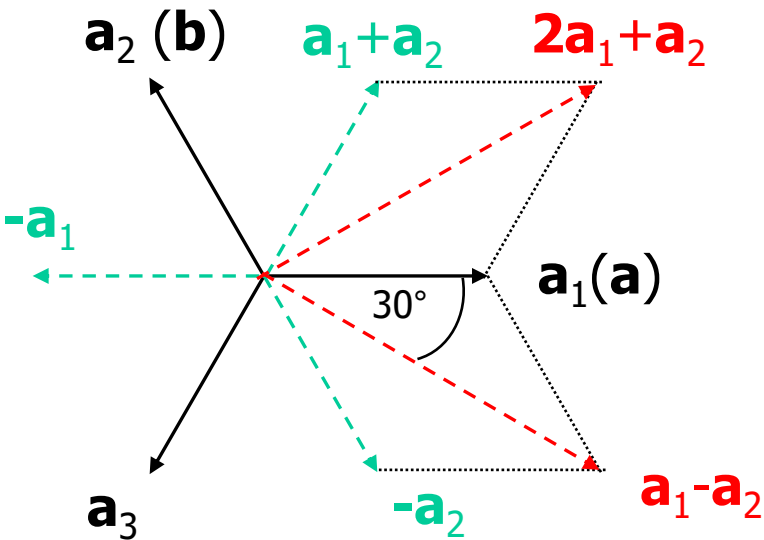
Soustava význačné směry	Schönfliesův symbol	Mezinárodní symbol	
		úplný	zkrácený
<b>Tetragonální</b> <b>c a a-b</b>	$C_4$	4	4
	$S_4$	$\bar{4}$	$\bar{4}$
	$C_{4h}$	4/m	4/m
	$D_4$	422	422
	$C_{4v}$	4mm	4mm
	$D_{2d}$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$
	$D_{4h}$	4/m $\bar{2}$ /m 2/m	<u>4/mmm</u>



Soustava význačné směry	Schönfliesův symbol	Mezinárodní symbol	
		úplný	zkrácený
<b>Hexagonální</b> <b>c a a-b</b>	$C_6$	6	6
	$C_{3h}$	$\bar{6}$	$\bar{6}$
	$C_{6h}$	6/m	6/m
	$D_6$	622	622
	$C_{6v}$	6mm	6mm
	$D_{3h}$	$\bar{6}2m$	$\bar{6}2m$
	$D_{6h}$	6/m $\bar{2}/m$ 2/m	<u>6/mmm</u>



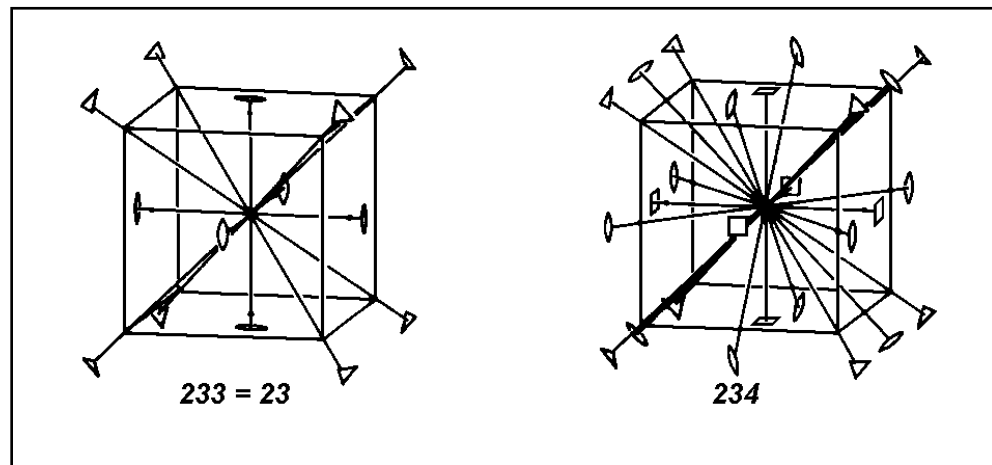
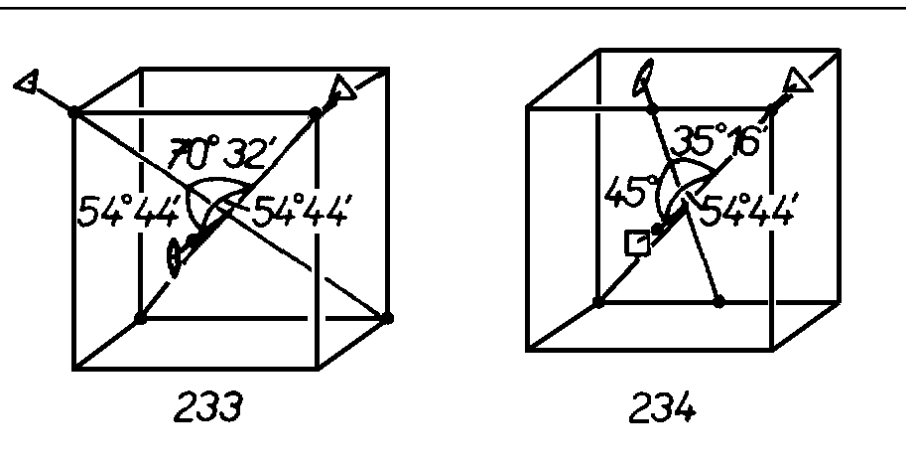
Soustava význačné směry	Schönfliesův symbol	Mezinárodní symbol	
		úplný	zkrácený
<b>Trigonální</b> <b>c a a-b</b>	$C_3$	3	3
	$C_{3i}$	$\bar{3}$	$\bar{3}$
	$D_3$	321,312	321,312
	$C_{3v}$	3m1,31m	3m1,31m
	$D_{3d}$	$3\bar{2}/m1,3\bar{1}2/m,$	$3\bar{2}/m1,3\bar{1}2/m$



Nemůže být současně osa rotace 2 podél  $a$  a  $a-b$  (o  $30^\circ$  od  $a$ ), pokud je 2 podél  $a$ , podél  $a-b$  je jen identita 1 (např. 321), pokud je 2 podél  $a-b$ , podél  $a$  je jen identita 1 (např. 312).

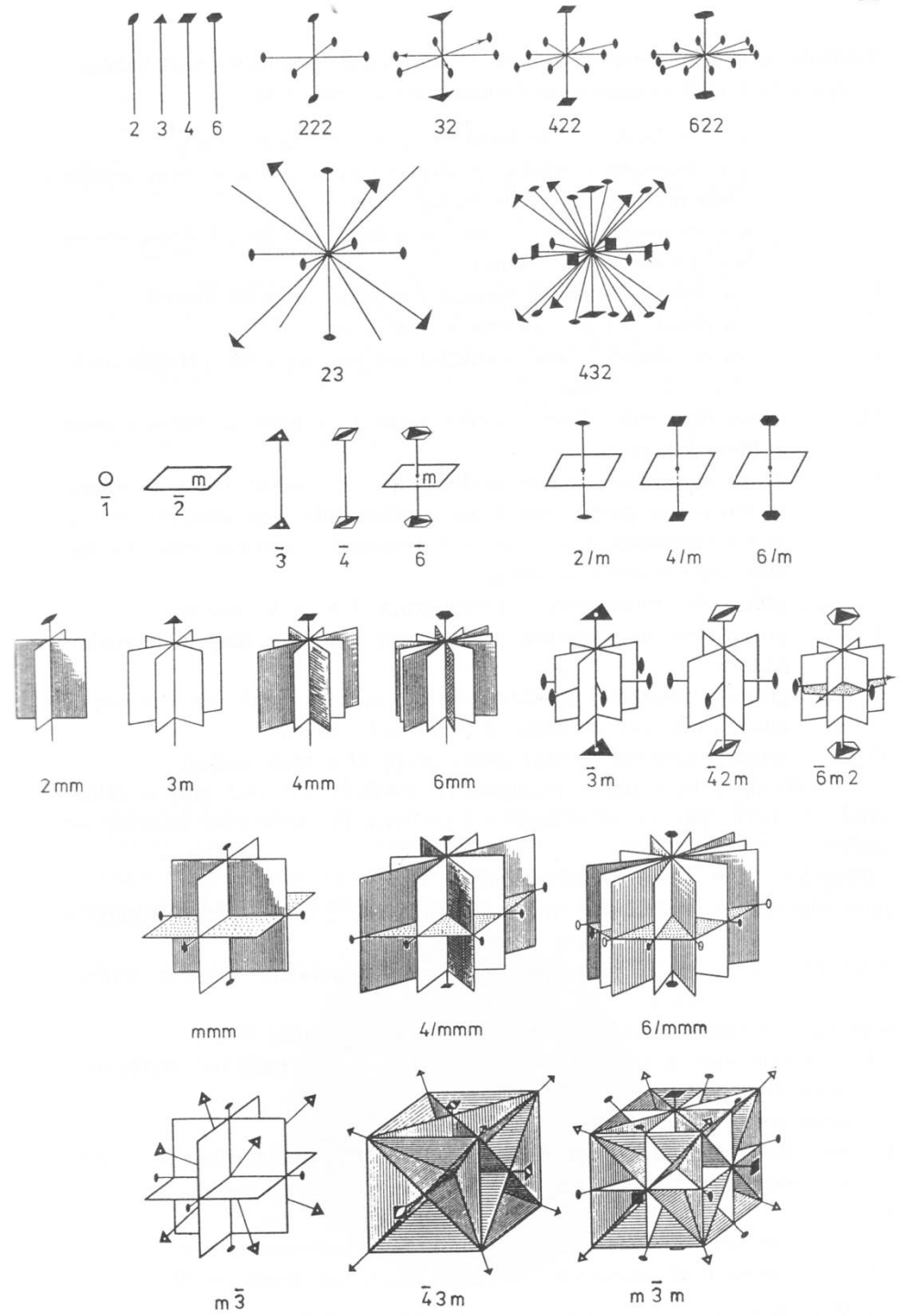


Soustava význačné směry	Schönfliesův symbol	Mezinárodní symbol	
		úplný	zkrácený
Kubická c a+b+c a+b	$T$	23	23
	$T_h$	$2/m \bar{3}$	$m\bar{3}$
	$O$	432	432
	$T_d$	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$
	$O_h$	$4/m \bar{3} 2/m$	<u><math>m\bar{3}m</math></u>



# Bodové grupy symetrie

<http://www.xray.cz/kurs/grupy.htm>



**celkem 32 bodových grup  
(krystalografických oddělení)**

**Schoenfliesova symbolika:**

- $C_n$  .... grupa obsahující pouze vertikální polární  $n$ -četnou osu,
- $C_{nv}$  .... grupa obsahující vertikální polární  $n$ -četnou osu a  $n$  rovin zrcadlení procházející podél ní (vertikální roviny),
- $C_{nh}$  .... grupa obsahující kromě vertikální  $n$ -četné osy ještě kolmou rovinu zrcadlení (horizontální rovina),
- $C_{ni}$  .... grupa obsahující kromě vertikální  $n$ -četné osy ještě inverzi,
- $S_n$  .... grupa obsahující jen inverzní  $n$ -četnou osu,
- 
- $D_n$  .... grupa obsahující kromě vertikální  $n$ -četné osy ještě  $n$  dvojčetných os, které jsou k ní kolmé,
- $D_{nh}$  .... grupa obsahující všechny prvky grupy  $D_n$  a navíc zrcadlovou rovinu kolmou k  $n$ -četné ose,
- $D_{nd}$  .... grupa obsahující všechny prvky grupy  $D_n$  a navíc roviny zrcadlení protínající se podél  $n$ -četné osy půlící úhly mezi dvojčetnými osami,
- 
- $T$  .... grupa obsahující 4 trojčetné a 3 dvojčetné osy orientované navzájem jako osy symetrie tetraedru,
- $T_h$  .... grupa obsahující všechny prvky grupy  $T$  a navíc inverzi,
- $T_d$  .... grupa obsahující všechny prvky grupy  $T$  a navíc diagonální roviny zrcadlení,
- 
- $O$  .... grupa obsahující 3 čtyřčetné, 4 trojčetné a 6 dvojčetných os, uspořádaných jako osy symetrie oktaedru nebo krychle,
- $O_h$  .... grupa obsahující všechny prvky grupy  $O$  a navíc inverzi.

## Schoenfliesovy a mezinárodní symboly bodových grup

Soustava	Schoenfliesův symbol	Mezinárodní symbol	p	
triklinická	$C_1$	1	1	
	$C_i$	-1	2	
monoklinická	$C_2$	2	2	
	$C_{1h}$	m	2	
	$C_{2h}$	2/m	4	
ortorombická	$D_2$	222	4	
	$C_{2v}$	mm2	4	
	$D_{2h}$	2/m 2/m 2/m = mmm	8	
tetragonální	$C_4$	4	4	
	$S_4$	-4	4	
	$C_{4h}$	4/m	8	
	$D_4$	422	8	
	$C_{4v}$	4mm	8	
	$D_{2d}$	-42m	8	
	$D_{4h}$	4/m 2/m 2/m = 4/mmm	16	
	$C_3$	3	3	
trigonální	$C_{3i}$	-3	6	
	$D_3$	32	6	
	$C_{3v}$	3m	6	
	$D_{3d}$	-3 2/m = -3m	12	
	hexagonální	$C_6$	6	6
		$C_{3h}$	-6	6
$C_{6h}$		6/m	12	
$D_6$		622	12	
$C_{6v}$		6mm	12	
$D_{3h}$		6im2	12	
$D_{6h}$		6/m 2/m 2/m = 6/mmm	24	
kubická	T	23	12	
	$T_h$	2/m -3 = m-3	24	
	O	432	24	
	$T_d$	4-3m	24	
	$O_h$	4/m -3 2/m = m-3m	48	

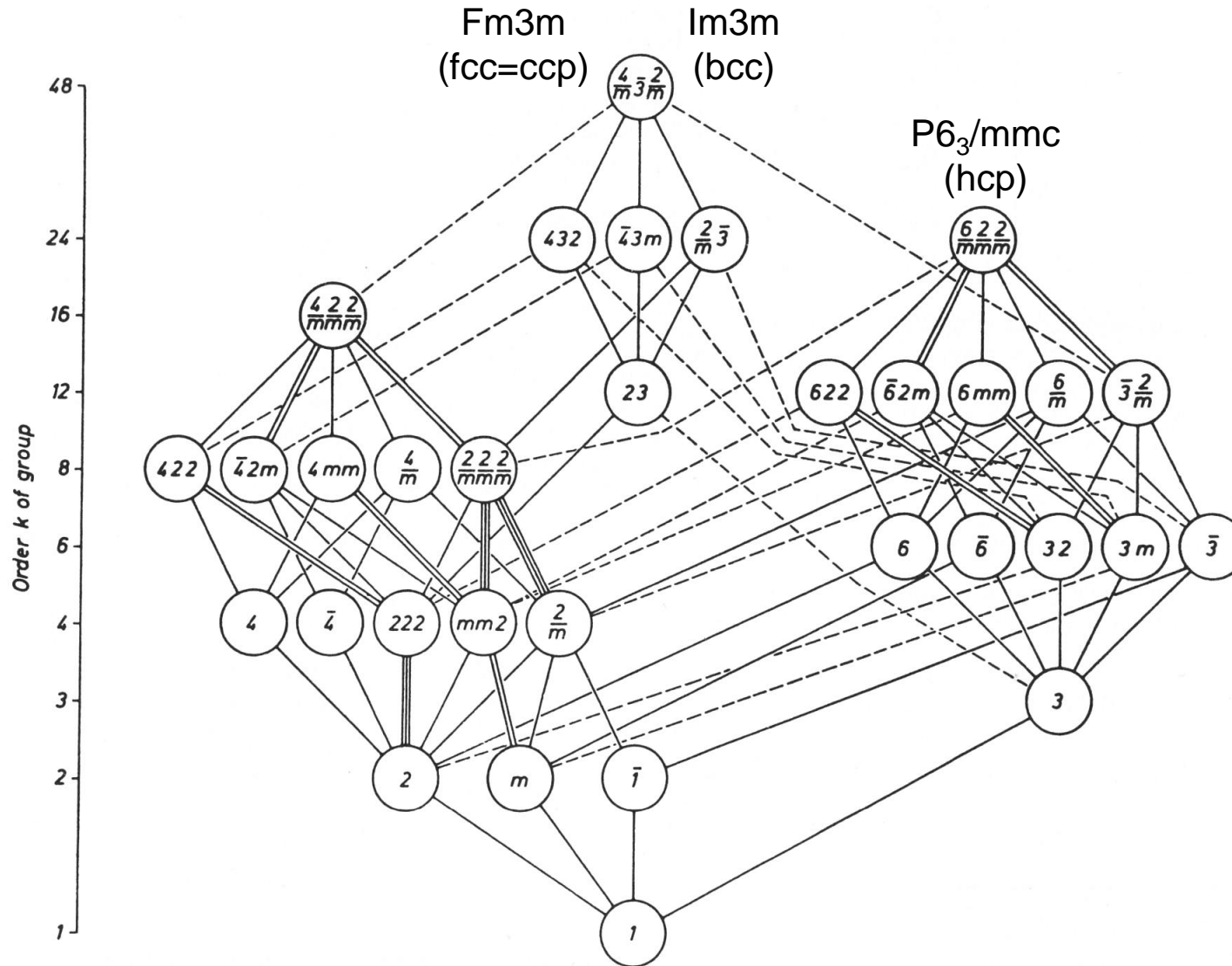


Fig. 10.3.2. Maximal subgroups and minimal supergroups of the three-dimensional crystallographic point groups. Solid lines indicate maximal normal subgroups; double or triple solid lines mean that there are two or three maximal normal subgroups with the same symbol. Dashed lines refer to sets of maximal conjugate subgroups. The group orders are given on the left. Full Hermann-Mauguin symbols are used.

**Centrické grupy (11)** –  $-1, 2/m, mmm, 4/m, 4/mmm, -3, -3m, 6/m, 6/mmm, m-3, m-3m$

- obsahují střed symetrie

**Laueho grupy (grupy difrakční symetrie)**

- liší se pouze přítomností středu symetrie

$2/m$                        $2, m, 2/m$

$mmm$                        $222, mm2, mmm$

$m3m$                        $-432, 43m, m-3m$

**Enantiomorfní grupy (11)** –  $1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622, 23, 432$

- nemají střed symetrie ani roviny reflexe

**Holoedrické grupy (7)** –  $1, 2/m, mmm, 4/mmm, -3m, 6/mmm, m-3m$   
(Bravaisovy mřížky)

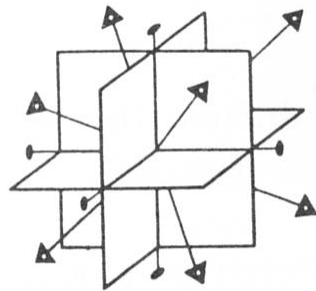


Tvar krystalu odpovídá jeho krystalografické bodové grupě.  
 Každá vnější plocha krystalu je rovnoběžná s osnovou mřížových rovin.  
 V isotropním prostředí : forma = soubor ekvivalentních rovin {hkl}

- obecná forma : vychází z obecné polohy
- speciální forma : vychází ze speciální polohy

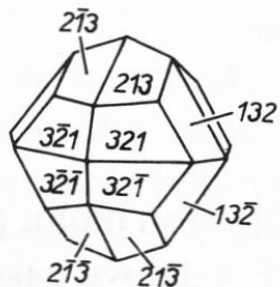
Vnější tvar krystalu je zpravidla průnikem několika forem.

krystalová třída m-3

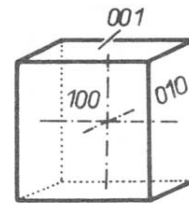


$m\bar{3}$

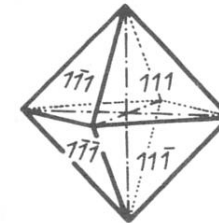
obecná forma krystalové třídy m-3



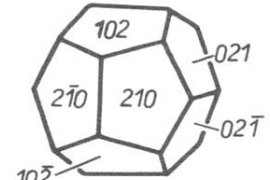
speciální formy krystalové třídy m-3



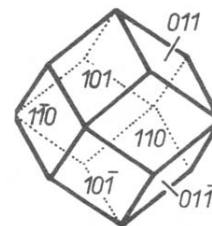
krychle



oktaedr



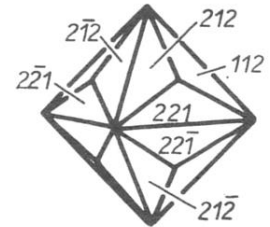
pyritoedr



dodekaedr



trapezoedr



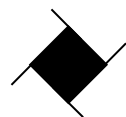
trisoktaedr

Operace	prvek	symbol	translace
translace	přímka		$ua+vb+wc$
kluzný pohyb	kluzná rovina	$a, b, c, n$ $d$	$\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, \frac{1}{2}c, \frac{1}{2}(a+b), \frac{1}{4}(a\pm b)$ (pouze I a F grupy)
šroubový pohyb	šroubová osa	$2_1, 3_1, 3_2$ $4_1, 4_2, 4_3$ $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$	$\frac{1}{2}t, \frac{1}{3}t$ $\frac{1}{4}t$ $\frac{1}{6}t$

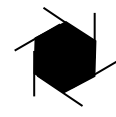
$2_1$



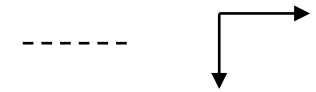
$4_1$



$6_1$



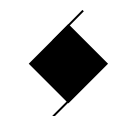
$a, b$



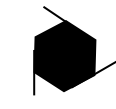
$3_1$



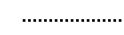
$4_2$



$6_2$



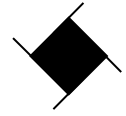
$c$



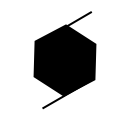
$3_2$



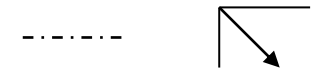
$4_3$



$6_3$



$n$

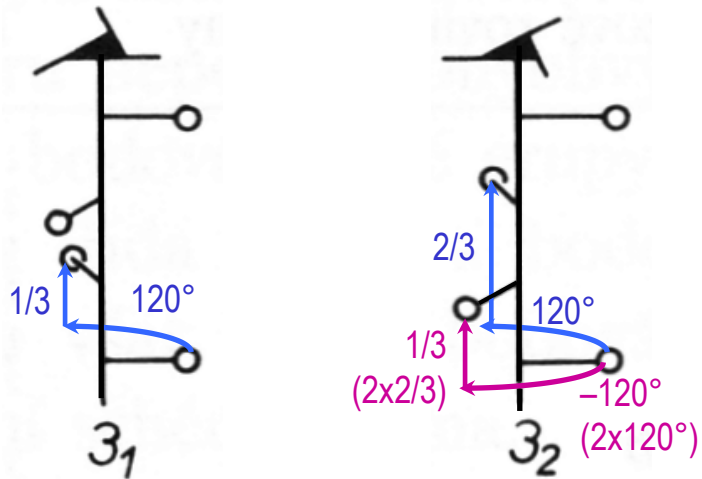


$d$





# Šroubové osy

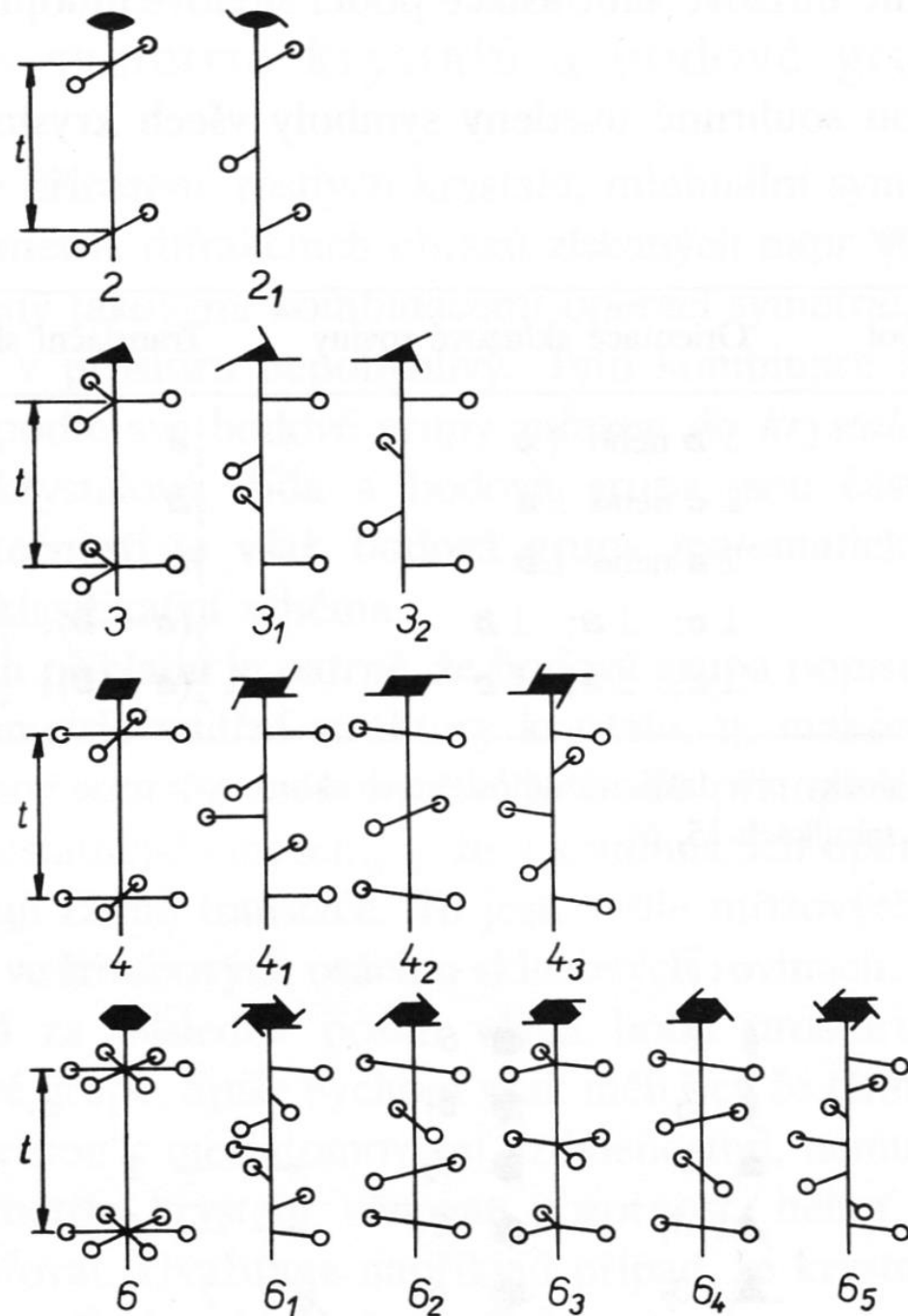


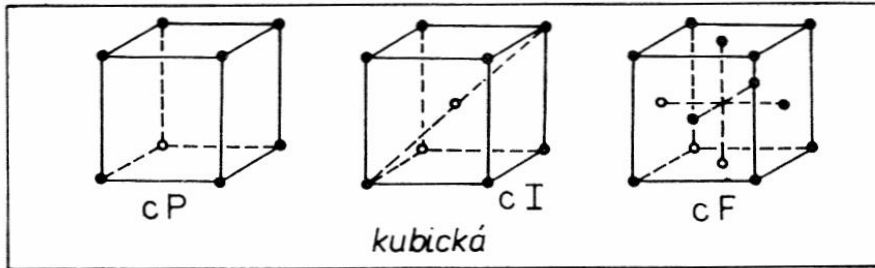
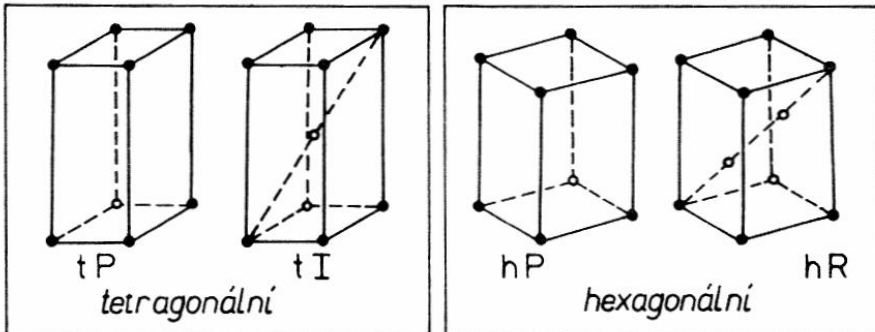
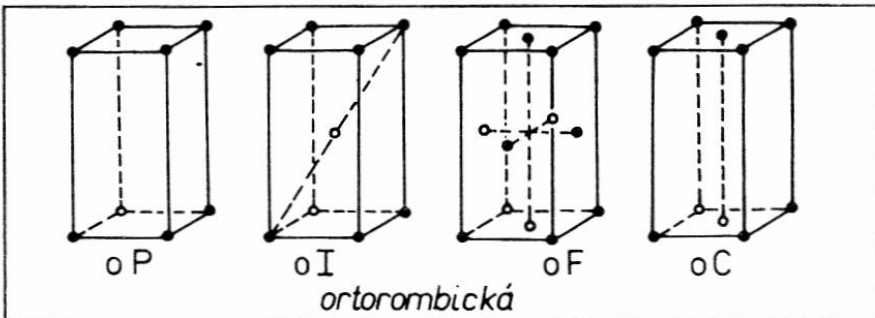
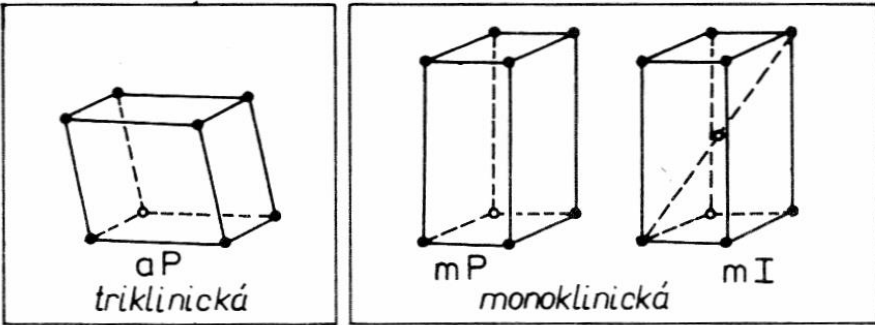
Provedení 2 operací symetrie šroubové osy  $3_2$  odpovídá posunu o  $4/3$  (přičemž z translační symetrie plyne, že posun o  $4/3 = 1/3$ .) a otočení o  $240^\circ (= -120^\circ)$ . Šroubovou osu  $3_2$  lze proto považovat za levotočivou ve srovnání s pravotočivou osou  $3_1$ .

pravotočivé osy:  $3_1, 4_1, 6_1, 6_2$

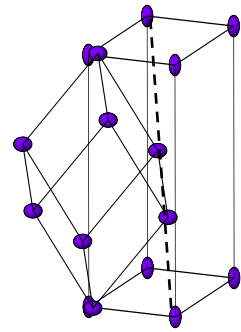
levotočivé osy:  $3_2, 4_3, 6_5, 6_4$

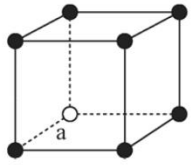
za pravotočivou osu se považuje osa, jejíž otáčivý pohyb je ve směru prstů pravé ruky, když palec míří podél osy.



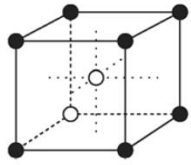


triklinická	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
monoklinická	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
ortorombická	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonální	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
kubická	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonální	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
hexagonální R – romboedrická	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

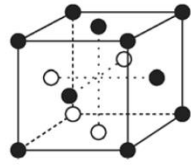




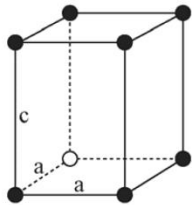
kubická prostá (sc)



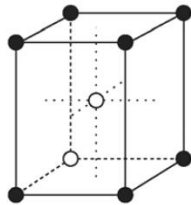
kubická prostorově  
centrovaná (bcc)



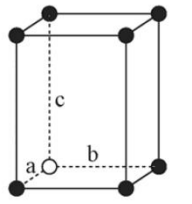
kubická plošně  
centrovaná (fcc)



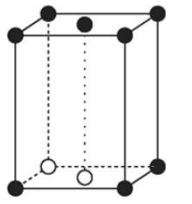
tetragonální prostá



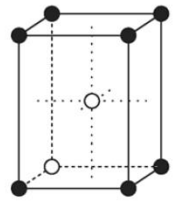
tetragonální prostorově  
centrovaná



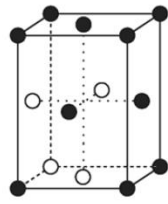
ortorombická  
prostá



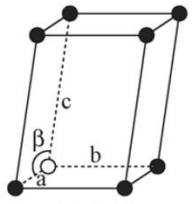
ortor. bazálně  
centrovaná



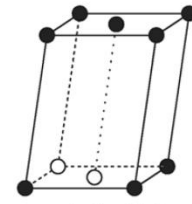
ortor. prostorově  
centrovaná



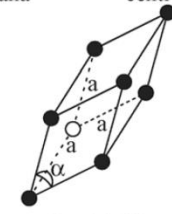
ortor. plošně  
centrovaná



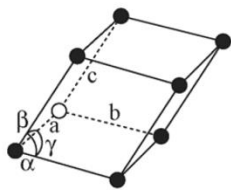
monoklinická  
prostá



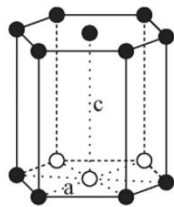
monok. bazálně  
centrovaná



romboedrická



triklinická



Hexagonální

triklinická

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

monoklinická

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$$

ortorombická

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

tetragonální

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

kubická

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

hexagonální

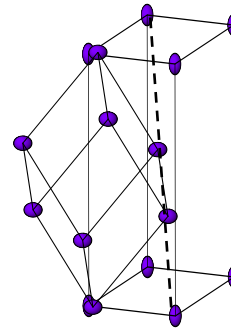
$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

hexagonální R – romboedrická

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



## Množiny všech operací symetrie krystalové soustavy

- bodové prvky symetrie + translace (Bravaisovy mříže) + (šroubové osy + kluzné roviny)

každá bodová grupa → několik prostorových grup  
(izogonálních)

Př.

Bodová grupa	Schönfliesův symbol	Mezinárodní symbol	
		úplný	zkrácený
$C_2, 2$	$C_2^1$	$P 121$	$P 2$
	$C_2^2$	$P 12_11$	$P 2_1$
	$C_2^3$	$C 121$	$C 2$

celkem 230 prostorových grup

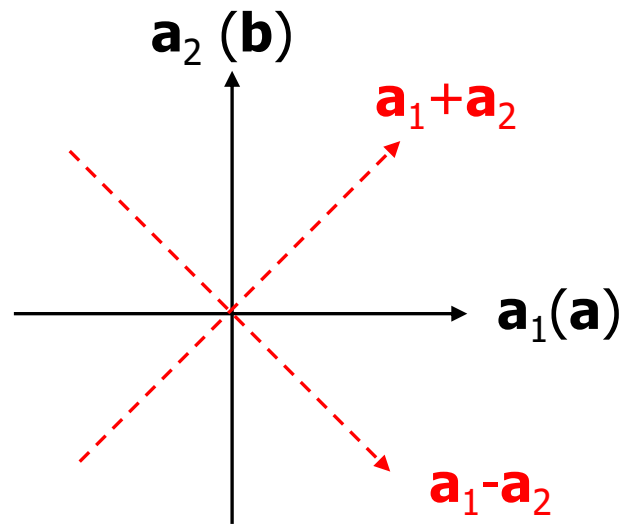
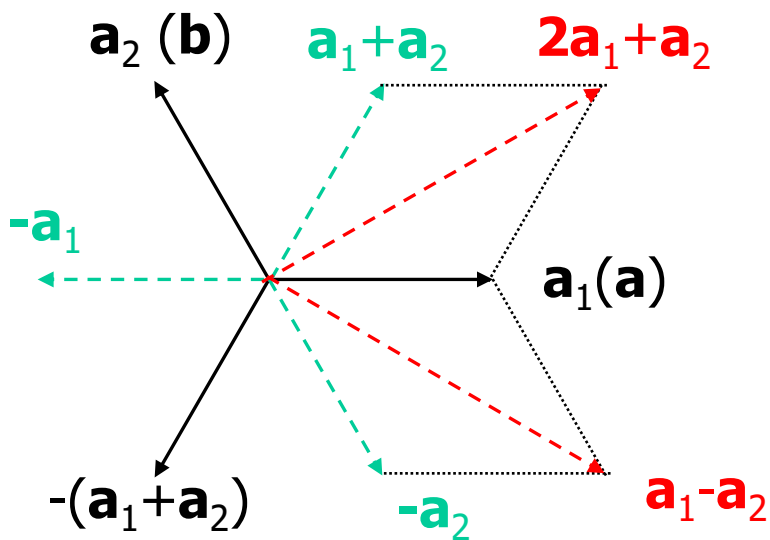
<http://www.cryst.ehu.es>

<http://cci.lbl.gov/sginfo>

Prostorové grupy v krystalografických třídách, Hermannovy – Mauguinovy symboly:

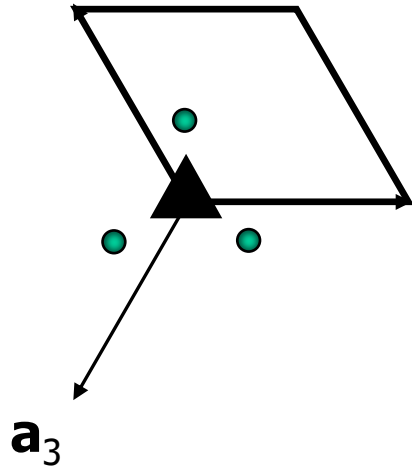
Soustava	Kryst.směry	Bodové grupy	Centrace buňky	buňka
• triklinická	P [-1]	1, -1	X = P	triklinická
• monoklinická	X b (=X1b1) [X c (=X11c), X a (=Xa11)]	2, m, 2/m	X = P,C,[A,B,I]	monoklinická
• ortorombická	X a b c	222, mm2, mmm	X = P,C,I,F,[A,B]	ortorombická
• tetragonální	X c a a-b [=a+b]	4, -4, 4/m, 422, 4mm, -42m, 4/mmm	X = P,I	tetragonální
• kubická	X a a+b+c a+b	23, m-3, 432, -43m, m-3m	X = P,I,F	kubická
• hexagonální	P c a a-b [=2a+b]	6, -6, 6/m, 622, 6mm, -62m, 6/mmm	X = P	hexagonální
• trigonální	P c a	3, -3, 32, 3m, -3m	X = P	hexagonální
	R c a H	3, -3, 32, 3m, -3m	X = R	hexagonální
	R a+b+c a-b R	3, -3, 32, 3m, -3m	X = R	romboedrická

m=m,a,b,c,n,d; 2=2,2<sub>1</sub>; 3=3,3<sub>1</sub>,3<sub>2</sub>; 4=4,4<sub>1</sub>,4<sub>2</sub>,4<sub>3</sub>; 6=6,6<sub>1</sub>,6<sub>2</sub>,6<sub>3</sub>,6<sub>4</sub>,6<sub>5</sub>

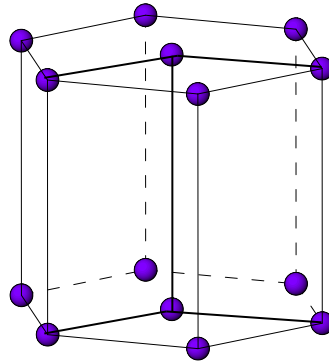


trigonální

$\mathbf{a}_2$  (**b**)

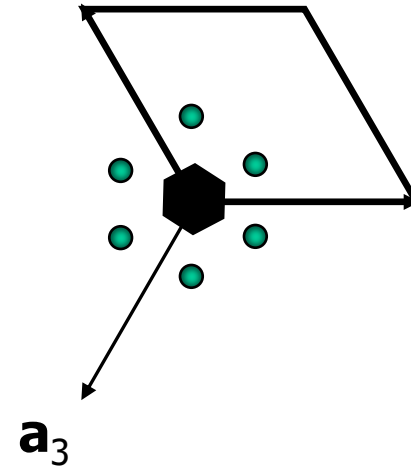


$\mathbf{a}_1$ (**a**)

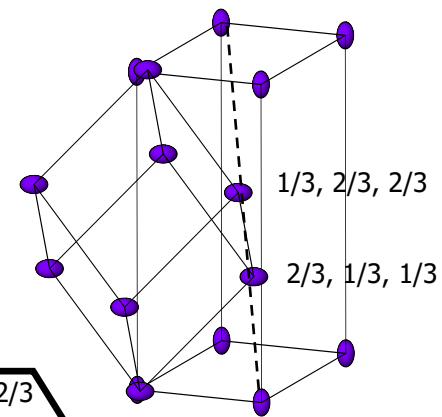


hexagonální

$\mathbf{a}_2$  (**b**)



$\mathbf{a}_1$ (**a**)



soustava, centrace

Prost. grupa

buňka

hexagonální P

**P6** . .

hexagonální P

trigonální P

**P3** . .

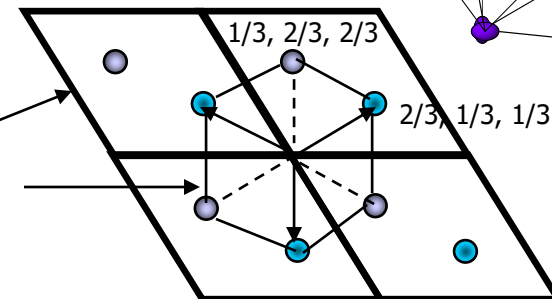
hexagonální P

trigonální R

**R3** .

hexagonální R

romboedrická P



Maticová reprezentace operací symetrie obsahujících translaci:

$$\vec{x}' = Mx + \vec{t}$$

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{bmatrix}$$

Seitzova matice:

$$S = \begin{bmatrix} M & \vec{t} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & t_1 \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & t_2 \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & t_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

**M** = matice rotace (inverze, zrcadla)

**t** = vektor translace

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & t_1 \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & t_2 \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & t_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$x'_1 = m_{11}x_1 + m_{12}x_2 + m_{13}x_3 + t_1$$

S.R. Hall: Space-Group Notation with an Explicit Origin ; Acta Cryst. A37, 517-525 (1981).

Halovy symboly jsou založeny na minimálním počtu operací symetrie (generátorů) ve formě Seitzových matic. Obsahují explicitní určení počátku. Jsou výhodné pro automatické generování operací symetrie prostorových grup.

Srovnání Hermannových–Mauguinových a Hallových symbolů:

Číslo	H.-M.	Hall	
225	F m -3 m	-F 4 2 3	(Znaménko mínus na začátku Hallova symbolu znamená přítomnost středu inverze)
četnost grupy:	četnosti generátorů	četnosti generátorů	
192	4×2×6×2 = 96 !	2×4×4×2×3 = 192	(z H.-M. symbolu nevyplývají všechny potřebné generátory)
19	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>ac</sub> 2 <sub>ab</sub>	(Z H.-M. symbolu nevyplyne, že je počátek posunut do bodu 1/4, 1/4, 1/4. V Hallově symbolu je posun počátku explicitně uveden).

### Generátory prostorové grupy:

- Mřížková translace
- Centrace buňky (není-li P)
- Vybrané operace symetrie (v počtu 1-3)
- Inverze (pro centrosym. grupy)



Hermannův – Mauguinovův symbol:

$$P\bar{4}m2 \quad (\text{č.115})$$

Hallův symbol:

$$P-4-2 \quad \sim \bar{4}m_x$$

Obecná poloha:

$$xyz \quad \bar{x}\bar{y}\bar{z} \quad y\bar{x}\bar{z} \quad \bar{y}x\bar{z} \quad \bar{x}yz \quad x\bar{y}z \quad \bar{y}\bar{x}\bar{z} \quad yx\bar{z}$$

$$\bar{4}: \quad xyz \quad \bar{x}\bar{y}\bar{z} \quad y\bar{x}\bar{z} \quad \bar{y}x\bar{z}$$

$$\times m_x: \quad \bar{x}yz \quad x\bar{y}z \quad \bar{y}\bar{x}\bar{z} \quad yx\bar{z}$$

$$\times 2: \quad yx\bar{z} \quad \bar{y}\bar{x}\bar{z} \quad \bar{x}yz \quad x\bar{y}z$$

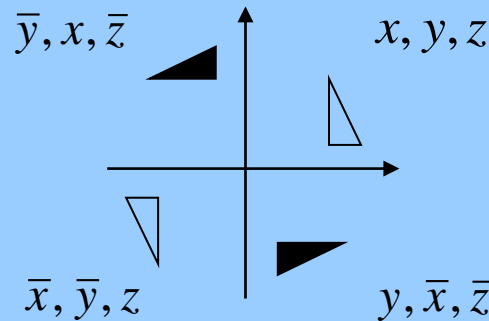
$$\times 2: \quad y\bar{x}\bar{z} \quad \bar{y}x\bar{z} \quad \bar{x}\bar{y}z \quad xyz$$

shodné s již vytvořenými polohami

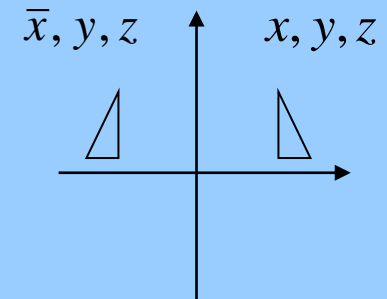
## Generátory prostorové grupy:

- Mřížková translace
- Centrace buňky (není-li P)
- Vybrané operace symetrie (v počtu 1-3)
- Inverze (pro centrosym. grupy)

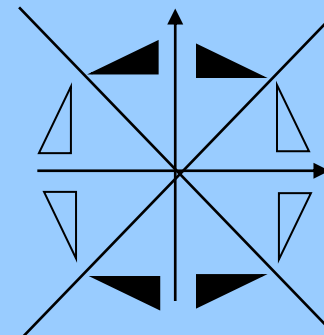
$$\bar{4} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$



$$m_x = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

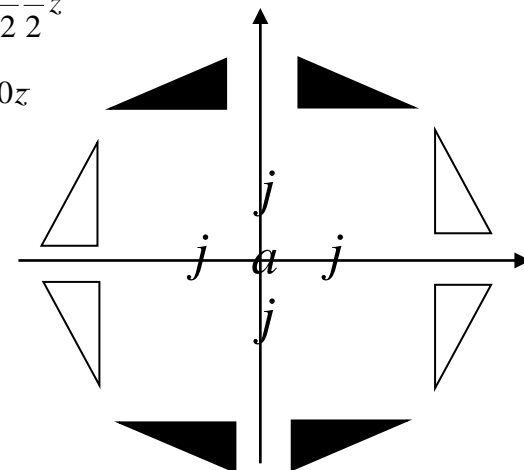


$$2_{xy} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$



# *P-4m2 (č.115)*

četnost	Wyckoff	symetrie	souřadnice
8	<i>l</i>	1	$xyz, \bar{x}\bar{y}z, \bar{x}yz, x\bar{y}z, \bar{y}x\bar{z}, y\bar{x}\bar{z}, yxz, \bar{y}\bar{x}z$
4	<i>k</i>	<i>.m.</i>	$x\frac{1}{2}z, \bar{x}\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}x\bar{z}, \frac{1}{2}\bar{x}\bar{z}$
4	<i>j</i>	<i>.m.</i>	$x0z, \bar{x}0z, 0xz, 0\bar{x}z$
4	<i>i</i>	<i>..2</i>	$xx\frac{1}{2}, \bar{x}\bar{x}\frac{1}{2}, x\bar{x}\frac{1}{2}, \bar{x}x\frac{1}{2}$
4	<i>h</i>	<i>..2</i>	$xx0, \bar{x}\bar{x}0, x\bar{x}0, \bar{x}x0$
2	<i>g</i>	<i>2mm</i>	$0\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}0z$
2	<i>f</i>	<i>2mm</i>	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{z}$
2	<i>e</i>	<i>2mm</i>	$00z, 00\bar{z}$
1	<i>d</i>	<i>-4m2</i>	$00\frac{1}{2}$
1	<i>c</i>	<i>-4m2</i>	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{z}$
1	<i>b</i>	<i>-4m2</i>	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
1	<i>a</i>	<i>-4m2</i>	000



Transformační matice  $M$

$M$  : mřížkové parametry  $\mathbf{a}$ , indexy hkl

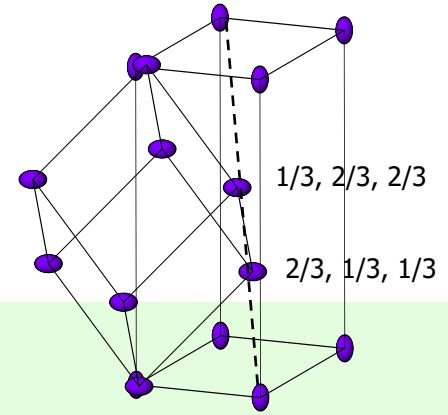
$$\mathbf{a}' = M \mathbf{a}, \mathbf{a} = M^{-1} \mathbf{a}'$$

$(M^T)^{-1}$  : polohy atomů  $\mathbf{x}$ , reciproké mřížkové parametry  $\mathbf{a}^*$ ,  
směr v mřížce uvw

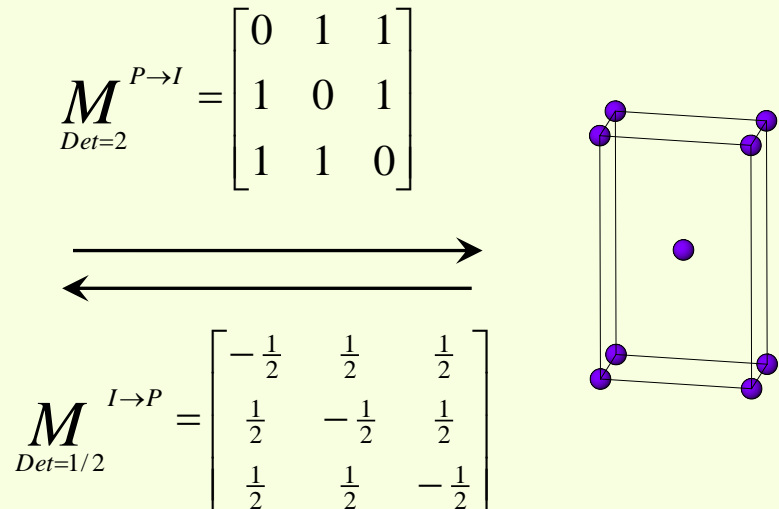
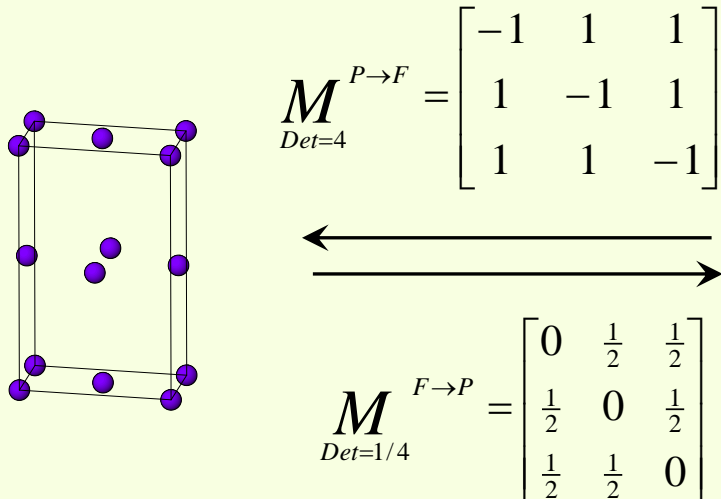
$$\mathbf{x}' = (M^T)^{-1} \mathbf{x}, \mathbf{x} = (M^T) \mathbf{x}'$$

$M^T$  : transponovaná

$M^{-1}$  : inverzní



$$M_{Det=3}^{Rho \rightarrow Hex} : \begin{bmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \\ \vec{c}' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{bmatrix}$$



podmnožiny všech operací symetrie dané grupy, které samy splňují definici grupy

I (t) - translationengleiche – zachovány pouze translace

II (k) - klassengleiche – zůstává zachována bodová grupa, změna translační grupy

IIa – změna centrace, zachování parametrů

IIb – znásobení elementární buňky

IIc = *i* (izomorfní) jako IIb, stejný symbol

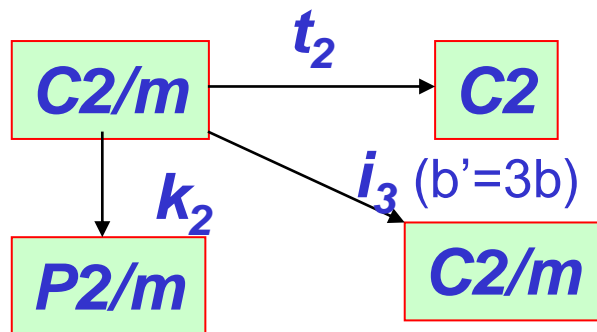
I4/mcm (-I 4 2<sub>c</sub>)

~~P4/mcm~~

P4/mcc

P4<sub>2</sub>/mcm

atd ...



Index – inverzní hodnota podílu operací podgrupy ke všem operacím grupy  
je-li prvočíslo  $\Rightarrow$  maximální podgrupa

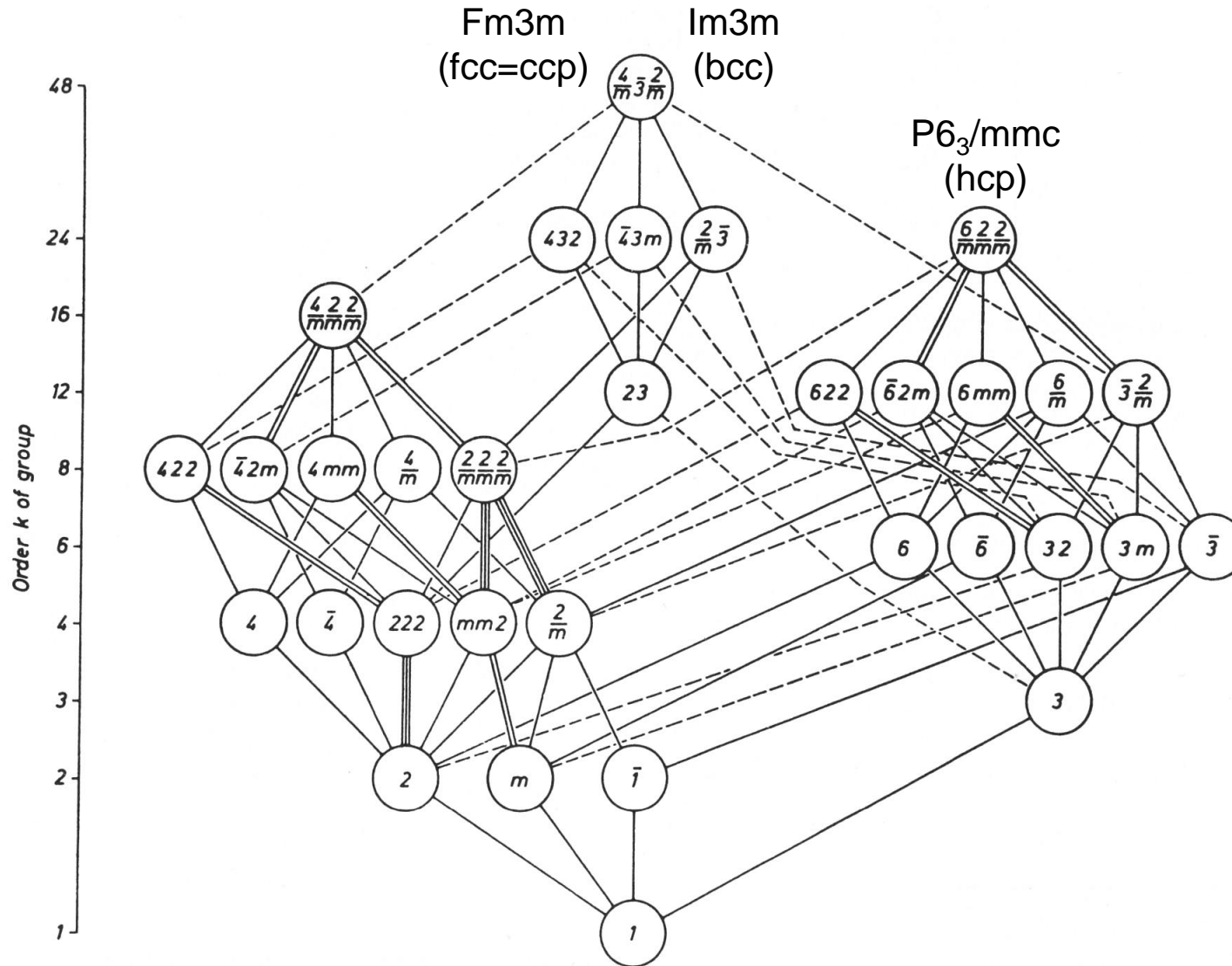


Fig. 10.3.2. Maximal subgroups and minimal supergroups of the three-dimensional crystallographic point groups. Solid lines indicate maximal normal subgroups; double or triple solid lines mean that there are two or three maximal normal subgroups with the same symbol. Dashed lines refer to sets of maximal conjugate subgroups. The group orders are given on the left. Full Hermann-Mauguin symbols are used.

Tab. 1.10 Podgrupy a nadgrupy bodových grup (křížky označují podgrupy přináležející grupě na vrcholu každého sloupce)

$m\bar{3}m$	○
$\bar{4}3m$	× ○
432	× · ○
$m\bar{3}$	× · · ○
23	× × × × ○
6/mmm	· · · · · ○
$\bar{6}m2$	· · · · · × ○
6mm	· · · · · × · ○
622	· · · · · × · · ○
6/m	· · · · · × · · · ○
$\bar{6}$	· · · · · × × · · × ○
6	· · · · · × · × × × · ○
$\bar{3}m$	× · · · · × · · · · · ○
3m	× × · · · × × × · · · × ○
32	× · × · · × × · × · · · × · ○
$\bar{3}$	× · · × · × · · · × · · × · · ○
3	× × × × × × × × × × × × × × × ○
4/mmm	× · · · · · · · · · · · · · · ○
$\bar{4}2m$	× × · · · · · · · · · · · · · · × ○
4mm	× · · · · · · · · · · · · · · × · ○
422	× · × · · · · · · · · · · · · · · × · · ○
4/m	× · · · · · · · · · · · · · · × · · · ○
$\bar{4}$	× × · · · · · · · · · · · · · · × × · · × ○
4	× · × · · · · · · · · · · · · · · × · × × × · ○
mmm	× · · × · × · · · · · · · · · · · · · · × · · · · · ○
mm2	× × · × · × × × · · · · · · · · · · × × × · · · × ○
222	× × × × × × · · × · · · · · · · · · × × · × · · × · ○
2/m	× · · × · × · · · × · · × · · · · · × · · · × · · × · · ○
m	× × · × · × × × · × × · × × · · · × × × · × · · × × · × ○
2	× × × × × × × × × × · × × · × · · × × × × × × × × × × · ○
$\bar{1}$	× · · × · × · · · × · · × · · × · · × · · × · · × · · × · · ○
1	× ○

„rodokmeny grup“

