

Symetrie krystalové mřížky v materiálech

Jan Kuriplach, Vojtěch Chlan

Katedra fyziky nízkých teplot MFF UK

LS 2026

- 1 Úvod
- 2 Spojité symetrie
- 3 Bodové symetrie
- 4 Translační symetrie, prostorové grupy
- 5 Reprezentace grup

- 1 Úvod
- 2 Spojité symetrie
- 3 Bodové symetrie
- 4 Translační symetrie, prostorové grupy
- 5 Reprezentace grup

- Ve fyzice můžeme mít určité operace studovaného systému a/nebo času či prostoru, které systém ponechají beze změny.
- Takové operace nazýváme operacemi symetrie.
- Operace symetrie tvoří z matematického hlediska grupu.
- V kvantové fyzice můžeme operacím symetrie přiřadit operátory, které potom také tvoří grupu operátorů.
- Tím jsme vytvořili tzv. reprezentaci původní grupy.
- Pokud takové operátory komutují s hamiltoniánem, mají společné vlastní stavy.
- Pro materiály budeme uvažovat především bodové a translační symetrie.
- Spolu se zákony zachování a invariancemi tvoří grupy symetrií užitečný prostředek k charakterizování a zkoumání vlastností studovaného systému.

- 1 Úvod
- 2 Spojité symetrie**
- 3 Bodové symetrie
- 4 Translační symetrie, prostorové grupy
- 5 Reprezentace grup

- Nechť má částice vlnovou funkci $\psi(\mathbf{x}, t)$.
- Operátor translace $\hat{T}$ pro posuv souřadnice $\Delta\mathbf{x}$ zadefinujeme jako

$$\hat{T}(\Delta\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}, t). \quad (1)$$

- Pokud bude $|\Delta\mathbf{x}|$ malé, můžeme psát, že

$$\psi(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}, t) \approx \psi(\mathbf{x}, t) + \Delta\mathbf{x} \nabla \psi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}, t) + \frac{i}{\hbar} \Delta\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{x}, t), \quad (2)$$

neboli s využitím definice $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ získáme

$$\hat{T}(\Delta\mathbf{x}) \approx \hat{I} + \frac{i}{\hbar} \Delta\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{p}}. \quad (3)$$

- Pokud je $|\Delta\mathbf{x}|$ větší, rozdělíme si $\Delta\mathbf{x}$ na N 'intervalů', takže $|\Delta\mathbf{x}|/N$ je opět malé.
- S použitím (3) pak dostaneme

$$\hat{T}(\Delta\mathbf{x}) \approx \left(\hat{I} + \frac{i}{\hbar} \frac{\Delta\mathbf{x}}{N} \cdot \hat{\mathbf{p}} \right)^N. \quad (4)$$

- Pokud $N \rightarrow \infty$, vyplývá z (4)

$$\hat{T}(\Delta \mathbf{x}) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} \Delta \mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{p}} \right) . \quad (5)$$

- Přitom jsme použili, že

$$\left(1 + \frac{y}{N} \right)^N = \sum_{k=0}^N \binom{N}{N-k} \left(\frac{y}{N} \right)^k \quad (6)$$

a pokud dále uvážíme, že pokud $N \rightarrow \infty$, tak $k \ll N$ pro každé konečné k , dostaneme pro binomický koeficient podělený N^k

$$\binom{N}{N-k} \frac{1}{N^k} = \frac{N!}{(N-k)! k!} \frac{1}{N^k} = \frac{N(N-1) \dots (N-k+1)}{N^k} \frac{1}{k!} \approx \frac{1}{k!} , \quad (7)$$

takže můžeme psát, že

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{y}{N} \right)^N = e^y . \quad (8)$$

Operátor translace

- Uvažme nyní volnou částici s hmotností m .
- Příslušný hamiltonián pak bude

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} . \quad (9)$$

- Vlastní funkce $\hat{H}_0$ se zadanou hybností $\mathbf{p}$ můžeme zapsat jako

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{x}\cdot\mathbf{p} - Et)} , \quad (10)$$

kde $E = \mathbf{p}^2/2m$ je příslušná vlastní energie.

- Aplikací operátoru translace dostaneme

$$\hat{T}(\Delta\mathbf{x})\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{x}\cdot\mathbf{p} - Et)} e^{\frac{i}{\hbar}\Delta\mathbf{x}\cdot\mathbf{p}} , \quad (11)$$

což se liší od $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}, t)$ pouze konstantním fázovým faktorem $e^{\frac{i}{\hbar}\Delta\mathbf{x}\cdot\mathbf{p}}$ (= vlastní číslo $\hat{T}(\Delta\mathbf{x})$).

- Platnost relace (11) lze pochopit po rozkladu $\hat{T}(\Delta\mathbf{x}) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{i}{\hbar}\right)^k \frac{\hat{\mathbf{p}}^k}{k!}$.

- Je zřejmé, že operátor translace $\hat{T}(\Delta\mathbf{x})$ komutuje s $\hat{H}_0$ pro všechna $\Delta\mathbf{x}$, tj. $[\hat{H}_0, \hat{T}(\Delta\mathbf{x})] = 0$.
- Jinými slovy: to, že $\hat{T}(\Delta\mathbf{x})$ komutuje s hamiltoniánem (neboť $\hat{p}$ komutuje), znamená, že se zachovává hybnost.
- Množina operátorů $\hat{T}(\Delta\mathbf{x})$ tvoří grupu (s generátorem $\hat{p}$).
- Zároveň každý operátor $\hat{T}(\Delta\mathbf{x})$ je unitární operátor, tj.
 $\hat{T}^{-1}(\Delta\mathbf{x}) = \hat{T}^+(\Delta\mathbf{x})$ a potom platí, že
 $\hat{T}(\Delta\mathbf{x})\hat{T}^+(\Delta\mathbf{x}) = \hat{T}^+(\Delta\mathbf{x})\hat{T}(\Delta\mathbf{x}) = \hat{I}$.
- Unitární operátory nejsou Hermitovské, tj. nemají obecně reálná vlastní čísla, ale jejich absolutní hodnota je rovna 1.

Operátor rotace

- V případě rotací postupujeme obdobně.
- Operátor rotace o úhel $\Delta\varphi$ kolem směru $\mathbf{u}$ ($|\mathbf{u}| = 1$) působící na vlnovou funkci lze zapsat jako

$$\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})\psi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}', t), \quad (12)$$

kde $\mathbf{x}' = R(\Delta\varphi, \mathbf{u}) \cdot \mathbf{x}$ s rotační maticí $R(\Delta\varphi, \mathbf{u})$.

- Pokud bude $\Delta\varphi$ malé a $\mathbf{u} \parallel x_3$, můžeme ve sférických souřadnicích ($[x_1, x_2, x_3] \rightarrow [r, \theta, \varphi]$) psát, že

$$\begin{aligned} x'_1 &= r \sin \theta \cos(\varphi + \Delta\varphi) \approx x_1 - x_2 \Delta\varphi, \\ x'_2 &= r \sin \theta \sin(\varphi + \Delta\varphi) \approx x_2 + x_1 \Delta\varphi, \\ x'_3 &= r \cos \theta = x_3. \end{aligned} \quad (13)$$

- Po dosazení do vztahu (12) dostaneme

$$\begin{aligned} \hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})\psi(\mathbf{x}, t) &\approx \psi([x_1 - x_2 \Delta\varphi, x_2 + x_1 \Delta\varphi, x_3], t) \\ &= \hat{T}(\Delta\mathbf{x}(\Delta\varphi))\psi(\mathbf{x}, t), \end{aligned} \quad (14)$$

kde $\Delta\mathbf{x}(\Delta\varphi) = \Delta\varphi(-x_2, x_1, 0)$.

- Můžeme tedy opět použít rozvoj (2) a získáme

$$\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})\psi(\mathbf{x}, t) \approx \psi(\mathbf{x}, t) + \frac{i}{\hbar} \Delta\mathbf{x}(\Delta\varphi) \cdot \hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{x}, t). \quad (15)$$

- Povšimněme si nyní, že $\Delta\mathbf{x}(\Delta\varphi) \cdot \hat{\mathbf{p}} = \Delta\varphi(-x_2\hat{p}_1 + x_1\hat{p}_2)$, což je (až na multiplikativní faktor $\Delta\varphi$) třetí komponenta operátoru orbitálního momentu hybnosti $\hat{\mathbf{l}} = \mathbf{x} \times \hat{\mathbf{p}}$ částice ($\hat{l}_i = \sum_{jk} \epsilon_{ijk} x_j \hat{p}_k$).
- Máme tedy

$$\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})\psi(\mathbf{x}, t) \approx \psi(\mathbf{x}, t) + \frac{i}{\hbar} \Delta\varphi u_3 \hat{l}_3 \psi(\mathbf{x}, t). \quad (16)$$

- Pro obecný směr rotace $\mathbf{u}$ bychom dostali

$$\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})\psi(\mathbf{x}, t) \approx \psi(\mathbf{x}, t) + \frac{i}{\hbar} \Delta\varphi \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{l}} \psi(\mathbf{x}, t), \quad (17)$$

neboť lze vždy transformovat to soustavy souřadné, kde $\mathbf{u} \parallel x_3$.

- Pokud bude nyní $\Delta\varphi$ 'velké', použijeme stejný trik jako v případě translací a rozdělíme interval $(0, \Delta\varphi)$ na N malých intervalů, takže

$$\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u}) \approx \left(\hat{I} + \frac{i}{\hbar} \frac{\Delta\varphi}{N} \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{l}} \right)^N. \quad (18)$$

- Pokud nyní použijeme relaci (8) s $y = i\Delta\varphi \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{l}} / \hbar$, dostaneme

$$\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u}) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} \Delta\varphi \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{l}} \right). \quad (19)$$

kde $\hat{\mathbf{l}} = \mathbf{x} \times \hat{\mathbf{p}}$ je operátor orbitálního momentu hybnosti částice.

- Stejně jako v případě translací jsme získali unitární operátor pro transformaci vlnové funkce.
- Podotkněme, že obecně neplatí

$$\exp \left(\frac{i}{\hbar} \Delta\varphi \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{l}} \right) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} \Delta\varphi u_1 \hat{l}_1 \right) \exp \left(\frac{i}{\hbar} \Delta\varphi u_2 \hat{l}_2 \right) \exp \left(\frac{i}{\hbar} \Delta\varphi u_3 \hat{l}_3 \right),$$

neboť operátory $\hat{l}_1$, $\hat{l}_2$ a $\hat{l}_3$ spolu nekomutují.

Operátor rotace

- Uvažme opět případ volné částice s hamiltoniánem $\hat{H}_0$ (9).
- Existují řešení Schrödingerovy rovnice se zadanou energií (E), velikostí momentu hybnosti (l) a jeho jedné komponenty (l_3), tj. $\mathbf{u} = [0, 0, 1]$.
- Lze odvodit, že

$$\psi_{Elm}(\mathbf{x}, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} k j_l(kx) Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{x}}{x}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}, \quad (20)$$

kde $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ je velikost vlnového 'vektoru', $x = |\mathbf{x}|$ ($\mathbf{x}/x$ je jednotkový vektor ve směru $\mathbf{x}$) a j_l jsou sférické Besselovy funkce (prvního druhu).

- Částice se nešíří konkrétním směrem v prostoru (směr hybnosti $p = \hbar k$ se nezachovává), ale spíše 'ubývá' směrem od centra ($\mathbf{x} = 0$), neboť $j_l(kx) \sim \sin(kx - l\pi/2)/kx$ pro velká x .
- Při pohybu částice se ale zachovává l a l_3 , neboť příslušné operátory komutují s $\hat{H}_0$.
- Tudíž s $\hat{H}_0$ komutuje i operátor $\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})$.

- Působením operátoru $\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})$ na vlnovou funkci $\psi_{Elm}(\mathbf{x}, t)$ volné částice dostaneme $\psi_{Elm}(\mathbf{x}, t)e^{im\Delta\phi}$.
- Pokud tedy $\hat{l}$ komutuje s hamiltoniánem nějakého systému, $\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})$ také komutuje a zachovává se moment hybnosti (složka ve směru $\mathbf{u}$).
- Operátor $\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})$ je unitární operátor (jeho vlastní čísla jsou v absolutní hodnotě rovna 1).
- Množina operátorů $\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})$ tvoří grupu (s generátorem $\hat{l}$).
- Poznámka o znaménkách v exponentu operátorů $\hat{T}(\Delta\mathbf{x})$ a $\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})$:
 - V literatuře lze najít i operátory se znaménky ‘-’, které odpovídají transformaci souřadnic a nikoli transformaci vlnové funkce.
 - To je dáno vlastnostmi skálárního součinu (pro libovolný unitární operátor $\hat{U}$) $\hat{U}\psi(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | \hat{U} | \psi \rangle = \langle \mathbf{x} | \hat{U} \psi \rangle = \langle \mathbf{x} | \hat{U}^+ | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{U}^+ | \mathbf{x} \rangle^*$.
 - Je vždy třeba si uvědomit, co transformujeme.

Operátor inverze

- Operátor inverze ($\hat{P}$) budeme definovat analogicky k operátorům translace a rotace, numůžeme ho ale vyjádřit jednoduše v exponenciálním tvaru.
- Operátor inverze souvisí se zachováním parity vlnové funkce a je definován jako

$$\hat{P}\psi(\mathbf{x}, t) = \psi(-\mathbf{x}, t), \quad (21)$$

tzn. že při transformaci vlnové funkce invertujeme souřadnice.

- Operátor inverze je hermitovský ($\hat{P} = \hat{P}^+$):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} | \hat{P} | \psi \rangle &= \psi(-\mathbf{x}, t) \\ \langle \psi | \hat{P} | \mathbf{x} \rangle^* &= \langle \psi | -\mathbf{x} \rangle^* = \langle -\mathbf{x} | \psi \rangle = \psi(-\mathbf{x}, t). \end{aligned} \quad (22)$$

- Operátor inverze je unitární:

$$\hat{P}^2\psi(\mathbf{x}, t) = \hat{P}\psi(-\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}, t), \quad (23)$$

tj. $\hat{P}^2 = \hat{I} \Rightarrow \hat{P}^{-1} = \hat{P} = \hat{P}^+$.

- Vlastní čísla operátoru inverze jsou ± 1 .

Operátor inverze

- Pokud $\hat{P}$ komutuje s hamiltoniánem, mají tyto dva operátory společné vlastní stavy, tj. vlastní stavy mají paritu $+1$ nebo -1 .
- O takových stavech s vlastním číslem $+1$ (-1) pak říkáme, že mají sudou (lichou) paritu.
- Pro samostatné částice mohou mít definovanou paritu pouze stavy v centrálním poli (potenciál závisí jen na vzdálenosti od centra).
- Vlná částice:
 - pro stavy $\psi_{\mathbf{p}}$: $\hat{P}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}, t) = \psi_{-\mathbf{p}}(\mathbf{x}, t)$
(tj. parita se nezachovává);
 - pro stavy ψ_{Elm} : $\hat{P}\psi_{Elm}(\mathbf{x}, t) = (-1)^l \psi_{Elm}(\mathbf{x}, t)$
(tj. parita se zachovává a je sudá (lichá) pro sudé (liché) l).
- Operátor inverze nemůžeme vyjádřit jako exponenciální operátor $e^{i\cdots}$.
- Nicméně pro účely transformace vlnových funkcí použijeme podobně jako v případě rotací matice, které přímo transformují souřadnici $\mathbf{x}' = M \cdot \mathbf{x}$, kde M je buď rotační matice nebo matice odpovídající inverzi.

Operátor energie

- Pro úplnost si ještě ukážeme operátor odpovídající posuvu času (o Δt).
- Příslušný operátor $\hat{U}(\Delta t)$ definujeme podle předpisu

$$\hat{U}(\Delta t)\psi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}, t + \Delta t). \quad (24)$$

- Tento operátor vlastně odpovídá časovému vývoji stavu částice, který se řídí časově závislou Schrödingerovou rovnicí

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi(\mathbf{x}, t), \quad (25)$$

kde $\hat{H}$ je hamiltonián.

- Vztah (24) pro malé Δt pak můžeme pomocí Taylorova rozvoje do prvního řádu s použitím (25) zapsat jako

$$\hat{U}(\Delta t)\psi(\mathbf{x}, t) \approx \psi(\mathbf{x}, t) - \frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H} \psi(\mathbf{x}, t); \quad (26)$$

neboli

$$\hat{U}(\Delta t) \approx \hat{I} - \frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H}. \quad (27)$$

- Pro větší interval Δt použijeme opět dělení na N malých intervalů a za předpokladu, že $\hat{H}$ nezávisí explicitně na čase, získáme přibližné vyjádření

$$\hat{U}(\Delta t) \approx \left(\hat{I} - \frac{i}{\hbar} \frac{\Delta t}{N} \hat{H} \right)^N \quad (28)$$

a s použitím vztahu (8) pak dostaneme

$$\hat{U}(\Delta t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{H} \right). \quad (29)$$

- Operátor $\hat{U}(\Delta t)$ se nazývá *evoluční operátor* a můžeme ho použít ke zkoumání časového vývoje systému i bez znalosti řešení Schrödingerovy rovnice:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t - t_0) |\psi(t_0)\rangle. \quad (30)$$

- Samozřejmě exponenciální vyjádření (29) (tj. $\hat{H}$ nezávisí na čase) nemusí být vždy jednoduché použít.

- Z našeho pohledu je důležité zachování energie.
- Pokud tedy hamiltonián nezávisí na čase (nutně sám se sebou komutuje), existují společné vlastní stavy $\hat{H}$ a $\hat{U}(\Delta t)$ a podle vztahu (30) bude časový vývoj nějakého vlastního stavu $\psi_v(\mathbf{x})$ popsán vlnovou funkcí $\psi_v(\mathbf{x}, t) = \psi_v(\mathbf{x}) e^{-i\Delta t E_v/\hbar}$ (E_v je odpovídající vlastní energie).
- $e^{-i\Delta t E_v/\hbar}$ je vlastní číslo $\hat{U}(\Delta t)$ pro vlastní stav $\psi_v(\mathbf{x})$.
- Pokud se podíváme zpět na vlnové funkce volné částice $\psi_p(\mathbf{x}, t)$ (10) a $\psi_{Elm}(\mathbf{x}, t)$ (20), vidíme, že exponenciální faktor $e^{-i\Delta t E/\hbar}$ již obsahují.
- Operátory $\hat{U}(\Delta t)$ jsou unitární (viz (29)).
- Operátory $\hat{U}(\Delta t)$ tvoří grupu s generátorem $\hat{H}$.
- Podobně jako v případech translace, rotace a parity máme operaci symetrie, tj. spojitý posuv v čase, ze které vyplývá zachování odpovídající veličiny – energie.

Operátor energie

- Pokud hamiltonián závisí na čase, lze přesto operaci posuvu vlnové funkce v čase formálně vyjádřit pomocí 'operátoru energie' $\hat{E}$.
- Formálně tento koncept vychází ze Schrödingerovy rovnice

$$\hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \psi(\mathbf{x}, t). \quad (31)$$

- 'Operátor energie' pak identifikujeme formálně s derivací podle času:

$$\hat{E} \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (32)$$

- Operátor posuvu času (evoluční operátor) pak můžeme zapsat analogicky k výrazu (29) jako

$$\hat{U}(\Delta t) = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \Delta t \hat{E} \right). \quad (33)$$

- V české literatuře se pojem operátor energie používá výhradně pro hamiltonián.

Matematické postuláty grupy

- Nechť $\mathcal{G}$ je množina prvků, mezi kterými je definována binární operace 'násobení' (symbol '*'), jež má následující vlastnosti:
 - Pro libovolné $c = a * b$, kde $a, b \in \mathcal{G}$, platí, že $c \in \mathcal{G}$ (uzavřenost).
 - Existuje prvek $e \in \mathcal{G}$, takže platí $a * e = e * a = a$ pro každé $a \in \mathcal{G}$ (existence jednotkového/nulového/neutrálního prvku).
 - Ke každému prvku $a \in \mathcal{G}$ existuje tzv. inverzní prvek a^{-1} tak, že $a * a^{-1} = a^{-1} * a = e$ (existence inverzního prvku).
 - Pro libovolné $a, b, c \in \mathcal{G}$ platí, že $a * (b * c) = (a * b) * c \equiv a * b * c$ (asociativita).
- Příklady:
 - grupa celých čísel s grupovou operací sčítání a neutrálním prvkem 0;
 - grupa všech zlomků m/n , kde m a n jsou kladná přirozená čísla, s operací násobení a jednotkovým prvkem $1/1$;
 - $SO(3)$: grupa rotací kolem počátku trojrozměrného prostoru reprezentovaná ortogonálními maticemi 3×3 ; grupová operace násobení je součin matic a jednotkovým prvkem jednotková matice 3×3 ;
 - O_h : grupa operací symetrie krychle (pravidelného osmistěnu);
 - grupa posuvů (translací) geometrické mřížky v 3D prostoru.

Další matematické pojmy

- Podgrupou grupy $\mathcal{G}$ je každá podmnožina $\mathcal{G}$, která je zároveň grupou vzhledem ke stejné grupové operaci.
- Množina generujících prvků grupy $\mathcal{G}$ (tzv. 'generátory') se nazývá podmnožina prvků z $\mathcal{G}$, ze kterých je možné vygenerovat celou grupu $\mathcal{G}$ pomocí binární grupové operace.
Může existovat v principu více takových množin.
Definice není zcela jednoznačná.
- Řádem grupy $\mathcal{G}$ se nazývá počet jejích prvků (existují grupy konečného i nekonečného řádu).
Řádem prvku $a \in \mathcal{G}$ je takové minimální přirozené číslo $m (> 0)$, že $a^m = e$.
- Abelova (či abelovská) grupa je grupa s komutativní grupovou operací.
- Lieovy grupy jsou (zhruba řečeno) diferencovatelné grupy, tj. závisejí na parametru či parametrech, podle kterých můžeme grupové prvky 'derivovat' (příklady: $\hat{T}(\Delta x)$, $\hat{R}(\Delta \varphi, \mathbf{u})$ a $\hat{U}(\Delta t)$).

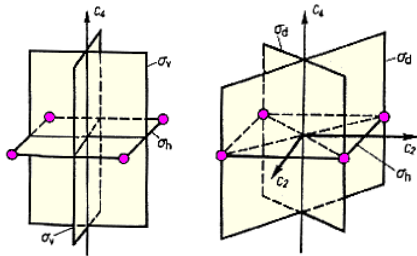
- 1 Úvod
- 2 Spojité symetrie
- 3 Bodové symetrie**
- 4 Translační symetrie, prostorové grupy
- 5 Reprezentace grup

Konečné bodové grupy

- Bodová grupa je množina operací symetrie nějakého prostorového objektu, které zachovávají jeden bod prostoru (počátek).
- Operace symetrie je taková operace, která převádí objekt na sebe sama.
- Dimenze prostoru může být libovolná: 1, 2, 3, ...
- Operace symetrie jsou izometrické, tj. zachovávají vzdálenost.
- Všechny bodové grupy v 3D prostoru jsou podgrupou grupy $O(3)$ – grupa ortogonálních transformací v 3D prostoru zachovávajících jeden pevný bod (ortogonální matice 3×3).
- Takové ortogonální transformace se dělí na
 - vlastní rotace a
 - nevlastní rotace (zrcadlení, inverze).
- Pokud se týče bodových grup symetrií konečného řádu, podrobnější rozbor ukazuje, že ve 3D prostoru existuje 7 (nekonečných) tříd takových bodových grup plus 7 dalších konečných grup.
 - Máme tedy následující třídy: C_n , S_{2n} , C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nd} a D_{nh}
 - a k tomu další grupy: T , T_d , T_h , O , O_h , I a I_h .

Konečné bodové grupy

- Vysvětlení symbolů:
 - C označuje cyklickou grupu, S pak grupu obsahující nevlastní rotace ('der Spiegel' = zrcadlo); D označuje grupy odvozené z grupy symetrií pravidelného mnohoúhelníku (dihedrální grupy).
 - T označuje grupu symetrie pravidelného čtyřstěnu (tetraedr), O grupu symetrie krychle či pravidelného osmistěnu (oktaedr) a I grupu symetrie pravidelného dvacetistěnu (ikosaedr) nebo dvanáctistěnu (dodekaedr). (Všechny tyto mnohostěny tvoří skupinu platónských těles.)
- Dále z vlastních a nevlastních rotací získáme všechny uvedené grupy:
 - σ_h : zrcadlení podle (horizontální) roviny kolmé na 'hlavní' osu rotace;
 - σ_v : zrcadlení podle (vertikální) roviny, v níž 'hlavní' osa rotace leží;
 - σ_d : zrcadlení podle (diagonální, dihedrální) roviny, která půlí úhel mezi párem dvojčetných os kolmých 'hlavní' osu rotace.



Konečné bodové grupy

- Výše uvedené označení grup se nazývá Schoenfliesovo; existuje také mezinárodní označení (neboli Hermann-Mauguin).
- Mezinárodní označení není nutně označení dané grupy, ale spíše 'hlavního' prvku symetrie dané grupy:
 - n -četná rotační osa: n
 - n -četná inverzní osa: $\bar{n}$
 - n -četná rotační osa s kolmou rovinou zrcadlení: n/m (nebo $\frac{n}{m}$)
 - n -četná rotační osa s rovinami zrcadlení obsahujícími tuto osu: nm
 - atd. (viz např.
https://en.wikipedia.org/wiki/Hermann-Mauguin_notation)
 - obecně může mít mezinárodní označení bodové grupy až tři symboly, které po řadě odpovídají třem vyznačným prvkům symetrie dané grupy (spojených obvykle s významnými směry).
- Následující tabulka udává Schoenfliesovo označení a symboly v mezinárodní notaci spolu s příkladem dané grupy pro $n = 6$ (nebo $n = 3$) a prvky (generátory) dané grupy.
 - c_n znamená otočení o úhel $2\pi/n$ (nebo $360^\circ/n$)
 - součin $\sigma_h\sigma_v$ je vlastně dvojčetná rotace podle osy kolmé na obě roviny zrcadlení

Konečné bodové grupy

Schoen.	označení		příklad	prvky	řád
	mez. s.n	mez. l.n			
C_n	n	n	C_6 	C_n	n
S_{2n}	$\overline{2n}$	$\overline{n}$	S_6 	$C_n, C_{2n}\sigma_h$	$2n$
C_{nh}	n/m	$\overline{2n}$	C_{6h} 	C_n, σ_h	$2n$
C_{nv}	nmm	nm	C_{6v} 	C_n, σ_v	$2n$
D_n	$n22$	$n2$	D_6 	$C_n, \sigma_h\sigma_v$	$2n$
D_{nh}	n/mmm	$\overline{2n}2m$	D_{6h} 	C_n, σ_h, σ_v	$4n$
D_{nd}	$\overline{2n}2m$	$\overline{n}m$	D_{6d} 	$C_{2n}\sigma_h, \sigma_v$	$4n$

s.n (l.n) znamená sudé n (liché n).

Další používané označení bodových grup: $C_i \equiv S_2$ ($\bar{1}$), $C_s \equiv C_{1h}$ (m).

C_1 , C_i a C_s jsou tzv. bezosé grupy (*nonaxial groups*).

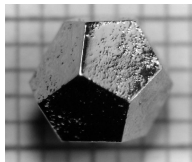
Konečné bodové grupy

- Další tabulka specifikuje zbývající konečné grupy symetrií (tj. pro platónská tělesa).

označení		příklad	prvky	řád
Schoen.	mezinárod.			
T	23		$3 \times c_2, 4 \times c_3$	12
T_d	$\bar{4}3m$		$3 \times c_4 \sigma_h, 6 \times \sigma_d + T$	24
T_h	$m\bar{3}$		$4 \times c_6 \sigma_h, 3 \times \sigma_h, i + T$	24
O	432		$3 \times c_4, 4 \times c_3, 6 \times c_2$	24
O_h	$m\bar{3}m$		$4 \times c_6 \sigma_h, 6 + 3 \times \sigma_h, 6 \times c_4 \sigma_h, i + O$	48
I	532		$6 \times c_5, 10 \times c_3, 15 \times c_2$	60
I_h	$\bar{5}3m$		$6 \times c_{10} \sigma_h, 10 \times c_6 \sigma_h, 15 \times \sigma_h, i + I$	120

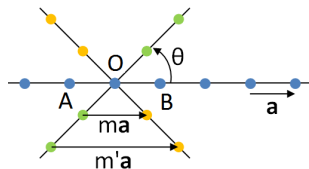
Konečné bodové grupy

- Poznámky k tabulce platónských těles:
 - Grupa T_d je úplnou grupou symetrie pravidelného čtyřstěnu (včetně nevlastních rotací).
 - Grupa T_h má stejné vlastní rotace jako grupa T , ale ostatní operace (nevlastní rotace) se liší od T_d (i je inverze). Na obrázku je tzv. pentagondodekaedr (*pyritohedron*) (tj. dvanáctistěn se všemi stejnými ale nepravidelnými pětiúhelníky), který má grupu symetrie T_h .
 - Vizualizace na stránce <http://symmetry.otterbein.edu/gallery/> umožňují operace symetrie názorně pochopit.
 - Krychle a osmistěn jsou duální mnohostěny, tj. počet vrcholů a stěn jsou prohozené.
 - Stejně je tomu pro pravidelný dvanáctistěn a dvacetistěn.
 - Čtyřstěn je duální sám k sobě.
- Kvazikrystaly velice často vykazují ikosaedrální (tj. pětičetnou) symetrii v difraktogramech. Na obrázku je příklad kvazikrystalu Ho-Mg-Zn, kdy i vnější tvar odpovídá této symetrii.



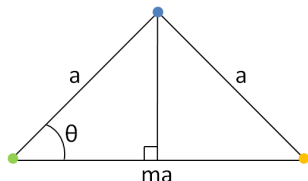
Krystalografické bodové grupy

- Použijeme nyní konečné bodové grupy na krystalické (translačně-symetrické) mřížky.
- Jednak díky diskrétnímu charakteru mřížek je zřejmé, že i počet bodových operací mřížek je konečný (pro vhodně zvolený referenční bod) a tudíž si vystačíme s konečnými bodovými grupami.
- Na druhé straně požadavek translační symetrie (periodicity) přináší určitá omezení na možné konečné bodové grupy, které se mohou uplatnit v krystalických mřížkách.
- Uvažujme dále řetízek atomů, který je součástí 3D (či 2D) krystalu, přičemž osa rotace nějaké bodové operace symetrie je kolmá na tento řetízek a prochází bodem O – viz obrázek.
- Provedeme-li operaci symetrie, která spočívá v otočení o úhel $\theta = +2\pi/n$ kolem bodu O, posune se modrý atom A do nejbližší polohy označené zeleně.



Krystalografické bodové grupy

- Provedeme-li obdobně rotaci o úhel $\theta = -2\pi/n$ kolem bodu O, posune se modrý atom B do nejbližší polohy označené oranžově.



- Vzdálenost mezi posunutými atomy A a B (které jsou rovněž součástí periodické mřížky) potom bude $r_1 = ma$, kde m je nějaké celé číslo.
- Podle obrázku je však vzdálenost mezi posunutými body rovna $r_2 = 2a \cos \theta$.
- Jelikož $r_1 = r_2$, dostáváme rovnici

$$2 \cos \frac{2\pi}{n} = m, \quad (34)$$

která má řešení pouze pro $n = 1, 2, 3, 4, 6$ (pro různá $|m| \leq 2$).

- Vidíme tedy, že 3D (2D) periodicitu je kompatibilní pouze s (netriviálními) rotacemi o úhly π , $2\pi/3$, $\pi/2$ a $\pi/3$ (tj. 180° , 120° , 90° a 60°) a jejich násobky.

Krystalografické bodové grupy

- Někdy se toto tvrzení nazývá *crystallographic restriction theorem* (viz https://en.wikipedia.org/wiki/Crystallographic_restriction_theorem, kde se nacházejí další podrobnosti a důkazy).
- Díky tomuto omezení, je nutno zredukovat i počet konečných bodových grup, které jsme doposud uvažovali.
- Nakonec se tedy dostáváme k 32 krystalografickým bodovým grupám.
- Ze sedmi tříd bodových grup (C_n , C_{nv} , C_{nh} ...) vybereme 27 grup – viz tabulka napravo.
- Zde musíme ovšem vyloučit grupy D_{4d} , D_{6d} , S_8 a S_{12} , které obsahují některé 'zakázané' operace.
- Dále pak dodáme pět grup pro platónská tělesa: T , T_d , T_h , O a O_h .

n	1	2	3	4	6
C_n	C_1	C_2	C_3	C_4	C_6
C_{nv}	$C_{1v}=C_{1h}$	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}
C_{nh}	C_{1h}	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	C_{6h}
D_n	$D_1=C_2$	D_2	D_3	D_4	D_6
D_{nh}	$D_{1h}=C_{2v}$	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{6h}
D_{nd}	$D_{1d}=C_{2h}$	D_{2d}	D_{3d}	D_{4d}	D_{6d}
S_{2n}	S_2	S_4	S_6	S_8	S_{12}

Krystalografické bodové grupy

- Následující tabulka uvádí krystalografické bodové grupy rozčleněné podle krystalografických soustav a systém jejich vztahů.

Class	Group names					
Cubic	23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$	
Hexagonal	6	$\bar{6}$	$\frac{6}{m}$	622	6mm	$\bar{6}2m$
Trigonal	3	$\bar{3}$		32	3m	$\bar{3}m$
Tetragonal	4	$\bar{4}$	$\frac{4}{m}$	422	4mm	$\bar{4}2m$
Monoclinic Orthorhombic	2		$\frac{2}{m}$	222	m	mm2
Triclinic	1	$\bar{1}$				

Subgroup relations of the 32 crystallographic point groups
(rows represent group orders from bottom to top as: 1,2,3,4,6,8,12,16,24, and 48.)

- 32 krystalografických grup definuje 32 krystalografických tříd.

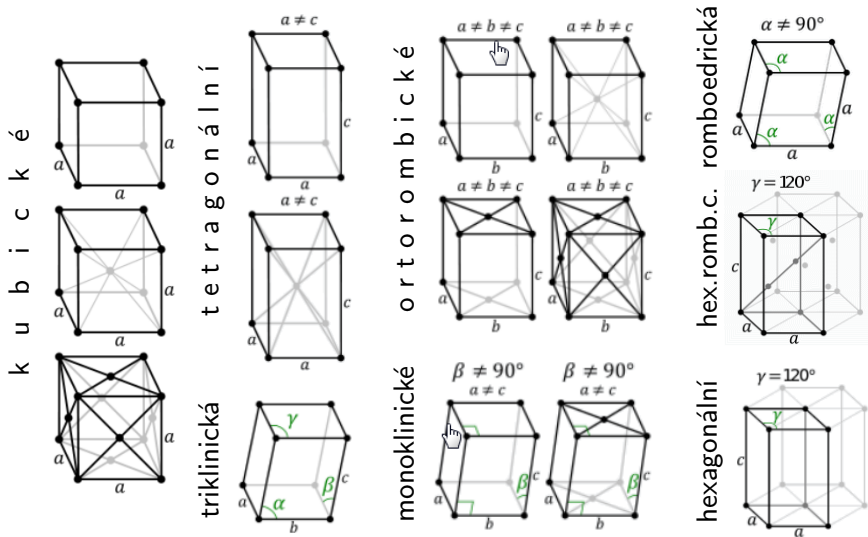
- 1 Úvod
- 2 Spojité symetrie
- 3 Bodové symetrie
- 4 Translační symetrie, prostorové grupy**
- 5 Reprezentace grup

Krystalografické soustavy

- V dalším výkladu uvážíme bodové symetrie krystalické mřížky zároveň s translačními.
- Takové úvahy vedou na pojem prostorové grupy, která obsahuje všechny symetrické operace – bodové, translační i ‘smíšené’ – pro krystalovou mřížku.
- Geometrický a grupový rozbor vede k poznatku, že existuje 7 krystalografických soustav, které se odlišují parametry tzv. Bravaisovy buňky, která generuje geometrickou mříž krystalové mřížky.
- V rámci těchto 7 soustav existuje 14 typů geometrických mříží:
 - ❶ 3× kubická (krychlová, *cubic*)
 - ❷ 2× tetragonální (čtverečná, *tetragonal*)
 - ❸ 4× ortorombická (kosočtverečná, rombická, *orthorhombic*)
 - ❹ 2× trigonální (klencová, *trigonal*)
 - ❺ 1× hexagonální (šesterečná, *hexagonal*)
 - ❻ 2× monoklinická (jednoklonná, *monoclinic*)
 - ❼ 1× triklinická (trojklonná, *triclinic*)
- V případě trigonální a hexagonální soustavy je jeden typ mříže shodný.

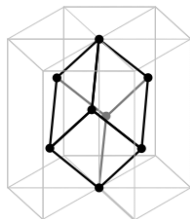
Krystalografické soustavy

- 14 typů Bravaisových buněk/mříží a 7 mřížových systémů:



Krystalografické soustavy

- Romboedrická Bravaisova mříž spadá do trigonální soustavy, kam zároveň spadá i mříž hexagonální.
- Hexagonální mříž však spadá i do hexagonální soustavy.
- V anglické (i další cizojazyčné) literatuře se někdy vyskytuje pojem 'krystalová rodina' (*crystal family*), kdy trigonální a hexagonální soustavu sloučíme do jedné hexagonální 'rodiny'.
Důvodem pro to je skutečnost, že pro tyto dvě soustavy můžeme (ale ne vždy musíme) použít hexagonální buňku.
- Pokud je v dané soustavě více typů mříží, liší se centrováním, které může být prostové, plošné nebo bazální.
V případě trigonální soustavy a romboedrické mříže potom mluvíme o romboedrickém centrování hexagonální mříže, pokud použijeme hexagonální buňku (viz obrázek hex.romb.c.).



- Důvodem zavedení Bravaisovy buňky je to, že její symetrie odpovídá bodové symetrii příslušné mříže (což primitivní buňka mnohdy nesplňuje).
- V případě hexagonální mříže není Bravaisovou buňkou rovnoběžnostěn ale šestiboký hranol.
- Výpočty elektronové struktury pro periodické systémy provádíme obvykle pro primitivní buňku (kromě případů s defekty).
- V mezinárodní notaci pro označování mřížek se jednotlivé typy centrování označují jako:
 - P – primitivní, tj. necentrována (*primitive*)
 - R – romboedrická (*rhombohedral*), tj. také primitivní ale speciálního typu
 - F – plošně centrována (*face centered*)
 - I – prostorově centrována (*body centered*)
 - A, B, C – bazálně centrované, podle typu stěny
 - D – diagonální (pro romboedricky centrovanou hexagonální mříž)
- Nyní už máme všechny podstatné pojmy a (mezinárodní) symboliku k zavedení a popisu prostorových grup.

Prostorové grupy

- Prostorové grupy popisují translační a bodovou symetrii reálných krystalových mříží.
- Takové mříže získáme z geometrických Bravaisových mříží přidáním hmotné báze tvořené jedním nebo více atomy ke geometrickým mřížovým bodům (hmotná báze je stejná pro každý mřížový bod).
- To, kde se střetává geometrie s fyzikou, je vzájemná interakce mezi atomy, která vede na různé typy meziatomových vazeb v rámci krystalové mřížky.

A následně na různé typy uspořádání atomů v rámci krystalických mřížek.

O stabilitě dané krystalické mřížky nakonec rozhodují i termodynamické vlivy (přes kmity atomů), které při vyšších teplotách mohou vést na jiný typ atomového uspořádání.

Roli může hrát i tlak, kterému je mřížka vystavena.

- V případě magnetických látek je nutno uvážit i tzv. magnetické symetrie (kterými se zde zabývat nebudeme).

Prostorové grupy

- Provést klasifikaci prostorových grup podle typu atomové báze je zdoluhavý proces.
- Taková klasifikace byla dokončena na konci 19. století (1891–2; Fjodorov, Schoenflies).
- Kromě čistě bodových a translačních operací symetrie, je nutno uvažovat i další prvky symetrie, které jsou 'smíšené' a kombinují vlastní i nevlastní rotace s neprimitivními translacemi (posuv o neceločíselné násobky primitivních translačních vektorů).
- Takovými smíšenými prvky symetrie jsou šroubové osy (*screw axes*) and skluzové roviny (*glide planes*).
- Postupem času se ujala mezinárodní klasifikace prostorových grup, kterou zaštiťuje Mezinárodní krystalografická unie (IUCr; <http://www.iucr.org>).
- Existuje i Schoenfliesovo označení (symbol bodové grupy + pořadové číslo prostorové grupy); používají se i další typy označení.
- V rámci jedné prostorové grupy může existovat několik či (∞) mnoho atomových uspořádání.

Prostorové grupy

- Následující tabulka udává počty prostorových grup pro jednotlivé krystalografické a mřížové soustavy spolu s hlavním bodovým prvkem symetrie:

Crystal family	Crystal system	Required symmetries of point group	Point groups	Space groups	Bravais lattices	Lattice system
Triclinic		None	2	2	1	Triclinic
Monoclinic		1 twofold axis of rotation or 1 mirror plane	3	13	2	Monoclinic
Orthorhombic		3 twofold axes of rotation or 1 twofold axis of rotation and 2 mirror planes.	3	59	4	Orthorhombic
Tetragonal		1 fourfold axis of rotation	7	68	2	Tetragonal
Hexagonal	Trigonal	1 threefold axis of rotation	5	7	1	Rhombohedral
				18	1	Hexagonal
	Hexagonal	1 sixfold axis of rotation	7	27		
Cubic		4 threefold axes of rotation	5	36	3	Cubic
6	7	Total	32	230	14	7

Prostorové grupy

- Mezinárodní označení prostorové grupy (PG) se skládá z několika znaků (či symbolů):

$$C_t o_1 o_2 o_3 , \quad (35)$$

kde C_t udává typ centrování a o_1, o_2, o_3 označují charakteristické operace symetrie, přičemž o_3 nebo i o_2 mohou chybět.

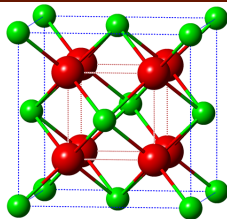
- Takže např. pro triklinický krystalový systém existují pouze dvě PG:
 - $P1$: primitivní triklinická mříž bez bodové symetrie (s identitou),
 - $P\bar{1}$: primitivní triklinická mříž s inverzí (a identitou).
- Tyto PG mají v mezinárodním seznamu PG čísla 1 a 2; odpovídající Schoenfliesovo označení je C_1^1 a C_i^1 ($C_i = S_2$).
- Dalším důležitým údajem o prostorové grupě jsou možné polohy atomů v Bravaisově mříži. Pro triklinické PG to jsou tyto polohy:
 - $P1$: $1a (x, y, z)$,
přičemž x, y a z jsou frakce (primitivních) translací a, b a c ;
 - $P\bar{1}$: $1a (0, 0, 0)$, $1b (0, 0, \frac{1}{2})$, $1c (0, \frac{1}{2}, 0)$, $1d (\frac{1}{2}, 0, 0)$, $1e (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $1f (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $1g (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $1h (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $2i \{x, y, z\}$ a $\{\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}\}$;
symboly $1a, 2a, 1b$ atd. označují tzv. Wyckoffovy polohy v buňce.

- Pro identifikaci operací symetrie výpočtem je obvykle důležitá volba počátku souřadnic, protože na ní závisí konkrétní tvar translací a rotací.
- I když pro PG $P1$ není podstatné, kam umístíme počátek souřadnic, pro $P\bar{1}$ za počátek zvolíme střed inverze (viz předchozí Wyckoffovy pozice).
- I jenom krátký přehled 230 prostorových grup není dost dobře možné provést z důvodů časových, ukážeme si pouze několik konkrétních příkladů, které zahrnují i složitější typy operací symetrie.
- Kompletní přehled je pak na tzv. *Bilbao Crystallographic Server* (<http://www.cryst.ehu.es/>).
- Přehled všech PG je i na Wikipedii (bez velkých detailů) (https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_space_groups).

- IUCr vydává obsáhlé *International Tables for Crystallography*, přístup je však placený; viz <http://it.iucr.org/A/> .
Tabulky obsahují nejen přehled PG, ale další údaje a přehledy týkající se operací symetrie krystalů a příslušných grup.
- Český server o krystalografii (výukové texty) se nachází na adrese <http://www.xray.cz/krystalografie/> .
- Variabilitu krystalových struktur a s tím souvisejících prostorových grup budeme demonstrovat na třech známých polymorfech (strukturních modifikacích) dioxidu zirconia ZrO_2 :
 - monoklinický, PG #14 ($P2_1/c$) - minerál baddeleyit, 0–1400 K,
 - tetragonální, PG #137 ($P4_2/nmc$) - tetragonální fluorit, 1400–2600 K,
 - kubický, PG #225 ($Fm\bar{3}m$) - (kubický) fluorit, 2600–3000 K.

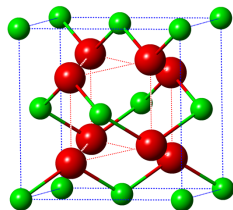
Prostorové grupy

- Kubický fluorit (viz obrázek) má 4 atomy **Zr** a 8 atomů **O** na Bravaisovu buňku.
- Atomy Zr mají kubické okolí (grupa O_h), kdežto atomy O mají okolí tetraedrické (T_d).
- Primitivní buňka má 1 atom Zr a 2 atomy O.
- Prostorová grupa $Fm\bar{3}m$ (O_h^5) má bodovou grupu symetrie O_h (s bodovými prvky symetrie uvedenými na str. 28). Operace symetrie PG neobsahují žádné 'smíšené' prvky.
- Obsazené Wyckoffovy pozice jsou následující:
 - Zr - $4a$ $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
 - O - $8c$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ a $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
- Další (nyní neobsazené) Wyckoffovy pozice pro grupu $Fm\bar{3}m$ jsou $4b$, $24d$, $24e$, $32f$, $48g$, $48h$, $48i$, $96j$, $96k$ a $192l$, což je možno nalézt zde: <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list?gnum=225>.
- Počátek souřadnic může být v libovolném atomu Zr.



Prostorové grupy

- Tetragonální fluorit má 2 atomy Zr a 4 atomy O na Bravaisovu/primitivní buňku.
- Obrázek vpravo ukazuje buňku s dvojnásobným počtem atomů (porovnej s kubickým případem).
- Symetrie okolí atomu Zr má bodovou grupu D_{2d} , kdežto atomy O mají okolí typu C_{2v} .
- Prostorová grupa $P4_2/nmc$ (D_{4h}^{15}) má bodovou grupu symetrie D_{4h} (s bodovými prvky symetrie uvedenými na str. 27).
- Operace symetrie PG obsahují 'smíšené' prvky: šroubové osy i skluzové roviny.
- Nalezení operací symetrie je nyní složitější než v případě kubického fluoritu.
- Šroubové osy mají v mezinárodním označení tvar: k_f , což identifikuje k -četnou šroubovou osu rotace s posuvem o frakci f/k příslušného rozměru buňky podél šroubové osy, $f = 1, 2, \dots, k-1$.



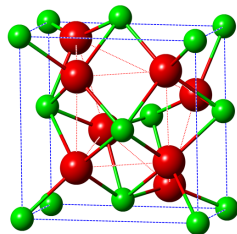
Prostorové grupy

- Skluzové roviny jsou označovány jako a , b , c , n , d a e a popisují zrcadlení podle určité roviny následované posuvem podél určitého směru v této rovině:
 - a , b nebo c je zrcadlení podle roviny obsahující translační vektory a , b nebo c a následný posuv o $\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}b$ nebo $\frac{1}{2}c$ v této rovině (osový skluz).
 - n je zrcadlení a posuv o $\frac{1}{2}$ diagonály určité stěny/roviny v buňce (úhlopříčný skluz).
 - d je stejné jako n , ale posuv nastane o $\frac{1}{4}$ diagonály (diamantový skluz).
 - e je 'dvojitý skluz' (dvě zrcadlení, dva různé osové skluzy ve stejné rovině).
- Tzv. úplný symbol PG je následující: $P 4_2/n 2_1/m 2/c$, což v překladu do jazyka operací symetrie znamená:
 - P - primitivní tetragonální Bravaisova mříž;
 - $4_2/n$ - identifikuje 4-četnou šroubovou osu s posuvem o $\frac{2}{4}c$ ve směru kolmém na skluzovou rovinu typu n (kolmou na směr c);
 - $2_1/m$ - 2-četná šroubová osa (podle směrů a a b) kolmá na příslušnou rovinu zrcadlení;
 - $2/c$ - 2-četná rotační osa kolmá na osový skluz c .

- Obsazené Wyckoffovy pozice jsou následující:
 - Zr - $2a$ $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
 - O - $4d$ $(0, \frac{1}{2}, z)$, $(0, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, -z + \frac{1}{2})$, $(0, 0, -z)$ ($z \approx 0.05$)
- Další (nyní neobsazené) Wyckoffovy pozice pro grupu $P4_2/nmc$ jsou $2b$, $4c$, $8e$, $8f$, $8g$ a $16h$, což nalezneme zde:
<http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list?gnum=137&gor=1>.
- Některé PG (jako např. $P4_2/nmc$) mají více možností volby počátku souřadnic.
- Rozměry buňky známé z experimentu jsou $a \cong 5.10 \text{ \AA}$ a $c/a \cong 1.01$ (pro buňku na obrázku na str. 46).
V podstatě stejný rozměr ($a \cong 5.12 \text{ \AA}$) dostaneme pro kubický fluorit.
- Monoklinické ZrO_2 má 'nižší' symetrii než kubická a tetragonální fáze.

Prostorové grupy

- Struktura monoklinického baddeleyitu je naznačena na obrázku vpravo.
- Na první pohled se podobá kubickému a tetragonálnímu fluoritu (v čem?), nicméně jsou zde rozdíly.
- Okolí atomů Zr a O nemá tentokrát žádné netriviální bodové symetrie.
- Primitivní/Bravaisova buňka obsahuje 4 atomy Zr a 8 atomů O.
- Prostorová grupa je $P2_1/c$ (C_{2h}^5) má bodovou grupu symetrie C_{2h} (s bodovými prvky symetrie uvedenými na str. 27).
- Označení PG není třeba komplikovaně 'dešifrovat', protože důležité prvky symetrie – $2_1/c$, tj. 2-četná šroubová osa kolmá na osový skluz c – jsou evidentní.
- Další netriviální operací symetrie je pouze inverze (v jejímž středu je počátek souřadnic).
- Obsazená Wyckoffova pozice je pouze jedna



$$4e: \quad (x, y, z), \quad (-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}), \quad (-x, -y, -z), \quad (x, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}).$$

Prostorové grupy

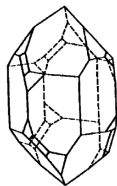
- Je ale obsazena trojnásobně s různými souřadnicemi (x, y, z) pro $1 \times \text{Zr}$ a $2 \times \text{O}$:
 - $(0.27, 0.04, 0.21)$ Zr,
 - $(0.06, 0.33, 0.35)$ O(1),
 - $(0.45, 0.76, 0.48)$ O(2).
- Tyto souřadnice jsou známy z experimentu, ale dají se i získat optimalizací rozměrů a monoklinického úhlu buňky ($\sim 99.2^\circ$) zároveň se souřadnicemi atomů.
- Další Wyckoffovy pozice $2a$, $2b$, $2c$ a $2d$ pro $P2_1/c$ jsou uvedeny zde:
<http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list?gnum=14&gua=b>
- Dále platí, že $a \cong 5.15 \text{ \AA}$ a také $b/a \cong 1.01$ a $c/a \cong 1.03$, takže buňka má všechny strany téměř stejně dlouhé.
- Objem na 'molekulu' ZrO_2 je největší ze všech diskutovaných fází.
- Dále je zajímavé se podívat na koordinaci atomů: v kubickém a tetragonálním fluoritu mají atomy Zr 8 O v okolí, kdežto v monoklinické fázi je to pouze 7.

Prostorové grupy

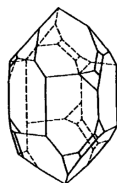
- S prostorovými grupami souvisí i pojem chiralidy (pravo- či levotočivosti), což je spíše už topologický pojem.

Existuje 11 párů PG (např. $P3_121$ a $P3_221$), které popisují symetrii v P- a L-‘fázích’ dané látky.

Známým příkladem je α -křemen (na obrázku).



Left-handed



Right-handed

- Zajímavý je i pohled na statistiku jednotlivých PG v databázích krystalových struktur.
- Podle údajů na začátku roku 2015 bylo v *Cambridge Structural Database* ca 750 tisíc záznamů struktur (s plně identifikovanou PG) a z toho bylo
 - 34.6 % PG $P2_1/c$,
 - 24.4 % PG $P\bar{1}$,
 - 8.3 % PG $C2/c$,
 - $P2_12_12_1$, $P2_1$, $Pbca$, $Pna2_1$, $Pnma$, Cc , atd. ($< 1\%$).

Prostorové grupy

- Poznámky:

- Ne všechny operace symetrie dané mříže v rámci určité PG spadají do PG (např. to mohou být operace symetrie okolí Wyckoffových (atomových) poloh).
- Na vizualizaci operací symetrie PG je vhodný program SGV (*Space Group Visualizer*), který se dal získat na adrese <http://www.spacegroup.info/>.
- Existuje i inverzní problém: máme určité uspořádání atomů v krystalu a rádi bychom zjistili prostorovou grupu a operace symetrie mříže. Lze použít aplikaci FINDSYM na stránce <https://stokes.byu.edu/iso/findsym.php>.
- V počítači můžeme 'vyrobit' (nebo si i vymyslet) mnoho krystalových struktur (sloučenin), které experimentálně nebyly nalezeny.
- Na druhé straně můžeme hledat výpočtem struktury/sloučeniny s požadovanými vlastnostmi a pak se je pokusit vyrobit i v realitě.
- Z experimentálního hlediska difrakce (rentgenová, elektronová, neutronová) slouží k experimentálnímu určení struktury krystalických PL (ale nejenom krystalů).

Prostorové grupy v dalších dimenzích

- Pojem prostorové grupy se vztahuje i na prostory dimenze jiné než 3, což dokumentuje následující tabulka.

dimenze	kr.třídy	Br.mříže	pr.grupy
1	2	1	2
2	10	5	17
3	32	14	230
4	271	74	4894
5	955	189	222097
6	7103	841	28927915(+)

- V 1D případě dostaneme triviálně dvě PG (s inverzí a bez inverze).
- Pro 2D prostor je PG už 17 a jsou stručně popsány na stránce:
https://en.wikipedia.org/wiki/Space_group#Table_of_space_groups_in_2_dimensions_.28wallpaper_groups.29
- Pro 4D a více dimenzionální prostory je bádání jistě zajímavé, ale bez zřejmých aplikací pro PL.

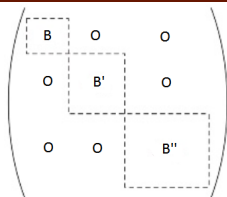
- 1 Úvod
- 2 Spojité symetrie
- 3 Bodové symetrie
- 4 Translační symetrie, prostorové grupy
- 5 Reprezentace grup**

Co je to reprezentace grupy

- Výše (str. 6 a 10) jsme diskutovali reprezentace spojitě translační a rotační grupy pomocí unitárních operátorů ($\hat{T}(\Delta \mathbf{x})$ a $\hat{R}(\Delta \varphi, \mathbf{u})$).
- Obecně je reprezentace nějaké grupy libovolné zobrazení grupy na matematické objekty, které zachovává grupovou operaci.
- Takové zobrazení může být homomorfní nebo izomorfní (zachovává řád grupy).
- V kvantové fyzice se často používá zobrazení grupy (symetrie) na unitární matice (s grupovou operací násobení matic).
- V části o Blochově teorému jsme definovali translační operátory $\hat{T}_n(\mathbf{k})$, které realizují (periodickou) translaci o vektor $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$, což jsou vlastně 1D unitární matice s vlastními čísly $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}$, které reprezentují grupu translací.
- Dalším příkladem je konečně dimenzionální podprostor Hilbertova prostoru, kde určité operátory můžeme vyjádřit pomocí matic (např. hamiltonián, moment hybnosti), které pak komutují s maticovou reprezentací grupy symetrie na tom samém podprostoru.

Reducibilní a ireducibilní reprezentace

- Maticová reprezentace $\Gamma_{\mathcal{G}}$ grupy $\mathcal{G}$ se nazývá ireducibilní (nerozložitelná), pokud ji nelze maticovou operací podobnosti ($A m A^{-1}$) rozdělit na dva nebo více diagonálních bloků (stejných pro všechny prvky $m \in \Gamma_{\mathcal{G}}$).
- V případě reducibilní reprezentace tomu je naopak (viz obrázek; oblasti 'O' obsahují samé nuly).
- Z matematického hlediska je možné provést rozklad dané reprezentace na ireducibilní pomocí zavedení tzv. charakteru reprezentace a 'projekcí' dané reprezentace na známé ireducibilní reprezentace dané bodové grupy.
- K teorii reprezentací bodových grup přispěl významně německý matematik F.G. Frobenius (na konci 19. století).
- Charakterem prvku $m(g) \in \Gamma_{\mathcal{G}}$ (unitární reprezentace) prvku grupy $g \in \mathcal{G}$ se nazývá stopa matice $m(g)$:



$$\chi(m(g)) = \text{Tr } m(g). \quad (36)$$

Rozklad reducibilní reprezentace

- Pokud je unitární reprezentace $\Gamma_{\mathcal{G}}$ ireducibilní, potom

$$\sum_{g \in \mathcal{G}} \chi^*(m(g)) \chi(m(g)) = \sum_{g \in \mathcal{G}} |\chi(m(g))|^2 = |\mathcal{G}|, \quad (37)$$

kde $|\mathcal{G}|$ je řád grupy $\mathcal{G}$.

- V případě reducibilní reprezentace bude součet (37) celočíselným násobkem $|\mathcal{G}|$.
- Charakter prvků reprezentace grupy je invariantní vůči podobnostní transformaci.
- Pro rozklad reducibilních reprezentací je důležitý pojem tříd prvků grupy.
- Třídou prvků grupy rozumíme podmnožinu grupy, ve které jsou prvky sdružené, tj. svázané podobnostní transformací.
- Například pro oktaedrickou grupu O (432) existují následující třídy: E (jednotkový prvek), $8C_3$ (rotace o $2\pi/3$ kolem 8 trojčetných os), $6C_4$ (rotace o $2\pi/4$ kolem 6 čtyřčetných os), $3C_2$ (rotace o $2\pi/2$ kolem 6 dvoučetných os) a $6C'_2$ (rotace o $2\pi/2$ kolem jiných 6 dvoučetných os).

Rozklad reducibilní reprezentace

- Díky tomu, že podobnostní transformace nemění stopu matice, všechny prvky dané třídy mají stejný charakter.
- Pro konečné grupy se ustálilo následující označení ireducibilních reprezentací (podle R.S. Mullikena; existují však i další notace):
 - 1D: A nebo B ($\chi(A) = 1$, $\chi(B) = -1$);
 - 2D: E ; 3D: T ; 4D: G ; 5D: H .
- Další specifikace (indexy, exponenty, čárky atd.) těchto symbolů je možné nalézt např. zde:
http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4e/Kap_IV/Mulliken.html.
- Tabulky charakterů reprezentací bodových grup potom udávají charaktery tříd dané grupy pro jednotlivé ireducibilní reprezentace.
- Tyto tabulky je možné nalézt i na internetu:
https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_character_tables_for_chemically_important_3D_point_groups nebo
http://gernot-katzers-spice-pages.com/character_tables
- Tabulky pak obsahuje i program Wolfram Mathematica (viz funkce `FiniteGroupData`).

Rozklad reducibilní reprezentace

- Danou reducibilní prezentaci $\Gamma_{\mathcal{G}}$ pak rozložíme na ireducibilní (X) podle vztahu

$$n(X) = \frac{1}{|\mathcal{G}|} \sum_{g \in \mathcal{G}} \chi^*(X(g)) \chi(m(g)), \quad (38)$$

kde $n(X)$ je násobnost (≥ 0) dané ireducibilní reprezentace X v prezentaci $\Gamma_{\mathcal{G}}$ ($\chi(X(g))$ je charakter prvku g v reprezentaci X).

- Pokud uvážíme existenci grupových tříd, není nutné sčítat přes všechny prvky grupy ale pouze přes třídy s uvážením počtu prvků v dané třídě; to právě usnadňují tabulky charakterů ireducibilních reprezentací (členěné podle tříd).
- Poznámka: Vztah (38) evokuje představu skalárního součinu dvou vektorů χ_X a χ_{Γ} normovaný na jeden prvek grupy (analogie však není dokonalá).
- Z vlastností grup, charakterů a unitarity matic dále vyplývá, že tabulky charakterů ireducibilních reprezentací jsou ‘ortogonální’ podle řádků (nelze zprojektovat jednu ireducibilní reprezentaci na jinou) i podle sloupců (?).

Charaktery tříd grupy O_h

- Jako příklad následující tabulka obsahuje charaktery tříd pro jednotlivé ireducibilní reprezentace grupy O_h ($m\bar{3}m$) členěné podle tříd:

O_h $h=48$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

1, 2 v symbolu reprezentace indexují změnu znaménka vlnové funkce indexy u a g znamenají *gerade* (sudý) a *ungerade* (lichý), $\chi(i) = \pm n$

- Grupa O_h má celkem 10 ireducibilních reprezentací:
 $4 \times 1D$, $2 \times 2D$, $4 \times 3D$.

Štěpení hladiny d -elektronů v oktaedrickém poli

- Uvažujme slupku d -elektronů v atomu (bez spinové polarizace), který je součástí molekuly nebo pevné látky, přičemž okolí atomu má oktaedrickou/kubickou symetrii popsanou bodovou grupou O_h .
- Na prostoru stavů d -elektronů, který je v případě sféricky symetrického potenciálu popsána vlnovými funkcemi $\psi_{n2m}(\mathbf{r}) = R_{n2}(r) Y_{2m}(\mathbf{r}/r)$ ($n \geq 3$, $m = -2, -1, 0, 1, 2$).
- Těchto 5 stavů je dále vystaveno působení potenciálu s oktaedrickou/kubickou symetrií, takže můžeme provést projekci takového potenciálu (i celého hamiltoniánu) na 5D podprostor tvořený funkcemi $\psi_{n2m}(\mathbf{r})$.
- Na tomto 5D prostoru musí 5D matice reprezentující operace symetrie (O_h) okolí uvažovaného atomu komutovat s hamiltoniánem.
- Nejdříve bychom tedy měli nalézt popsané matice, které budou 5D reprezentací grupy O_h .
- I když existují různé způsoby konstrukce reprezentací, můžeme využít již dříve odvozený vztah (19) pro operátor rotace $\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})$ kvantového stavu v 3D prostoru.

Štěpení hladiny d -elektronů v oktaedrickém poli

- Do vztahu (19) vstupuje i orbitální moment hybnosti $\hat{l}$ pro d -elektrony, který si vyjádříme také pomocí 5D matic, takže např.

$$\hat{l}_x/\hbar \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ nebo } \hat{l}_z/\hbar \rightarrow \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} . \quad (39)$$

- Praktický výpočet podle vztahu (19) není přímočarý (vyžaduje exponenciální rozvoj), ale je realizovatelný (např. s pomocí programu Wolfram Mathematica).
- Rovnice (19) popisuje pouze vlastní rotace.

Grupa O_h obsahuje inverzi, kterou můžeme reprezentovat maticí $-I_5$ (I_5 je jednotková matice 5×5).

Zrcadlení podle určité roviny pak reprezentujeme v exponentu operátoru $\hat{R}(\Delta\varphi, \mathbf{u})$ (viz vztah (19)) jako součin $-C_2 I_5$, kde $C_2 \rightarrow \pi \mathbf{u} \cdot \hat{l} / \hbar$ je matice reprezentující rotaci o π kolem osy $\mathbf{u}$ kolmé na stejnou rovinu (což je vlastní rotace).

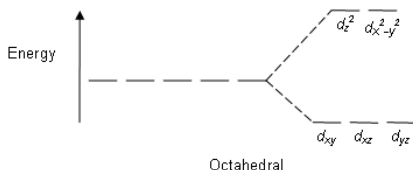
Štěpení hladiny d -elektronů v oktaedrickém poli

- Takto lze zkonstruovat celou požadovanou 5D reprezentaci grupy O_h (resp. diagonální prvky matic) a vypočítat charaktery prvků (nebo tříd).
- K jejímu rozkladu na ireducibilní reprezentace použijeme vztah (38).
- Výsledek je ten, že

$$\Gamma_{O_h} = E_g \oplus T_{2g}, \quad (40)$$

kde symbol $\oplus$ označuje 'součet' reprezentací E_g a T_{2g} (viz tabulka na str. 60), tedy 2D a 3D reprezentace.

- Důsledek je ten, že se příslušná hladina energetická hladina d -elektronů v oktaedrickém poli (O_h) rozštěpí na dublet a triplet, jak to je naznačeno v obrázku.
- Symboly d_{xy} , d_{xz} , ... odpovídají určitým lineárním kombinacím sférických harmonik Y_{2m} a vytvářejí bázi v daném podprostoru.



Poznámky o teorii reprezentací

- Výše uvedený postup se hodí k popisu stavů v molekulách nebo efektů krystalového pole v PL.
- Pokud se vrátíme k symetriím a jejich významu, tak to, že nějaký operátor komutuje s hamiltoniánem, znamenalo zachování určité veličiny (hybnost, moment hybnosti atd.).
- To, že s hamiltoniánem komutuje určitá grupa operátorů reprezentující operace symetrie, znamená, že se zachovává symetrie, ale také, že štěpení určitých hladin má stejný typ (např. dublet a triplet) nezávisle na detailech systému, což je vlastně také zachování určité 'veličiny'.
- Teorie grup a jejich reprezentací je na první pohled abstraktní a odtažitá, ale umožňuje chápat kvantové systémy i z jiných hledisek (symetrie) než čistě fyzikálních.

- Na druhé straně nejednotnost v symbolice a nevyjasněnost některých definic způsobuje určité problémy při studiu a aplikacích; někdy se lidově mluví o *character table hell*.
- Například cyklická grupa C_3 má podle některých tabulek charakterů tři (1D) ireducibilní reprezentace a podle dalších tabulek dvě ireducibilní reprezentace (1D+2D). Pokud má daná reducibilní reprezentace stejné (reálné) charaktery pro prvky C_3 a C_3^2 , vypadá to na první pohled tak, že prvky C_3 a C_3^2 tvoří jednu třídu prvků (i když je nelze svázat podobnostní transformací). Nicméně uváděná 2D 'ireducibilní' reprezentace má svůj význam, protože pro některé aplikace stačí rozložit uvažovanou reducibilní reprezentaci na součet 1D a 2D reprezentací. Například pro výše studovaný případ d -elektronů s funkcemi ψ_{n2m} bychom dostali, že singlet odpovídá stavu ψ_{n20} a dva dublety lineární kombinaci stavů $\psi_{n2\pm1}$ a $\psi_{n2\pm2}$.