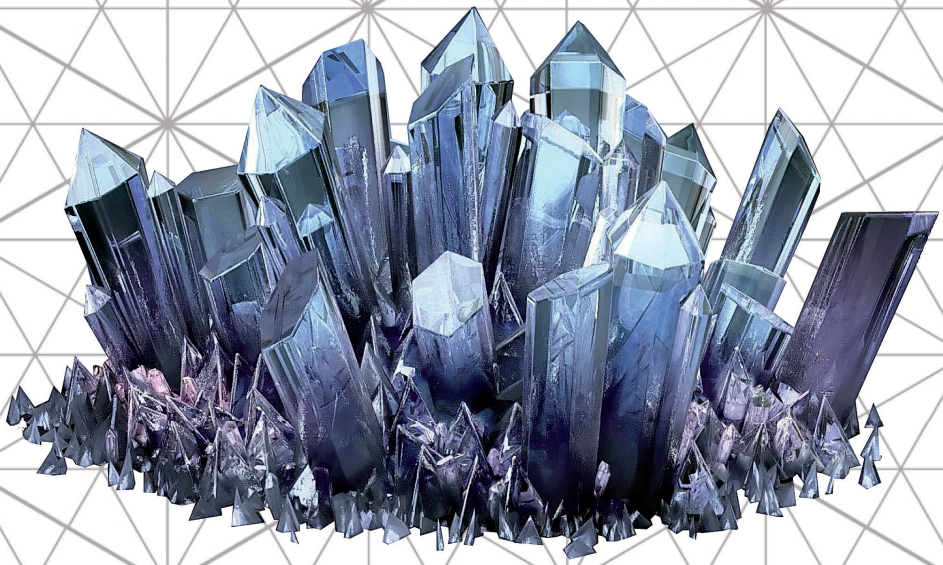
Ivan Červeň

SYMETRIA KRYŠTÁLOV



SPEKTRUM
STU

SYMETRIA KRYŠTÁLOV

Historický vývoj predstáv o symetrii
od začiatku XVII. storočia
do polovice XX. storočia
Autori, ich publikácie a názory

Ivan Červeň

SYMETRIA KRYŠTÁLOV

Historický vývoj predstáv o symetrii od začiatku XVII. storočia do polovice XX. storočia Autori, ich publikácie a názory

Slovenská technická univerzita
vo vydavateľstve SPEKTRUM STU
Bratislava 2025

Autor
© doc. RNDr. Ivan Červeň, CSc.

Recenzenti
doc. RNDr. Edmung Dobročka, CSc.
prof. Ing. Štefan Luby, DrSc.

Redakcia publikácie
PaedDr. Anna Čičmancová

Grafická úprava
Andrea Maceková

Návrh obálky
Ing. Roman Zsigo

Vydala Slovenská technická univerzita v Bratislave
vo Vydavateľstve SPEKTRUM STU

Rozsah 168 strán, 94 obrázkov, 6,481 AH, 6,669 VH,
1. vydanie.

ISBN 978-80-227-5496-5
DOI: 10.61544/BNYB8047

Dielo je vydané pod medzinárodnou licenciou Creative Commons CC BY 4.0, ktorá povoľuje použitie, zdieľanie, prispôsobovanie, šírenie a reprodukovanie na ľubovoľnom médiu alebo v ľubovoľnom formáte, ak je uvedený pôvodný autor, zdroj a odkaz na Creative Commons licenciu, a ak sú vyznačené prípadné zmeny vykonané v diele. Viac informácií o licencii a použití diela na adrese: https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

PREDSLOV

O obsahu pojmu symetria máme určitú predstavu, ale z hľadiska teórie symetrie je potrebná jeho definícia. Arthur Schoenflies, jeden z tvorcov teórie symetrie kryštálov, v roku 1889 napísal: *„Existujú objekty, ktorých zvláštnosťou je to, že rôznym spôsobom – rotáciou alebo zrkadlením – môžu byť stotožnené samé so sebou. O takých objektoch hovoríme, že sú symetrické".*

V teoretickej fyzike sa uvažuje aj so symetriami iného typu – časovou, priestorovou alebo nábojovou symetriou fyzikálnych procesov, tento text sa však zoberá len takým typom symetrie, ktorý môžeme nazvať symetria tvaru. Podstatou symetrie tvaru je istá pravidelnosť v priestorovom usporiadaní častí pozorovaného objektu, alebo v rovnakosti jeho vzhľadu pri pohľade z rôznych strán. Je zjavné, že tvarová symetria gule sa nezhoduje s tvarovou symetriou kocky, takže si uvedomujeme, že existujú objekty s rôznym typom, či stupňom tvarovej symetrie. Tvarovou symetriou sa vyznačujú rôzne geometrické útvary (kocka, kužeľ...), ale osobitnú pozornosť už oddávna pútala symetria vonkajších tvarov kryštálov. Podľa súčasných vedomostí sú vonkajšie tvary ovplyvnené usporiadaním atómov, t. j. štruktúrou kryštálov, ktorá sa môže vyznačovať jedným z 230 typov symetrie.

Úvahy o symetrii sa dajú podložiť exaktnou matematikou. Z matematického hľadiska sa pod symetriou

objektu (nielen tvarovou) rozumie zachovanie určitých jeho vlastností pri istých zmenách (transformáciách) parametrov, ktoré charakterizujú jeho stav. Pokiaľ ide o symetriu tvaru, tak ide o otočenia, zrkadlenia alebo posunutia objektu, pričom tieto transformácie sa vyjadrujú vzhľadom na zvolenú vzťažnú sústavu, v ktorej má každý bod objektu svoje tri priestorové súradnice. Ak sa pri transformácii objekt dostane do polohy, ktorú považujeme za zhodnú (ekvivalentnú) s pôvodnou polohou, tak ide o tzv. transformáciu, resp. operáciu symetrie. Napríklad otočením štvorca o 90° okolo osi prechádzajúcej jeho stredom a kolmej na jeho rovinu sa vrcholy štvorca dostanú do nových polôh, ale pokiaľ vrcholy navzájom nerozlišujeme – a tak to budeme chápať v ďalšom texte – tak sa štvorec dostane do polohy, ktorá je zhodná s pôvodnou polohou. Ak ide o kryštál, tak operáciou symetrie sa jeho geometrické a fyzikálne vlastnosti – vzhľadom na vonkajšiu vzťažnú sústavu – zachovajú vo všetkých jej bodoch. Symetriou kryštálu sa potom rozumie množina všetkých takýchto operácií.

Opisu symetrie kryštálov, t. j. opisu príslušnej množiny operácií symetrie a metódam ich určenia, bolo v minulosti venovaného veľa úsilia vedúceho k vzniku teórie symetrie kryštálov. Tento text bol napísaný s úmyslom sprostredkovať vývoj tejto teórie – od prvých vedeckých pokusov už v XVII. storočí až po jej zavŕšenie v polovici XX. storočia. Ale symetria objektov pútala pozornosť už v staroveku – Egypte, Babylone, Grécku. Z tohto obdobia sú známe nielen ornamenty, na ktorých môžeme pozorovať isté prvky

symetrie, ale aj texty týkajúce sa symetrie. Platón už v roku 360 p. n. l. v dialógoch Timaios opísal 5 ideálnych telies so stenami tvorenými rovnostrannými mnohouholníkmi. Oktaedrický tvar kryštálov diamantu opísal Plinius (16 – 79 n. l.) v encyklopédii Naturalis historia a Georgius Agricola v diele De natura fossilium vydanom v roku 1546 opisoval geometrické tvary kryštálov.

Zo začiatku XVII. storočia je známy spis Johanna Keplera o šesťuholníkovom tvare snehových vločiek (1611) Strena Seu De Niue Sexangula [1] a symetriou telies sa zaoberá aj jeho spis z roku 1619 De figurarum regularium [2]. Kepler ešte nemal k dispozícii poznatky, pomocou ktorých by mohol odhaliť príčinu šesťuholníkového tvaru snehových vločiek, ale jeho úvahy o možných príčinách sú pozoruhodné. V prvom z uvedených spisov sú zaujímavé aj úvahy o najtesnejšom uložení gúľ v rovine a v priestore, ale aj o možnostiach dokonalého zaplnenia roviny či priestoru rovnakými symetrickými objektmi. Práve týmito úvahami je jeho spis zaujímavý aj pre súčasných kryštalografov, ktorí ho vo svojich prácach ešte stále zvyknú citovať. Najtesnejšie usporiadanie gúľ bolo dlho aj matematickým problémom, pričom jeho exaktné zdôvodnenie bolo zvládnuté až koncom 20. storočia [30]. Rozsahom neveľké Keplerovo dielko [1] si v roku 2014 uctila Karlova univerzita jeho vydaním s originálnym latinským textom a paralelným českým prekladom a v roku 2018 vyšiel aj slovenský preklad [3].

Niektoré pojmy používané v teórii symetrie kryštálov sú vysvetlené v slovníku, ktorý je na konci tejto knihy,

pričom terminológia je v súlade s publikáciou Slovenská kryštalografická terminológia [28]. S touto publikáciou prakticky paralelne začala vznikať aj táto kniha, lebo pri hľadaní správneho obsahu termínov bolo niekedy potrebné vrátiť sa do minulosti a zistiť ich genézu. V tejto súvislosti išlo predovšetkým o úvahy Fiodorova a Schoenfliesa, ale aj oni nadväzovali na významných predchodcov. Preto bolo zaujímavé pozrieť sa hlbšie do minulosti, kedy a kde vznikali úvahy o zákonitostiach symetrie kryštálov. Za možnosť nahliadnuť do starších originálnych textov vďačíme ich digitalizácii a internetu, prostredníctvom ktorého možno v starých knihách doslova listovať. Z úcty k starším prameňom v tomto texte nájdete zachované mnohé pôvodné pomenovania, vrátane názvov kníh a časopisov.

Osobitná vďaka patrí recenzentom tohto textu, ktorí boli ochotní ho prečítať a upozorniť na jeho nedostatky. Text pred vydaním prečítala aj moja manželka a vďačím jej za výstižné pripomienky prvého čitateľa.

Autor

NÁČRT VÝVOJA TEÓRIE SYMETRIE KRYŠTÁLOV

Nesmelý začiatok vedeckého vnímania symetrie kryštálov môžeme umiestniť do XVII. storočia, keď Nicolas Steno v roku 1669 uverejnil svoju dizertačnú prácu [4], v ktorej opísal, ako vznikajú horniny a ako rastú kryštály. V súvislosti s kryštálmi konštatoval, že pri ich raste, keď sa na ich vonkajšie plochy usadzuje nová hmota, sa uhly medzi plochami nemenia; táto skutočnosť dostala pomenovanie zákon stálosti uhlov.

O viac než storočie neskôr, v roku 1784, René-Just Haüy uverejnil výsledky merania uhlov medzi stenami kryštálov kalcitu, granátu a sadrovca [5]. Zistil, že pri štiepaní kryštálov na stále menšie kúsky sa ich tvar v hlavných rysoch zachovával, na základe čoho usúdil, že kryštál sa skladá z veľkého počtu opakujúcich sa častí; išlo v podstate o hypotézu periodicity štruktúry kryštálov. V roku 1801, v spise Traité de Mineralogie [6] sformuloval zákon racionálnosti indexov, ktorý vyjadruje skutočnosť, že pomer veľkosti úsekov na osiach kryštálu, ktoré na nich vytínajú vonkajšie plochy kryštálu, sa vždy dá vyjadriť ako pomer celých čísiel.

Štúdium symetrie kryštálov pokračovalo v XIX. storočí a vyústilo do určenia 32 typov vonkajšej symetrie kryštálov (tzv. kryštalografických oddelení), 14 typov priestorových mriežok a 230 typov symetrie usporiadania atómov v kryštáloch. Z matematického hľadiska ich v súčasnosti

reprezentuje 32 bodových grúp, 14 translačných grúp a 230 priestorovch grúp. Prvkami **bodových grúp** sú rotácie okolo osí symetrie a zrkadlenia v rovinách symetrie, pri ktorých sa poloha aspoň jedného bodu kryštálu nemení, odkiaľ pochádza ich názov. Typy bodovej symetrie odvodil už v roku 1830 J. F. Ch. Hessel [7], ale jeho práca zostala nepovšimnutá. Nezávisle ich odvodil fínsky vedec A. Gadolin až v roku 1867 [9] a dlho mu bol pripisovaný primát. Medzitým sa pokúsil o ich odvodenie A. Bravais, ale nepodarilo sa mu odvodiť všetky. Typy priestorových mriežok predstavujú možné spôsoby trojrozmerného periodického usporiadania množín bodov, ktoré A. Bravais [8] odvodil v roku 1848. Sú reprezentované **translačnými grupami**, ktorých prvkami sú translácie vyjadrené ako celočíselné lineárne kombinácie trojice základných vektorov; ich pomocou sa mriežka dostáva do ekvivalentných polôh. Prvé práce o **priestorových grupách**, kde sa uvažuje s kombináciami translácií s rotáciami a zrkadleniami, sú spojené s menami C. Jordan [10] (1868) a L. Sohncke [11] (1879). Sohncke odvodil 65 priestorových grúp, ktoré obsahovali len vlastné rotácie, zrkadlenia chýbali. Úplnú sadu priestorových grúp, obsahujúcich aj zrkadlenia, uverejnili v roku 1891 E. S. Fiodorov [12] a A. Schoenflies [13], po vzájomnej rozsiahlejšej korešpondencii; predtým však už uverejnili články obsahujúce neúplný počet priestorových grúp. Tým bolo avŕšené úsilie o odvodenie všetkých možných typov symetrie usporiadania atómov v kryštáloch.

Hoci Schoenflies, na rozdiel od Fiodorova, používal už aj matematickú teóriu grúp, nevyužil všetky jej možnosti.

Navyše reprezentácia operácií symetrie maticami absentovala u oboch autorov.

Do budovania teórie symetrie kryštálov vstúpili aj matematici, najmä A. Speiser knihou o konečných grupách [14] a do istej miery aj G. Pólya, článkom v Zeitschrift für Kristallographie [15]. Speiser grupy symetrie neodvodzoval, ale poukázal na princípy, na možnosti využitia matematickej teórie grúp pri tomto procese, vrátane tzv. faktorovej grupy. Pólya ukázal, ako sa dá teória grúp využiť pri klasifikácii grúp symetrie rovinných periodických štruktúr (ornamentov, tapiet, a pod.).

Teóriu grúp dôsledne využil až F. Seitz v sérii článkov uverejnených v Zeitschrift für Kristallographie v rokoch 1934 – 1936 a v dizertačnej práci [16] vydanej v roku 1934. V roku 1945 W. H. Zachariasen vydal knihu [17], v ktorej namiesto algebry matíc použitej Seitzom, použil algebru tenzorov, pričom zmenil aj postup pri konštrukcii grúp symetrie, ktorý však demonštroval len na niekoľkých príkladoch.

V päťdesiatych rokoch XX. storočia Šubnikov [18] rozšíril počet parametrov charakterizujúcich atóm v základnej bunke z troch súradníc polohy o parameter, ktorý môže nadobúdať dve hodnoty. Išlo najmä o dve možné orientácie magnetického momentu, a tak príslušné grupy sú známe pod názvami **magnetické grupy**, **čierno-biele grupy**, ale aj **Šubnikovove grupy**. Počet možných typov symetrie tak narástol až na 1651. Onedlho potom Belov a Tarchova [19] posúdili situáciu, keď dodatočný

parameter môže nadobúdať viac hodnôt (rôznych „farieb"); príslušné grupy, ktorých počet opäť výrazne narástol, sú známe pod názvom **farebné grupy**. Šubnikov a Belov zhrnuli dosiahnuté výsledky v knihe [20] vydanej v roku 1964.

V päťdesiatych rokoch XX. storočia sa dostala do stredobodu pozornosti kryštalografov teória tzv. **OD štruktúr** (Order-Disorder) zaoberajúca sa štruktúrami, ktoré nie sú dokonale periodické vo všetkých troch rozmeroch. Na budovaní tejto teórie sa významným spôsobom podieľal slovenský kryštalograf Slavomil Ďurovič. Jeho príspevok k teórii tzv. **polytypov** je súčasťou Medzinárodných kryštalografických tabuliek [24].

V roku 1992 Medzinárodná únia kryštalografov definovala pojem **aperiodického kryštálu**, čím sa rozumie kryštál, ktorý sa z hľadiska difrakcie röntgenového žiarenia javí ako kryštalický, ale v ktorom trojrozmerná periodicita usporiadania atómov sa môže považovať za absentujúcu. K takýmto typom patria **kvázikryštály**, ktorých objav bol zverejnený D. Schechtmanom a jeho spolupracovníkmi v roku 1984 [25], ďalej tzv. **nesúmerateľné modulované štruktúry** a **nesúmerateľné kompozitné kryštály**, na ktoré v roku 1992 upozornil kryštalograf slovenského pôvodu Emil Makovický [26].

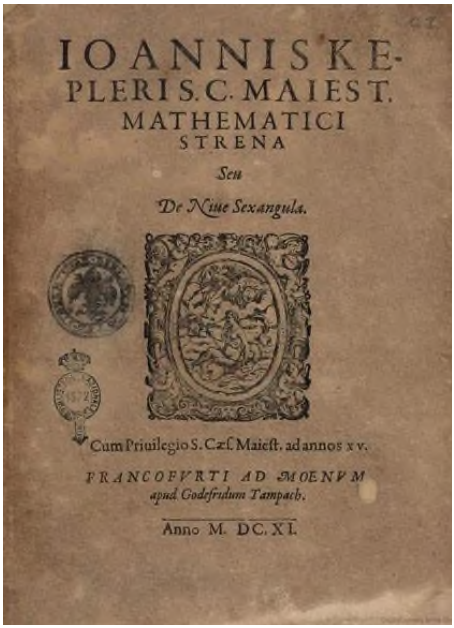
V nasledujúcich častiach textu sú podrobnejšie opísané výsledky dosiahnuté spomenutými autormi, ich odvolávky na iných autorov, ako aj stručné životopisy dokresľujúce ich postavenie a možnosti vo vtedajšej spoločnosti.

JOHANNES KEPLER (1571 – 1630)

Kepler je niektorými autormi považovaný za osobnosť stojacu na začiatku radu významných kryštalografov, lebo už v prvej polovici XVII. storočia uvažoval o dokonalom zaplnení priestoru rovnakými pravidelnými telesami a opísal najtesnejšie uloženie gúľ v rovine a v priestore. Kepler je všeobecne známy ako astronóm, ako autor troch zákonov o pohybe planét slnečnej sústavy, ale jeho záujem bol oveľa širší. V životopisoch sa uvádza, že to bol nemecký matematik, astronóm, fyzik a astrológ. Zaujímal sa však aj o „pozemské" veci a v roku 1611 venoval svojmu priateľovi a mecenášovi Johannovi Matthäusovi Wackerovi útly spis s úvahami o tvare snehových vločiek [1]. Pátranie po príčinách ich šesťuholníkového tvaru ho priviedlo aj k riešeniu problému, akými telesami sa dá dokonale zaplniť priestor a ako sa dajú uložiť gule v rovine a priestore čo najtesnejšie. Ruský kryštalograf Šafranovskij o tejto Keplerovej práci napísal [29]:

„Keplerova „Šesťuholníková vločka" z roku 1611 je prvou prácou týkajúcou sa štruktúry kryštálov. Napriek neveľkému rozsahu je pozoruhodne bohatá na myšlienky. Jedným z jeho najväčších objavov je geometria ukladania gúľ (ako je dobre známe, princíp najtesnejšieho usporiadania je základom modernej kryštalografie). Opísal kubické najtesnejšie usporiadanie a opísal aj dve menej tesné – hexagonálne a jednoduché kubické, ale neuvedomil si, že existuje aj hexagonálne najtesnejšie usporiadanie. Vychádzajúc z úvah o usporiadaní gúľ Kepler dospel až k záverom o konvexných telesách, ktoré dokážu vyplniť priestor bez medzier. V tomto smere predišiel závery R. J. Haüyho (1784) a E. S. Fiodorova (1885). ... Keplerova práca nepriamo poukazuje aj na zákon stálosti uhlov pri šesťbokom kryštáli snehu. Preto Keplera možno považovať za predchodcu objaviteľov tohto zákona (N. Steno, 1669, M. V. Lomonosov, 1749, Romé de l'Isle, 1783). Uvedomujeme si Keplerove myšlienky o závislosti všetkých prírodných tvarov od formujúcej sily Zeme; v tomto smere ho považujeme za jedného z prvých predchodcov Pierra Curieho a jeho univerzálneho princípu symetrie (1894)".

Johannes Kepler sa narodil 27. decembra 1571 v mestečku Weil der Stadt neďaleko Stuttgartu. Štúdium na univerzite v Tübingene ukončil v roku 1593. V rokoch 1594 – 1600 vyučoval na strednej škole v Grazi, kde v roku 1596 vydal knihu Mysterium Cosmographicum. V tejto knihe obdivuhodným spôsobom dal do súvislosti päť Platónových ideálnych telies s Koperníkovou heliocentrickou sústavou. V roku 1600 prišiel na pozvanie Tychona Brahe do Prahy, kde


IOANNIS KEPLERI S.C. MAIEST. MATHEMATICI STRENA

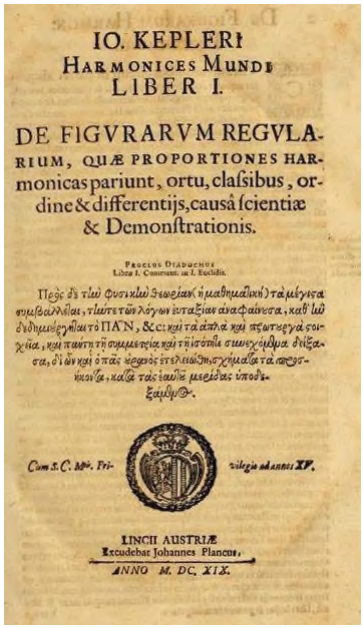
Seu

De Nive Sexangula.

Cum Priuilegio S. Cæs. Maiest. ad annos x v.

FRANCOFVRTI AD MOENVM apud Godefridum Tampach.

Anno M. DC. XI.


IO. KEPLERI HARMONICES MUNDI LIBER I.

DE FIGVRARVM REGVLARIUM, QUÆ PROPORTIONES HARMONICAS pariunt, ortu, classibus, ordine & differentijs, causâ scientiæ & Demonstrationis.

LINCII AUSTRIÆ Excudebat Johannes Plancus.

ANNO M. DC. XIX.

Titulné strany Keplerových kníh – o snehovej vločke a o pravidelných telesách

pracoval ako jeho asistent. Po Braheho smrti v roku 1601 sa stal u Rudolfa II. cisárskym matematikom a astrológom. Počas pobytu v Prahe, na základe Braheho presných meraní, začal prepočítavať dráhu Marsu. Po dlhých výpočtoch, pri ktorých využíval aj logaritmy, objavil prvé dva zo svojich zákonov. Výsledky publikoval v roku 1609 v práci Astronomia Nova. V roku 1612 odišiel do mesta Linz a potom v roku 1626 do Ulmu. V práci Harmonices Mundi (1619) sa venoval aj problematike konvexných a hviezdicovitých mnohostenov a publikoval svoj tretí zákon. Zomrel 15. novembra 1630 v Regensburgu.

V spise o tvare snehových vločiek si Kepler kladie hneď na začiatku úvah otázku, prečo sú len šesťcípe, a nie aj päťči sedemcípe. Uvedomoval si, že to nie je náhoda, že to musí mať nejakú príčinu – buď vnútornú, alebo vonkajšiu. Usúdil, že je to výsledok akéhosi vonkajšieho pôsobenia, akejsi sily. Ďalej sa zaujímal, aká je to sila, či je obmedzená vnútornou potrebou látky, vzorom krásy ukrytej v šesťuholníku, alebo znalosťou účelu k naplneniu ktorého smeruje? Kepler sa rozhodol riešiť tento problém pomocou geometrie a najprv obrátil svoju pozornosť k šesťuholníkovému tvaru buniek včelích plástov.

Uviedol, že už na prvý pohľad vidno, že plásty sú budované na základe šesťuholníkov, ale dná buniek sú tvorené tromi rombickými (kosoštvorcovými) plochami. Bunky sú uložené v dvoch vrstvách s navzájom sa dotýkajúcimi dnami. Každá bunka je tak z bokov obklopená ďalšími šiestimi, s každou z nich zdieľa spoločnú stenu, ale plochami dna sa dotýka ešte aj troch buniek protiľahlej vrstvy. Práve dotyky stien dna ho priviedli k úvahe, či sa dá zostrojiť teleso s využitím iba rombických tvarov. Kepler doslova napísal:

„Objavil som dve také telesá, jedno je príbuzné s kockou a osemstenom, druhé s dvanásťstenom a tridsaťstenom. Prvé z týchto telies sa dá zostaviť z dvanástich kosoštvorcov, druhé z tridsiatich.“ [3]

Nasledujúci obrázok predstavuje originálnu Keplerovu kresbu týchto telies, zaradenú do druhej z pätice kníh vydaných pod názvom Harmonices Mundi [4], v ktorých je zdokumentovaný jeho široký záujem o javy v prírode.

Obrázok je prevzatý z originálu dostupnom na internete na portáli archive.org.

suis hiatibus illorum eminentias.
Sic triginta Rhombi plani, proportionis Diagonorum alterius, faciunt Rhombum solidum Triacontaëdricum. Quini enim & quini Rhombi, angulis acutis conjuncti, ad effigiandos duos solidos ex oppositis plagis stantes, cum hient apud obtusos conjunctos quinorum & quinorum Rhomborum obtusis alijs, implent hiatus: denique in utriusque veluti testæ medio, Zona ex decem Rhombicis composita circumit, conjungens utramq; testam.
De hac etiam suprà fol 49. in Def. V.
Xx. & hic figura major.

Ďalšie vety Keplerovho textu sa už týkajú dokonalého zaplnenia priestoru rovnakými pravidelnými telesami; od čitateľa vyžadujú aj priestorovú predstavivosť:

„Tak ako osem kociek dotýkajúcich sa v jednom spoločnom rohu vyplní celkom priestor tak, že medzi nimi nezostane žiadne prázdne miesto, tak aj prvé z rombických telies so svojimi štyrmi tupouhlými trojhrannými rohmi a šiestimi štvorhrannými rohmi dosiahne to isté. Priestor sa teda dá celkom vyplniť rombickými telesami tak, že vždy v jednom bode spojíme buď ich štyri trojhranné rohy, alebo šesť štvorhranných."

Ako príklad na počet navzájom sa dotýkajúcich telies pri dokonalom vyplnení priestoru Kepler najprv uviedol kocky. Potom zhodnotil počet dotýkajúcich sa rombických telies:

„Ak však zaplníme priestor rovnakými rombickými telesami, tak každé z nich sa bude dotýkať šiestich štvorhrannými rohmi a dvanástich ďalších štyrmi rohmi –

spolu teda osemnástich telies. Taký je teda geometrický tvar telesa, ktoré dokáže dokonale zaplniť priestor, podobne ako šesťuholník, štvoruholník a trojuholník rovinu. To je tiež tvar, ktorý používajú včely pri stavbe plástov, odhliadnuc od toho, že plástom chýba strecha podobajúca sa dnu."

V ďalšej časti textu sa zaoberal usporiadaním jadier granátových jabĺk, ktorých pôvodne guľovitý tvar naplnený šťavou sa po natlačení do obmedzeného priestoru zmení na rombický. Snažil sa pochopiť, prečo nadobúdajú takýto tvar a uviedol niekoľko špekulatívnych dôvodov. Pôvodný guľovitý tvar jadier ho nasmeroval k úvahám o spôsoboch tesného usporiadania gúľ v rovine a priestore. A to je ďalší moment, ktorý má čosi spoločné s kryštalografiou, dokonca aj s teóriou OD štruktúr. O možných tvaroch usporiadania gúľ v rovine napísal:

„Ak totiž poukladáš rovnako veľké guľky rozkotúľané v jednej rovine čo najtesnejšie vedľa seba tak, aby sa navzájom dotýkali, vytvoria buď tvar trojuholníka, alebo štvorca. V prvom prípade sa jedna guľka dotýka šiestich, v druhom prípade štyroch susedných guliek. V obidvoch prípadoch je to pri všetkých guľkách rovnako, odhliadnuc od tých, ktoré sa nachádzajú na okraji. Päťuholníkový tvar nezodpovedá najtesnejšiemu usporiadaniu, šesťuholníkový tvar sa dá poskladať z trojuholníkov: a tak ako už bolo povedané, sú možné len dve usporiadania."

Nasledujúci obrázok je z originálneho Keplerovho textu o snehovej vločke.

Iam si ad structuram solidorum quam potest fieri arctissimam progrediaris, ordinesq; ordinibus superponas, in plano prius coaptatos, aut ijerunt quadrati A aut trigonici: B si quadrati, aut singuli globi ordinis superioris singulis superstabunt ordinis inferioris aut contra singuli ordinis superioris sedebunt inter quaternos ordinis inferioris. Priori modo tangitur quilibet globus à quatuor circumstantibus in eodem plano, ab vno supra se, & ab vno infra se: & sic in vniuersum à sex alijs, eritq;

Ďalej uvažoval o najtesnejšom ukladaní guliek v priestore:

„Ak chceš dosiahnuť štruktúru s čo najtesnejším usporiadaním guliek v priestore tak, že budeš na seba vrstviť jeden rad guliek nad druhým (ako predtým v rovine), tak štruktúra bude štvorhranná (A), alebo trojhranná (B). Pri štvorhrannej budú jednotlivé guľky hornej vrstvy stáť presne nad guľkami spodnej vrstvy, alebo sa budú nachádzať medzi štyrmi guľkami spodnej vrstvy. V prvom prípade sa jedna guľka dotýka štyroch susedných vo svojej vrstve, a po jednej vo vrstve nad a pod, celkovo teda šiestich guliek. To zodpovedá kubickej štruktúre, ich stlačením vznikne kocka. Ale to nie je najtesnejšie usporiadanie. V nasledujúcom prípade sa guľka dotýka okrem štyroch guliek vo svojej vrstve aj štyroch v spodnej a štyroch v hornej vrstve, spolu teda dvanástich guliek. Ak ich stlačíme, z guliek vzniknú rombické telesá. Táto štruktúra sa podobá skôr osemstenu a pyramíde. Ide o najtesnejšie usporiadanie: v žiadnom inom usporiadaní nemožno do rovnakej nádoby vtesnať viac guliek.

Ak však budú guľky rozmiestnené tak, že vrstvy budú mať tvar trojuholníka, potom v priestorovom usporiadaní budú jednotlivé guľky hornej vrstvy stáť buď na guľkách spodnej vrstvy ako v prípade voľnejšieho usporiadania spomenutého vyššie, alebo sa guľka hornej vrstvy bude nachádzať medzi tromi guľkami spodnej vrstvy. V prvom prípade sa guľka dotýka šiestich susedných vo svojej vrstve a po jednej z vrstvy nad a pod, teda spolu ôsmich guliek. Táto štruktúra sa podobá na hranol a stlačením vzniknú z guliek stĺpy so šiestimi stranami s tvarom štvorhranu a dvoma šesťuholníkovými základňami. Druhým spôsobom dosiahneme ten istý výsledok ako pri druhom variante štvorhrannej štruktúry."

Tieto úvahy uzatvára vetou:

„V prípade čo najtesnejšieho usporiadania v priestore tak nemôže existovať trojhranné bez štvorhranného, ani opačne."

Keplerovu prácu o tvare snehovej vločky niektorí autori zvyknú spomenúť (napr. A. Speiser vo svojej knihe [14]), ale necitovali ju skutoční tvorcovia teórie symetrie kryštálov Fiodorov ani Schoenflies, nie je uvedená v bohatom zozname literatúry obsiahnutom v knihe autorov Bradley – Cracknell a nie je spomenutá ani v prvom zväzku Medzinárodných kryštalografických tabuliek. Napriek tomu sa domnievame, že si svojou originalitou zaslúži pozornosť. Uznania sa jej dostalo v roku 2014 vydaním originálu s prekladom do češtiny aj slovenčiny [3].

Niektoré Keplerove práce

1. Mysterium Cosmographicum, 1596
2. Astronomia nova (1609)
3. Strena Seu De niue sexangula (1611)
4. Harmonices Mundi, Lincii Austriae, Anno M. DC. XIX.

Pramene

1. https://archive.org/details/bub_gb_Nb8kgmlxUuUC
2. https://archive.org/stream/ioanniskepplerih00kepl#page/n9/mode/2up
3. Google books: The Harmony of the World by Johann Kepler
4. Citované Keplerove texty z latinčiny preložila Drahomíra Dobrovodská, 2017

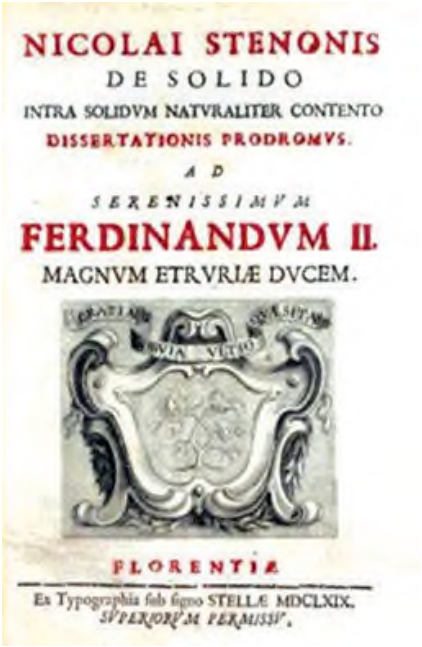
NICOLAS STENO (1638 – 1686)

Dánsky vedec (Niels Stensen) je v kryštalografii známy ako autor zákona stálosti uhlov. Bol priekopníkom v oblasti anatómie a geológie, začal spochybňovať dovtedajšie tvrdenia o geologickom vývoji. Za výskum fosílií, tvorby hornín a za závery, ktoré z toho vyvodil, je považovaný za zakladateľa modernej stratigrafie a modernej geológie. Uskutočnil prvé dôkladné pozorovania typov kryštálov a v roku 1669 ich uverejnil vo svojej dizertácii *De solido intra solidum naturaliter contento* [3]. V práci konštatoval, že pri raste kryštálov, keď sa materiál usadzuje na ich vonkajšie plochy, sa uhly medzi plochami počas tohto procesu nemenia. Tento poznatok je známy ako Stenov zákon, resp. Stenov zákon stálosti uhlov, alebo ako Prvý zákon kryštalografie. Bol to prvý krok na ceste k súčasnej kryštalografii, pričom nasledujúci krok urobil až o vyše 100 rokov neskôr R. J. Haüy sformulovaním zákona racionality indexov. Stenova dizertácia – (Dissertationis Prodromus) – sa často považuje za začiatok vedy o kryštáloch.

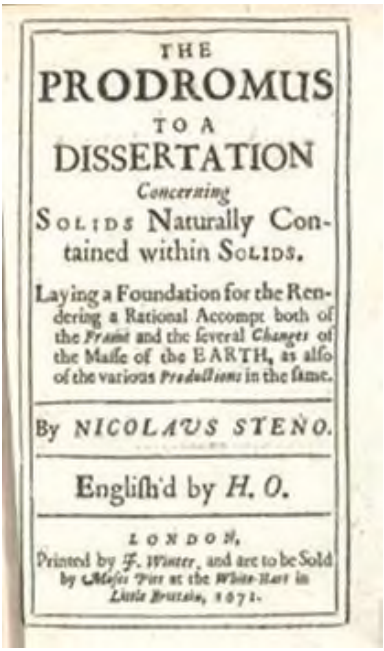
Steno sa narodil v Kodani v chudobnej evanjelickej rodine. Keď mal tri roky vážne ochorel, a tak v detstve žil dlhšie v izolácii. Ako 19-ročný začal študovať medicínu na univerzite v Kodani. Po skončení štúdia veľa cestoval, spoznal Holandsko, Nemecko, Francúzsko i Taliansko, v ktorom sa v roku 1666 natrvalo usadil. Najprv pôsobil ako profesor anatómie na univerzite v Padove, potom vo Florencii ako domáci lekár rodiny Mediciovcov. Stal sa členom Academie di Cimento. Stretnutia s poprednými lekármi a vedcami v rôznych krajinách významne ovplyvnili jeho ďalšiu činnosť, viedli k využívaniu vlastného úsudku a nakoniec k významným vedeckým objavom, ktoré boli často v rozpore s dovtedajšími názormi. Po konvertovaní na katolícku vieru v roku 1667 jeho záujem o prírodné vedy výrazne poklesol, začal sa zaujímať o teológiu. V roku 1675 bol vysvätený za kňaza a čoskoro bol pápežom Innocentom XI. ustanovený za apoštolského vikára a titulárneho biskupa. Významne sa angažoval v protireformácii v severnom Nemecku a po smrti bol uctievaný ako svätý. Kanonizačný proces sa začal v roku 1938 a bol ukončený v roku 1988 pápežom Jánom Pavlom II.

Značná časť dizertácie sa venuje geologickým otázkam a fosíliám. Steno sa zaoberal vysvetlením vrstevnatého charakteru hornín, pôvodu pohorí aj pôvodu rôznych kameňov. Prišiel k názoru, že vrstevnatá štruktúra hornín je výsledkom sedimentácie v moriach.

Časť dizertácie venoval aj kryštálom, osobitne uvažoval o spôsobe ich vzniku. Tvrdil, že kryštály v horninách vznikajú rovnako ako tie, ktoré vznikajú z vodných roztokov –


NICOLAI STENONIS
DE SOLIDO
INTRA SOLIDVM NATVRALITER CONTENTO
DISSERTATIONIS PRODROMVS.
AD
SERENISSIMVM
FERDINANDVM II.
MAGNVM ETRVRIÆ DVCEM.

FLORENTIÆ
Ex Typographia sub signo STELLÆ MDCLXIX.
SVPERIORVM PERMISSV.


THE
PRODROMUS
TO A
DISSERTATION
Concerning
SOLIDS Naturally Contained within SOLIDS.
Laying a Foundation for the Rendering a Rational Accompt both of the Frame and the several Changes of the Masse of the EARTH, as also of the various Productions in the same.
By NICOLAUS STENO.
English'd by H. O.
LONDON,
Printed by F. Winter, and are to be Sold by Moses Pitt at the White-Hart in Little Britain, 1671.

Titulné strany pôvodnej dizertácie z roku 1669
a anglického prekladu z roku 1671

postupným usadzovaním hmoty na povrch, a nie tak ako rastliny – prijímaním „výživy" z pôdy. Pod kryštálom rozumel najmä kremeň, opisuje jeho hexagonálnu symetriu, zakončenie šesťbokého hranola šesťbokou pyramídou. Všíma si aj jeho nedokonalosti, napríklad narušenie hladkosti plôch či nerovnakosť trojuholníkov vrcholovej pyramídy. Usúdil, že pri raste kryštálu sa nová látka nepridáva na všetky plochy naraz, ani v rovnakom množstve. Zistil, že os pyramidálnej časti kryštálu nie je vždy rovnobežná s osou jeho hranolovej časti, že pyramidálne plochy nie vždy majú tvar trojuholníka

a hranolové časti tvar štvoruholníka. Najvýznamnejším výsledkom Stenovho štúdia kryštálov je však zákon stálosti uhlov.

Začiatok textu o kryštáloch je vyznačený poznámkou na okraji textu:

> Quod cryſtalli productionem attinet, quomodo prima ipſius delineatio peragatur, non auſim determinare; id ſaltem extra controuerſiam eſt, quæ apud alios ea de re legere mihi contigit, locum ibi nullum habere: nec enim irradiationes, *De Cryſtallo.*

Voľný preklad: *Čo sa týka tvorby kryštálov, netrúfam si vysloviť názor, akým spôsobom vzniká ich prvotný tvar; je však nesporné, že mnohé, čo som čítal od iných autorov o tomto probléme, bolo od veci.*

Na ilustráciu Stenových úvah uvedieme jeho predstavu o tvare kryštálu (rozumie tým kryštál kremeňa) a úvodné definície pojmov, ktoré požíval v ďalšom texte:

> Cryſtallus componitur ex duabus pyramidibus hexagonis, & columna intermedia itidem hexagona, vbi *angulos ſolidos extremos* illos appello, qui vertices pyramidum conſtituunt, *angulos* verò *ſolidos intermedios*, illos, qui in pyramidum cum columna vnione conſtituuntur, eodem modo plana pyramidum

Kryštál sa skladá z dvoch hexagonálnych pyramíd a hranola medzi nimi, ktorý je tiež hexagonálny. Uhly, ktoré tvoria vrcholy pyramíd, nazývam koncové priestorové uhly, ale tie uhly, ktoré sú tvorené spojením pyramíd s hranolom, nazývam medziľahlé priestorové uhly.

Podstatný Stenov prínos z hľadiska kryštalografie – o stálosti uhlov pri raste kryštálov – je v nasledujúcom texte a obrázku:

ret, duodecim lateribus continetur. 13. figura indicat quomodo, dum planis pyramidum imponitur noua materia cryſtallina, in plano baſis laterum longitudo interdum, & numerus variè mutantur non mutatis angulis.

13

Text o stálosti uhlov sa nachádza na konci dizertácie, na posledných dvoch stranách, v komentároch k obrázkom, konkrétne k obrázkom číslo 5, 6 a najmä k obrázku 13, kde to zvlášť jasne sformuloval:

Obrázok 13 ukazuje, že pokým sa nová hmota kryštálu ukladá na plochy tvoriace pyramídu, tak v rovine základne sa dĺžka a počet strán menia rôznym spôsobom, ale nemeniac uhly.

V Stenovej rodnej krajine, na stránke http://denmark.dk/en/meet-the-danes/great-danes/scientists/niels-stensen je jeho prínos ku kryštalografii zhodnotený týmito slovami:

„Kryštalografia získala vedecký základ Stenovým zistením, že pri raste kryštálov sa materiál usadzuje na ich vonkajšie plochy, pričom uhly medzi plochami sa počas tohto procesu nemenia."

Dizertácia po prvom vydaní v roku 1669 vyšla jednak ako kópia originálu v rokoch 1679, 1763, 1904 a 1910, jednak v niekoľkých prekladoch – 1671 a 1916 v angličtine, 1757 a 1832 vo francúzštine a 1902 aj v Stenovom rodnom jazyku

– dánčine. Na internete možno nájsť aj ďalšie vydania originálnej práce.

Zákon stálosti uhlov zovšeobecnil a ustálil Jean-Baptiste Romé de l'Isle (Cristallographie, Paris, 1783), ktorý premeral uhly medzi stenami mnohých druhov kryštálov.

Najvýznamnejšie Stenove vedecké publikácie poukazujú na jeho počiatočný záujem o anatómiu:

1. Observationes anatomicae (1662)
2. De musculis et glandis (1664)
3. Discours sur l'anatomie du cerveau (1665)
4. Canis carchariae dissectum caput (1667)
5. Elementorum Myologiae Specimen, seu musculi descriptio geometrica (1667)
6. De solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus (1669)

Pramene

1. https://archive.org/details/ita-bnc-mag-00001426-001
2. https://archive.org/stream/prodromusnicola00wintgoog#page/n0/mode/2up
3. http://www.e-rara.ch/zuz/content/pageview/11339638
4. https://en.wikipedia.org/wiki/Nicolas_Steno

RENÉ – JUST HAÜY (1743 – 1822)

Francúzsky vedec známy vyslovením názoru, že kryštály sa skladajú z množstva malých pravidelne usporiadaných základných stavebných častíc (1784) [5] a sformulovaním zákona racionality indexov (1801) [6]. Často nazývaný aj Abbé Haüy, alebo „Otec modernej kryštalografie".

Narodil sa v mestečku Saint-Just-en-Chaussée, v oblasti Oise na severe Francúzska. Pochádzal z chudobnej rodiny, na štúdium sa dostal iba vďaka láskavosti priateľov jeho rodičov. Po štúdiu v College de Navarre a College de Lemoine bol vysvätený za katolíckeho kňaza. Začínal ako učiteľ v College de Lemoine, kde pôsobil 21 rokov. Zaujímal sa pritom o botaniku, ale náhoda, keď mu z ruky vypadol kryštál kalcitu a rozbil sa, ho priviedla k štúdiu minerálov. Kúsky rozpadnutého kryštálu mali rovnaké tvarové črty ako ten pôvodný, čo ho podnietilo robiť pokusy aj s kryštálmi iných minerálov (sadrovca, topasu, granátu). Vykonal množstvo experimentov, z ktorých usúdil, že kryštály rovnakého zloženia majú jadro vždy rovnakého tvaru, bez ohľadu na ich vonkajší tvar. Vyjadril názor, že základné stavebné častice

kryštálov sú pravidelne usporiadané, čo v podstate znamenalo ich periodické usporiadanie. Prvé poznatky svojho výskumu publikoval v roku 1781 v časopise Journal de physique a potom v roku 1784 v knihe *Essai d'une théorie sur la structure des crystaux*. Pri pokusoch meral aj uhly na kryštáloch a potvrdil zákon stálosti uhlov sformulovaný N. Stenom pred vyše storočím, keď napísal (voľný preklad):

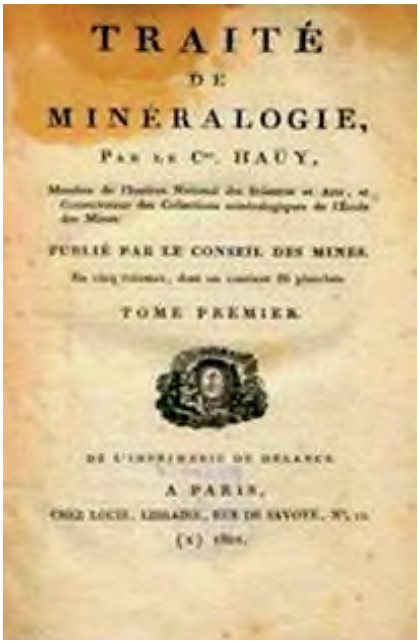
Uhly a osi kryštálov sú stále, nezáleží na krajine, z ktorej kryštál pochádza.

Druhý významný poznatok, zákon racionality indexov – uverejnil v päťzväzkovom diele *Traité de mineralogie* v roku 1801 (každý zo zväzkov mal vyše 500 strán). Obrázky k celému dielu sú sústredené v piatom zväzku a dokumentujú autorovu precíznosť. O kryštáloch a mineráloch písal aj v ďalších rokoch, posledná takáto publikácia vyšla v roku jeho úmrtia 1822.

Haüy musel vytvárať aj potrebnú terminológiu. Pri predstavách o štruktúre kryštálu elementárne stavebné častice nazýval „molécules cristallines" aj „molécules intégrantes", pričom v špeciálnych prípadoch ich špecifikoval, napr. „molécules rhomboidales". Pri štiepaní kryštálu postupoval až pokým neprišiel na jeho „jadro". Rozoznával primitívne a sekundárne tvary jadier. Primitívne tvary stotožňoval s integrujúcimi molekulami a rozlišoval tri ich typy („typy najjednoduchších pravidelných ohraničených telies"), ktoré majú vplyv na vonkajší tvar kryštálu:
trojboká pyramída, trojboký hranol a štvorboký hranol.

ESSAI
D'UNE THÉORIE
SUR LA STRUCTURE
DES CRYSTAUX,
APPLIQUÉE
A PLUSIEURS GENRES DE SUBSTANCES
CRYSTALLISÉES;
Par M. l'Abbé HAÜY, de l'Académie Royale des Sciences, Professeur d'Humanités dans l'Université de Paris.

A PARIS,
Chez GOGUÉ & NÉE DE LA ROCHELLE, Quai des Augustins, près le Pont Saint-Michel.
M. DCC. LXXXIV.
AVEC LE PRIVILÈGE DE L'ACADÉMIE.



TRAITÉ
DE
MINÉRALOGIE,
PAR LE C^en. HAÜY,
Membre de l'Institut National des Sciences et Arts, et Conservateur des Collections minéralogiques de l'École des Mines.
PUBLIÉ PAR LE CONSEIL DES MINES.
TOME PREMIER.
DE L'IMPRIMERIE DE DELANCE.
A PARIS,
CHEZ LOUIS, LIBRAIRE, RUE DE SAVOYE, N°. 10.
(1) 1801.

Titulné strany dvoch Haüyho najvýznamnejších mineralogických publikácií

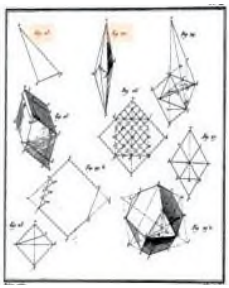
Pravidelnosť tvaru využil aj na definíciu kryštálu (1784):

2. Tout minéral qui ſe préſente ſous une forme régulière, & dont les faces peuvent être repréſentées par des figures géométriques, porte le nom de *cryſtal*. Il y a deux choſes à

„Minerál, vyznačujúci sa pravidelným tvarom a stenami ktoré majú tvar geometrických obrazcov, sa menuje kryštál."

SPATH CALCAIRE A DOUZE FACES TRIANGULAIRES SCALENÈS, connu sous le nom de *Dent de Cochon*. (*Pl. III*, *fig.* 22). *Id.* DAUB. *Tableau minér.*

Développement. Douze triangles scalènes (*fig.* 23) égaux & semblables entr'eux. L'angle $ehg = 101° 32' 13''$. $egh = 54° 27' 30''$. $geh = 24° 0' 17''$.

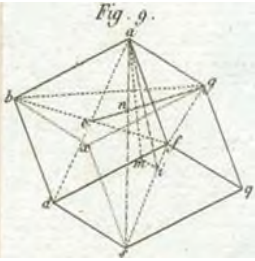


Obrázok a text z knihy Essai d´ une theorie sur la structure des crystaux (1784). Na obrázku (fig. 22) sú označené vrcholy jednej zo stien kryštálu, v texte sú uvedené uhly medzi hranami.

Dans le rhomboïde primitif de la chaux carbonatée, on a $g = \sqrt{3}.p = \sqrt{2}$ (1). Substituant ces valeurs à la place de g et de p, dans les rapports précédens, on trouve :

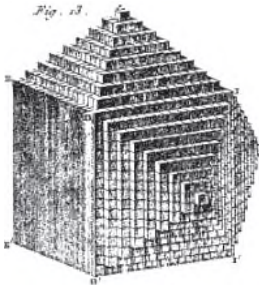
1°. $af : fm$ (*fig.* 9) :: 5 : 1, ce qui donne $fam = 11^{d.}\ 32'\ 13''$, donc $baf = 101^{d.}\ 32'\ 13''$.

2°. $am : im$ :: 4 : 1, ce qui donne pour l'angle ami, $75^{d.}\ 31'\ 20''$.



Text a obrázok z knihy Traité de mineralogie (1801). Týkajú sa zákona racionálnosti indexov. V texte sú vyznačené pomery dĺžok strán, ktoré sa rovnajú pomeru celých čísel.

Je pozoruhodné, ako presne Haüy vyjadroval uhly medzi hranami kryštálov, veď nemohol mať k dispozícii goniometer súčasných kvalít. Goniometer vhodný na meranie uhlov kryštálov skonštruoval Romé de l'Isle v roku 1780 a reflexný goniometer Wollaston až v roku 1809. Obrázok veľa dokumentuje Haüyho predstavu o štruktúre kryštálu skladajúceho sa z „molekúl".



Haüy sa zaujímal aj o fyziku, napísal učebnicu elektriny a magnetizmu, v ktorej písal aj o pyroelektrine. V roku 1795 sa stal učiteľom fyziky v Ecole Normale. Bol členom komisie ustanovenej na určenie metrických jednotiek mier a váh (1793). V roku 1802 ho Napoleon vymenoval za profesora mineralógie v Musée d´historie Naturelle v Paríži, od roku 1809 pôsobil v podobnej pozícii na Faculté des sciences Sorbonskej univerzity. V roku 1814 bol Bourbonovcami z funkcií odvolaný a zostal prakticky bez prostriedkov. Napriek tomu intenzívne pracoval a v roku 1821 ho prijali za člena Švédskej akadémie vied. Jeho meno je uvedené medzi menami najvýznamnejších osobností Francúzska na Eifelovej veži.

Haüy citoval práce predchodcov aj súčasníkov.
V prvej knihe Essai d'une théorie (1784) išlo o autorov:
M. Bergmann, M. Daubent (Tableau Mineralogique), I. Newton (Optika, dvojlom), M. Sage (Eléments de Minéralogie).

V úvode knihy Traité de minéralogie (1801) spomenul autorov:
Wullerius: Systema mineralogica (1778),
De l'Lisle: Cristallographie (1785),
Emmerling: Lehrbuch der Mineralogie (1793),
Karsten: Mineralogische Tabellen, 1800,
Daubenton: Tableau méthodique des mineraux,
Borchant: Traité élementaires de mineralogie, Paris

M. Bergmana uvádza v súvislosti s procesmi kryštalizácie, M. Daubenta – svojho učiteľa – ako autora mineralogických tabuliek a I. Newtona v súvislosti s optikou, špeciálne dvojlomom.

Haüy veľa publikoval, napísal viacero kníh a článkov.

Knižné publikácie týkajúce sa kryštálov:

1. Essai d'une théorie sur la structure des crystaux (1784)
2. Exposition abrégé de la théorie de la structure des cristaux (1793)
3. Traité de minéralogie (5 zväzkov, 1801)
4. Tableau comparatif des résultats de la cristallographie, et de l'analyse chimique relativement à la classification des minéraux (1809)
5. Traité de cristallographie (2 zväzky, 1822)

Články publikoval najmä v časopisoch

Journal de physique a Annales du Museum d'Histoire Naturelle, z ktorých je 100 evidovaných v Royal Society's catalogue.

Pramene

1. http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k97620795?rk=107296;4
2. http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1060890?rk=128756;0
3. https://archive.org/details/TraiteDeMineralogieTomeQuatrieme
4. https://en.wikipedia.org/wiki/Ren%C3%A9_Just_Ha%C3%BCy

JOHANN FRIEDRICH CHRISTIAN HESSEL (1796 – 1872)

Nemecký vedec, ktorému patrí primát v úsilí o matematicky podloženú systematiku typov symetrie kryštálov, ale aj iných ohraničených pravidelných geometrických objektov. Odvodil typy ich symetrie, medzi ktorými bolo aj 32 typov vonkajšej symetrie kryštálov (kryštalografických oddelení). Vyše 300-stranovú prácu uverejnil v roku 1830 v piatom zväzku encyklopédie Gehlers Physikalische Wörterbuche ako heslo *Krystall* [7], ale práca sa nedostala do povedomia kryštalografov, zostala nepovšimnutá. Necitoval ju ani L. Sohncke, ktorý ako prvý (1876) začal konštruovať kryštalografické priestorové grupy, ale svoju nevšímavosť odčinil, keď v roku 1891 uverejnil o Hesselovi a jeho práci oceňujúci 12-stránkový článok v časopise Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Tridsaťdva typov symetrie znova odvodil až o 37 rokov neskôr Axel Gadolin. Hesselova práca bola knižne vydaná pod titulom Krystallometrie oder Krystallonomie und Krystallographie až po jeho smrti v roku 1897, rozdelená do dvoch zväzkov. Rok pred smrťou, v roku

1871, vydal ďalšiu knihu týkajúcu sa geometrie: Uebersicht der gleicheckigen Polyeder, ale symetriou kryštálov sa v nej nezaoberal.

Hessel sa narodil v Norimbergu v rodine obchodníka. V roku 1813 začal študovať medicínu v Erlangene, pokračoval vo Würzburgu, pričom sa paralelne vzdelával v matematike a prírodných vedách. Toto štúdium ukončil v roku 1817, odišiel na ďalšie štúdium do Mníchova a onedlho sa stal asistentom na univerzite v Heidelbergu. Tam pokračoval v štúdiu, venoval sa kryštalografii, matematike, fyzike a chémii. V roku 1821 získal doktorát filozofie a súčasne aj možnosť pôsobiť ako súkromný docent na univerzite. V tom istom roku bol pozvaný za mimoriadneho profesora mineralógie a aplikovaných vied do Marburgu, kde sa po štyroch rokoch pôsobenia stal riadnym profesorom. Tam zotrval 50 rokov až do svojej smrti. V rokoch 1830/31 pôsobil na Philips-Universität Marburg ako rektor.

Hessel v úvode svojej práce uviedol cieľ, ktorý sledoval jej napísaním:

Pokúsil som sa položiť na čisto matematický základ úvahy o rovnocennosti priestorových útvarov a rôzne druhy týchto rovnocenností rozlišovať prísnejšie, než sa to robilo doteraz. Všímať si nielen tvary kryštálov, ale tvary všetkých myslitel'ných útvarov, hoci – čiastočne mlčky, niekedy výslovne – uprednostniť práve tvary kryštálov všetkých takzvaných kryštalografických sústav.

To je v celej práci jediná zmienka o kryštalografických sústavách. Svoju teóriu budoval tak, že najprv určil možné

typy osí symetrie a potom ich možné kombinácie. Osi symetrie delil predovšetkým na nepolárne (gleichendig) a polárne (ungleichendig), a ďalej podrobnejšie až na 7 typov. Typy symetrie triedil najmä podľa prítomnosti hlavnej osi, jej násobnosti a podľa počtu vedľajších osí. Vytvoril si potrebnú terminológiu, aj symboly. Pri triedení typov symetrie používal popri termíne „sústava osí" (Axensystem) aj termín „sústava lúčov" (Strahlensystem), čím rozumel množinu úsečiek vychádzajúcich z jedného bodu reprezentujúcu významné smery v opisovanom type symetrie (napríklad množinu úsečiek, ktoré vzniknú postupnými rotáciami okolo n-násobnej osi symetrie). Pre telesá (objekty), ktoré možno stotožniť rotáciou, používal termín ebenbildlich gleich a pre objekty, ktoré sa stotožnia zrkadlením, termín gegenbildlich gleich. Pre p-násobnosť osí symetrie používal termín p-gliedrich. Uvádzal aj latinské ekvivalenty už zaužívaných termínov, napr. figura ternoradiata a pod.

V úvode svojej práce Hessel definoval kryštál, ktorý chápal ako prírodné tuhé homogénne teleso úplne, alebo čiastočne ohraničené rovinnými plochami. Jeho postup pri určovaní typov symetrie dokumentujú nadpisy kapitol knihy Krystallometrie:

- O plochách a sústavách lúčov v rovine
- O druhoch osí (symetrie)
- O strede (symetrie) a rôznych druhoch osí jedného telesa
- Sústavy lúčov a sústavy osí objektov s hlavnou osou
- Sústavy lúčov a sústavy osí objektov bez hlavnej osi

KRYSTALLOMETRIE,

oder

Krystallonomie und Krystallographie,

auf eigenthümliche Weise und

mit Zugrundelegung neuer allgemeiner Lehren der reinen Gestaltenkunde,

sowie mit vollständiger Berücksichtigung

der wichtigsten Arbeiten und Methoden anderer Krystallographen,

bearbeitet von

JOH. FRIEDR. CHRISTIAN HESSEL,

(1830.)

Besonders abgedruckt aus Gehler's phys. Wörterbuche.

Erstes Bändchen.

Mit 8 Tafeln.

Herausgegeben

von

E. Hess.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1897.

Uebersicht

der

gleichecklgen Polyeder

und Hinweisung

auf die Beziehungen dieser Körper

zu den

gleichflächigen Polyedern

von

Professor Dr. Hessel.

MARBURG.

1871.

Titulné strany Hesselových kníh

- Opis jednoduchých objektov s hlavnou osou a ich plôch
- Opis jednoduchých objektov bez hlavnej osi a ich plôch
- Výpočet dôležitých vzťahov v útvaroch s hlavnou osou
- Výpočet dôležitých vzťahov v útvaroch bez hlavnej osi
- Über das Gerengesetz, und über gerengesetzliche Strahlenveraine...
  voľne preložené: O zákone vytvárania rovnobežníkov z lúčov
- Tvar a stavba kryštálov
- Podstatné údaje z dejín kryštalografie

Hlavný výsledok svojej práce – možné tvary symetrických objektov, vrátane kryštálov (Krystallgestalten), prehľadne uviedol v štyroch tabuľkách. Na obr. 1 je prvá z tabuliek, v ktorej sú uvedené tvary (typy symetrie) kryštálov vyznačujúcich sa štyrmi trojnásobnými osami, teda kryštály patriace do kubickej kryštalografickej sústavy. Ich počet súhlasí s počtom bodových grúp tejto sústavy. (Podľa príkladu Hesselových publikácií sú aj tu obrázky zaradené až na koniec textu.)

V štyroch tabuľkách zostavených Hesselom je opísaných 36 typov symetrie. Tabuľku s 32 typmi bodovej symetrie kryštálov zostavil až vydavateľ Hesselovej knihy po jeho smrti a zaradil ju do dodatku knihy (obr. 2). Hessel opísal symetrie aj takých objektov, v ktorých sa vyskytujú „nekryštalografické" osi symetrie (dodekaéder, ikosaéder), ako ukazuje text na obr. 3.

Popri odvodení 32 kryštalografických oddelení sa treba zmieniť aj o Hesselovej konštrukcii rovinnej a priestorovej mriežky. Táto časť jeho publikácie má ťažko preložiteľný nadpis Ueber das Gerengesetz... Podstatou myšlienky bolo vytvorenie množiny rovnobežníkov na základe dvoch úsečiek (lúčov – Strahlen) vychádzajúcich z jedného bodu, ako sa možno presvedčiť na základe kópie Hesselovho textu (obr. 4) a príslušných obrázkov (obr. 5). Dva lúče (úsečky) B a D, ktoré podľa súčasnej terminológie tvoria bázu základnej bunky, umožňujú vytvoriť tretí lúč, ktorým je uhlopriečka S′ bunky (ide vlastne o súčet vektorov). Tento lúč a lúč B opäť tvoria bunku s uhlopriečkou S″ atď. Podobne sa môže

kombinovať lúč S' s lúčom D, čím sa vytvorí rovinná sieť – rovinná mriežka. Pre dvojicu základných lúčov (vektorov) rovinnej mriežky použil symboly [B, 0D], resp. [0B, D], pre lúče vzniknuté ich kombináciou symbol [mB, nD], kde m a n sú celé čísla, podľa Hessela Maasszähler. V trojrozmernom prípade použil označenie [lA, mB, nD], pričom z dnešného pohľadu ide jednoznačne o mriežkové vektory. Síce ešte nepoužil termín mriežka, ale je zrejmé, že jeho úvahy k tomu smerovali. A to je významný krok, hoci zrejme ešte neuvedomelý, od opisu vonkajšej symetrie kryštálov k symetrii ich vnútorného usporiadania. Preto možno Hessela do istej miery považovať za Bravaisovho predchodcu, hoci ešte typy mriežok nerozlišoval.

V kapitole o spôsobe vytvorenia priestorovej mriežky opísal aj možnosť, ako vyjadriť orientáciu roviny v takejto mriežke. Na tento účel použil súradnice normály takejto roviny. Ukázal, že ak rovina na základných lúčoch vytína úseky x, y, z, (racionálne čísla), tak súradnicami normály sú ich prevrátené hodnoty. Na obrázku 6 je záver pôvodného Hesselovho textu (normála = Träger) týkajúceho sa tohto problému. Výsledky jeho úvah dokumentuje tabuľka (obr. 7), v prvom stĺpci sú uvedené symboly konkrétnych rovín a v poslednom stĺpci súradnice (Maasszähler) normály príslušnej plochy, v podstate ich Millerove indexy. Čiarka nad číslicou má význam záporného znamienka pred číslom. Preto Hessela možno uviesť aj ako necitovaného Millerovho predchodcu.

V texte na obr. 4 si možno všimnúť, že píše o racionálnych číslach, čo autor hodnotenia Hesselovho významu uverejnenom v dodatku knižného vydania jeho práce dáva do súvislosti so zákonom racionálnosti indexov. Hessel Haüyho prácu z roku 1801 citoval, takže je pravdepodobné, že o tejto súvislosti uvažoval.

Hessel sa tak zapísal do histórie kryštalografie nie iba určením 32 kryštalografických oddelení, ale aj svojimi ďalšími úvahami. Vycítil cestu ďalšieho vývoja opisu symetrie kryštálov, ale do povedomia kryštalografov sa jeho myšlienky dostali až po jeho smrti, keď už boli známe ako výsledky prác iných autorov.

Podobne ako už aj Haüy, citoval autorov, na práce ktorých sa odvolával, alebo chcel na ne upozorniť. Zaujímavý je (neúplný) zoznam autorov, ktorých citoval v práci Krystallometrie, svedčiaci o rozvinutosti kryštalografie v jeho období:

Haüy: Traité de minéralogie, Hoffmann: Handbuch der Mineralogie, Weiss: Dynamische Ansicht der Krystallisation, Neumann: Beiträge zur Krystallonomie, Naumann: Grundriss der Krystallographie, Mohs: Grundriss der Mineralogie, Grassmann: Zur physischen Krystallonomie, Marx: Geschichte der Krystallkunde.

OBRÁZKY

A. 3gliedrig 4axig

	Weiss'sche Benennung	*Mohs*'sche Benennung	Beispiel
1) 8strahlig	sphäroedrisch	tessularisch	Flussspath
2) 1fach 3gliedrig 8strahlig			
3) 4strahlig	{ hemisphäroedrisch tetraedrisch	semitessularisch von geneigten Flächen	Fahlerz
4) 1fach 3gliedrig 4strahlig			
5) 2 × 4strahlig	{ hemisphäroedrisch pyritoedrisch	semitessularisch von parallelen Flächen	Eisenkies

Krystallgestalten können sein: [258]

Krystallometrie. 95

Obr. 1

bedeutet.

Hiernach lassen sich die 32 Krystallclassen, entsprechend den Anordnungen A., B., C., D. auf S. 95—98 kurz auf folgende Weise charakterisiren:

A. 3*gliedrig* 4*axig*.
(Reguläres Krystallsystem.)

1) $4^2 g^3$
2) $4^1 \varepsilon^3$
3) $4^2 u^3$
4) $4^1 g^3$
5) $4^1 u^3$.

B. 1- *und* 3*maassig*.
(Hexagonales Krystallsystem.)

1) $1^2 G^6$
2) $1^1 G^6$
3) $1^1 \varepsilon^6$
4) $1^2 u^6$
5) $1^1 u^6$
6) $1^2 g^3$
7) $1^1 g^3$
8) $1^1 \varepsilon^3$
9) $1^2 G^3$
10) $1^1 G^3$
11) $1^2 u^3$
12) $1^1 u^3$.

C. 1- *und* 2*maassig*.
(Tetragonales Krystallsystem.)

1) $1^2 G^4$
2) $1^1 G^4$
3) $1^1 \varepsilon^4$
4) $1^2 u^4$
5) $1^1 u^4$
6) $1^2 g^2$
7) $1^1 g^2$.

D. 1- *und* 1*maassig*.
(Rhombisches, monoklines und triklines Krystallsystem.)

1) $1^2 G^2$
2) $1^1 G^2 =$ 6) $1^2 g^1$
3) $1^1 \varepsilon^2$
4) $1^2 u^2 =$ 9) $1^2 G^1$
5) $1^1 u^2 =$ 8) $1^1 \varepsilon^1$
7) $1^1 g^1$
10) $1^1 G^1 =$ 11) $1^2 u^1$
12) $1^1 u^1$.

Obr. 2

2) Die 3gliedrig 10axigen Gestalten.

A. *Die 20strahligen Gestalten, Icosiarcta.*

1) Der *Zwölfflächner* (*Dodecaedrum*, regelmässiges Pentagondodekaeder). Ihn begrenzen 12 |≅| 2fach 5gliedrige 5seitige Flächen *d*, d. h. regelmässige Fünfecke; er hat 30 |≅| 2fach 2gliedrige Kanten *r*; 20 |≅| 3kantige 2fach 3gliedrige Ecken *i*. Grösse der Kanten 116°33′54″. Fig. 301.

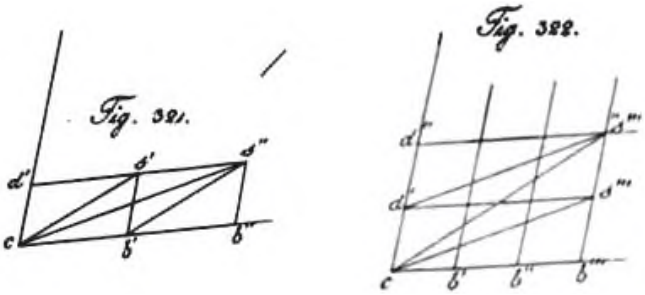
2) Der *Zwanzigflächner* (*Icosaedrum*) hat 20 |≅| 2fach 3gliedrige 3seitige Flächen *i*; 30 |≅| 2fach 2gliedrige Kanten *r*; Fig. 302.

Obr. 3

Es lässt sich in der Ebene zweier nach Länge und Lage gegebener Strahlen B und D, die nicht in einer und derselben geraden Linie liegen, stets ein neuer 3ter Strahl S' denken, welcher der Gerenstrahl von B und D und daher nach Länge und Lage bestimmt ist. Zwischen S' und B ist daher abermals ein neuer Strahl S'' möglich, welcher Gerenstrahl von S' und B ist; ebenso entsteht auch ein Gerenstrahl S''' von

Dass man die beiden gegebenen Strahlen B und D auch darstellen könne durch $[B, 0D]$ den ersten und $[0B, D]$ den zweiten, ist gleichfalls einleuchtend. Es ist daher jeder bisher aus den beiden gegebenen Strahlen B und D gerengesetzlich abgeleitete Strahl in der Ebene BD unter dem allgemeinen Zeichen $[mB, nD]$ begriffen, so dass jeder der Buchstaben B und D die ursprünglich gegebene Länge des seiner Richtung nach bekannten Strahles B oder D bedeutet, welche gleichsam als *Maass* dient für die in der Richtung von B oder D liegende Linie, während jeder der Buchstaben m oder n eine *rationale* Zahl ist, welche angiebt, wie vielmal dieses Maass zu nehmen sei, und die man daher den *Maasszähler* für B oder D nennen kann.

Obr. 4



Obr. 5

Jede Fläche $(xa,\ yb,\ zd)$ fordert daher ihren Träger $\left[\frac{1}{x}\alpha,\ \frac{1}{y}\beta,\ \frac{1}{z}\delta\right]$ und umgekehrt. Dass nun ebenso wieder jeder kantenthümliche Strahl $[xa,\ yb,\ zd]$ eine Fläche $\left(\frac{1}{x}\alpha,\ \frac{1}{y}\beta,\ \frac{1}{z}\delta\right)$ eines von $\alpha,\ \beta,\ \delta$ abhängigen neuen gerengesetzlichen Flächenvereins fordere, für die er Träger ist,

Obr. 6

Man erhält so nach und nach folgende Entwickelung:

die Fläche	ist bestimmt dadurch, dass sie liegt in den bekannten zwei Zonen		daher das Ende ihres Trägers in der Zeigerfläche bestimmt durch	folglich die Maasszähler in Zeichen des Trägers $[x\alpha,\ y\beta,\ z\delta]$
A	. .	. .	. . . . .	1 0 0
B	. .	. .	. . . . .	0 1 0
D	. .	. .	. . . . .	0 0 1
k	. .	. .	. . . . .	1 1 1
l	AD	kB	$[0Am,\ 1Al] = [0\beta,\ 1\delta]$	1 0 1
m	AB	kD	$[1Am,\ 0Al] = [1\beta,\ 0\delta]$	1 1 0
f	BD	Ak	$\infty Ak = \infty\,[1\beta,\ 1\delta]$	0 1 1
a	ml	BD	$\infty\,[1\beta,\ 1\delta']$	0 1 1′*)
g	Aa	kl	$1\beta',\ 1\delta$	1 1′ 1
b	gD	Ak	$1\beta',\ 1\delta'$	1 1′ 1′
i	bB	kD	$1\beta,\ 1\delta'$	1 1 1′
o	bi	AD	$0\beta,\ 1\delta'$	1 0 1′
n	bg	AB	$1\beta',\ 0\delta$	1 1′ 0
q	ka	AB	$2\beta,\ 0\delta$	1 2 0
r	ka	AD	$0\beta,\ 2\delta$	1 0 2
s	ba	AB	$2\beta',\ 0\delta$	1 2′ 0
h	ba	AD	$0\beta,\ 2\delta'$	1 0 2′
t	mf	ka	$\frac{3}{2}\beta,\ \frac{1}{2}\delta$	2 3 1
y	na	gf	$\frac{3}{2}\beta',\ \frac{1}{2}\delta$	2 3′ 1
x	nf	ba	$\frac{3}{2}\beta',\ \frac{1}{2}\delta'$	2 3′ 1′

Obr. 7

Hesselove práce o symetriách a polyédroch

1. Krystall – heslo v encyklopédii Gehlers Physikalische Wörterbuche 1830
2. Uebersicht der gleicheckigen Polyeder, Marburg 1871
3. Krystallometrie oder Krystallonomie und Krystallographie, Leipzig 1897

Pramene

1. https://archive.org/stream/krystallometrie00hessgoog#page/n3/mode/2up
2. https://archive.org/stream/krystallometrie01hessgoog#page/n3/mode/2up
3. https://de.wikipedia.org/wiki/Johann_Friedrich_Christian_Hessel

AUGUSTE BRAVAIS (1811 – 1863)

Francúzsky vedec, ktorý sa do histórie kryštalografie zapísal odvodením štrnástich typov priestorových mriežok, čo bol prvý krok od opisu vonkajšej symetrie kryštálov k opisu symetrie ich vnútorného usporiadania. V decembri 1848 na zasadnutí francúzskej akadémie vied predniesol prednášku *Mémoire sur les systémes formés par des points distribués régulierément sur un plan au dans l'espace* [8], v ktorej opísal možné typy symetrie periodicky usporiadaných bodov v rovine a v priestore. O rok neskôr publikoval prácu *Sur les polyèdres symétriques*, kde sa venoval opisu polyédrov a ich zatriedeniu podľa toho, akými prvkami symetrie (osami, rovinami) sa vyznačujú, t. j. v podstate bodovej symetrii kryštálov. V práci *Études crystallographiques*, publikovanej 1851, sa zaoberal aj symetriou vnútorného usporiadania kryštálov. Súbor Bravaisových prác týkajúcich sa kryštalografie bol knižne vydaný po jeho smrti v roku 1866 pod názvom Études crystallographiques, spolu s posudkom vypracovaným komisiou francúzskej Akadémie vied pod vedením matematika Cauchyho. Jeho práce mali významný vplyv na morfologické aj štruktúrne štúdium kryštálov.

Bravais sa narodil v mestečku Annonay, strednú školu

absolvoval na Collége Stanislas v Paríži. V roku 1829 získal prvú cenu v matematickej súťaži a prijali ho na École Polytechnique, kde bol spolužiakom významného matematika Evarista Galoisa. Tesne pred ukončením štúdia sa stal námorným dôstojníkom, bol účastníkom hydrografického výskumu uskutočňovaného pozdĺž alžírskeho pobrežia a zúčastnil sa aj výskumných expedícií na Špicbergy a do Laponska. V roku 1840 začal prednášať kurz aplikovanej matematiky pre študentov astronómie na Fakulte vied v Lyone, kde v rokoch 1845 až 1856 viedol Katedru fyziky v École Polytechnique. Stal sa členom Académie Royale des Sciences, Belles Lettres et Arts de Lyons a Académie de Sciences.

Zaoberal sa aj štúdiom magnetizmu, polárnej žiary, meteorológie, geobotaniky, astronómie a hydrografie. Z roku 1846 je známa jeho práca o teórii chýb merania, v roku 1847 publikoval svoje prvé úvahy o kryštalografii.

Vo svojej najznámejšej práci – o sústavách bodov pravidelne rozmiestnených v rovine a v priestore – najprv definoval potrebné pojmy a vytvoril si vlastnú terminológiu. Rozlišoval mriežku priamkovú (rangée), rovinnú (réseau) a priestorovú (assemblage). Práca má tieto kapitoly:

- Všeobecne o rovinných mriežkach,
- O symetrických rovinných mriežkach,
- O priestorových mriežkach všeobecne,
- O symetrických priestorových mriežkach,
- O polárnych priestorových mriežkach.

Bravais najprv opísal, ako sa dá priestorová mriežka

– sústava periodicky rozmiestnených bodov – vytvoriť postupným rozmiestňovaním bodov na priamke, v rovine a nakoniec v priestore. Postup vyjadril nasledovne:

Ak chceme vytvoriť pravidelnú sústavu bodov v priestore, vezmeme dva ľubovoľné body, spojíme ich priamkou, ktorú na obe strany predĺžime do nekonečna. Na túto priamku umiestnime nekonečný rad ďalších bodov, medzi sebou rovnako vzdialených. ... Základnú vzdialenosť medzi dvoma susednými bodmi budeme nazývať parameter priamkovej mriežky (paramétre de la Rangée).

Z takýchto priamok, navzájom rovnobežných so stálou vzdialenosťou medzi nimi, vytvoril rovinnú mriežku a zo vzájomne rovnobežných mriežkových rovín mriežku priestorovú. Pri tejto konštrukcii bolo potrebné zvoliť najprv vzdialenosť medzi bodmi, potom vzdialenosť medzi priamkami a nakoniec vzdialenosť medzi rovinami. V ďalšom texte si stanovil opačnú úlohu – ako nájsť tieto parametre trojrozmernej mriežky, ktorá už existuje. Postupne si v texte vytyčuje úlohy a rieši ich. Za prvú úlohu (Probléme I.) si určil nájsť k danej sústave bodov mriežkové priamky, mriežkové roviny a priestorovú mriežku. V originálnom texte:

PROBLÈME I. — *Un Assemblage étant donné, retrouver les Rangées, plans et Réseaux qui peuvent le produire.*

Úlohou číslo XIII. bolo nájsť tzv. hlavný (principal) trojuholník v rovinnej mriežke.

PROBLÈME XIII. — *Trouver le triangle principal d'un Réseau.*

Choisissez arbitrairement un Sommet O (*fig.* 4), et cherchez parmi tous les autres Sommets le plus rapproché de O.

Úlohu riešil nasledovne:

V rovinnej mriežke zvolíme ľubovoľný mriežkový bod O a medzi ostatnými mriežkovými bodmi hľadáme ten, ktorý je k nemu najbližší. Nech A je ten bod, potom OA je najmenší parameter mriežky. Cez body O a A vedieme priamky Op *a* Am *kolmé na priamku OA, a v ohraničenom priestore* pOAm *hľadáme ďalší najbližší mriežkový bod* B.

Trojica bodov OAB tvorí hlavný (principal) trojuholník mriežky, doplnením na rovnobežník vznikne → hlavný (principal) rovnobežník, t. j. podľa súčasnej terminológie základná bunka.

Na určenie polohy mriežkových bodov používal celočíselné súradnice, takže základnými dĺžkovými jednotkami v dvoch základných smeroch v rovine boli parametre príslušných mriežkových priamok. Na ich základe vyjadril rovnice mriežkových priamok a ich (smerové) indexy.

Bravais najprv uvažoval o mriežkach bez ohľadu na ich symetriu, v nasledujúcej kapitole sa venoval symetrickým mriežkam (podľa neho ide o také, ktoré obsahujú priamku deliacu mriežku na dve rovnaké časti, t. j. mriežky s rovinou symetrie). Pri rovinných mriežkach „Bravaisove" osi symetrie ležia v rovine mriežky, sú mriežkovými priamkami a ku každej osi symetrie existuje na ňu os kolmá. Už v rovine zavádza centrovanú mriežku, t. j. mriežku s hlavným rovnobežníkom, uprostred ktorého sa nachádza mriežkový bod.

Podľa násobnosti osi symetrie v rovine rozlíšil štyri „triedy" mriežok (trieda bez osi symetrie, s osou dvojnásobnou, štvornásobnou a šesťnásobnou). V každej

z nich existuje primitívny hlavný rovnobežník, a v prípade dvojnásobnej osi symetrie aj centrovaný rovnobežník, čo spolu predstavuje päť typov rovinných mriežok. V pôvodnom francúzskom texte pri tretej triede sú rozlíšené dva „módy" – dva typy mriežky:

Classification des Réseaux symétriques.

Au point de vue de leur symétrie, on peut distinguer quatre classes distinctes de Réseaux :

Première classe. — Réseaux à six axes de symétrie, trois d'une espèce et trois d'une autre espèce. Cette classe n'offre qu'un seul mode ; le Réseau à maille triéquiangle ayant pour parallélogramme générateur un rhombe à angles de 60 et 120 degrés (*voyez* théorème XIX).

Deuxième classe. — Réseaux à quatre axes de symétrie, deux d'une espèce et deux d'une autre espèce. Cette classe n'offre qu'un seul mode ; le Réseau à maille carrée (*voyez* théorème XVIII).

Troisième classe. — Réseaux à deux axes de symétrie. Cette classe offre deux modes distincts : le Réseau à maille rhombe, ou rectangle centrée ; le Réseau à maille rectangulaire, ou rhombe centrée (théorèmes XV et XVI). Les deux axes sont rectangulaires entre eux et d'espèces différentes.

Quatrième classe. — Réseaux asymétriques ; la maille est un parallélogramme à côtés inégaux, et dont les angles diffèrent de 90 degrés.

Aj pri opise priestorových mriežok používal celočíselné súradnice mriežkových bodov, uviedol rovnice mriežkových rovín, pričom používal Millerove indexy a definoval elementárny tetraéder. (W. H. Miller zaviedol indexy v roku 1839 v práci Traetice on Crystallography.) Pri symetrických priestorových mriežkach dokázal, že sú možné osi symetrie len dvojnásobné, trojnásobné, štvornásobné a šesťnásobné, a že rovinami symetrie sú mriežkové roviny, alebo roviny s nimi rovnobežné. Štrnásť typov priestorových mriežok

zatriedil do siedmich kryštalografických sústav (Classe), a v každej uviedol počet mriežok:

- kubická (terquaternaires) 3,
- hexagonálna (senaires) 1,
- tetragonálna (quaternaires) 2,
- trigonálna (ternaires) 1,
- rombická (terbinaires) 4,
- monoklinická (binaires) 2,
- triklinická (asymetrique) 1, spolu 14 typov.

Vo francúzskom origináli má časť textu opisujúca tri typy mriežok kubickej sústavy takúto podobu:

Trois modes d'arrangement distincts :

1°. Le cube;

2°. Le cube centré, que l'on peut remplacer par le rhomboèdre de 120 degrés;

3°. Le cube à faces centrées, que l'on peut remplacer par le rhomboèdre de 70° 31′ 44″, ou par le prisme centré, à base carrée, dont la hauteur égale le côté de la base multiplié par $\sqrt{2}$. Le tétraèdre régulier et l'octaèdre régulier peuvent aussi servir à la dérivation de ce troisième mode.

V slovenskom preklade:

Tri rôzne druhy usporiadania:

1. Kocka;
2. Centrovaná kocka, ktorú možno nahradiť romboédrom s uhlom 120 stupňov;
3. Kocka s centrovanými stenami, ktorá sa môže nahradiť romboédrom s uhlom 70° 31′ 44″, alebo centrovaným hranolom so štvorcovou základňou, ktorého výška je √2-násobkom dĺžky základne. Pravidelný tetraéder

a pravidelný oktaéder môžu tiež slúžiť pri tomto treťom druhu.

Bravais sa pokúsil opísať aj typy symetrie polyédrov, teda ohraničených útvarov, v dnešnej terminológii bodové grupy. V stati o polyédroch – Sur les polyèdres symétriques, publikovanej v roku 1849, rozlíšil na základe svojich kritérií 23 typov symetrie. Rozlišoval

- asymetrické polyédre,
- polyédre bez osí symetrie (len so stredom symetrie, alebo rovinou symetrie),
- polyédre s hlavnou osou symetrie a
- sféroédrické polyédre (majú viac rovnocenných osí symetrie).

Pritom definoval prvky symetrie (stred, os, rovinu) a uvažoval aj s 5-násobnými osami. Dokazoval, že v každom ohraničenom polyédri môže existovať nanajvýš jeden stred symetrie, že osi a roviny symetrie sa musia pretínať v jednom bode. Neodvodil však všetky typy symetrie polyédrov, prehliadol tie, v ktorých sa vyskytuje štvornásobná rotoinverzná os, ktoré už pred ním Hessel zahrnul pod názov „Gerenstelligkeit" a Gadolin po ňom pod názov „sphenoidische Symmetrie".

Eintheilung der Polyeder nach der Art ihrer Symmetrie
[61] mit Angabe der Minimalzahl ihrer Ecken.

Polyeder			Symbol der Symmetrie des Polyeders	Classe des Polyeders	Minimalzahl der Ecken der 1. Art	2. Art	3. Art	4. Art
asymmetrisch			$0L, 0C, 0P$	1.	1	1	1	1
symmetrisch	mit einer Hauptaxe	ohne Axen	$0L, C, 0P$	2.	2	2	2	
			$0L, 0C, P$	3.	1	1	1	
		von gerader Ordnung	$L^{2q}, 0L^2, 0C, 0P$	4.	$2q$	$2q$		
			$L^{2q}, 0L^2, C, \Pi$	5.	$2q$	$2q$		
			$L^{2q}, qL^2, qL'^2, 0C, 0P$	6.	$4q$			
			$L^{2q}, 0L^2, 0C, qP, qP'$	7.	$2q$	1		
			$L^{2q}, qL^2, qL'^2, C, \Pi, qP^2, qP'^2$	8.	$2q$	0od. $2q$		
			$L^{2q}, 2qL^2, 0C, 2qP$	9.	$4q$			
		von ungerader Ordnung	$L^{2q+1}, 0L^2, 0C, 0P$	10.	$2q+1$	$2q+1$		
			$L^{2q+1}, 0L^2, C, 0P$	11.	$4q+2$	$4q+2$		
			$L^{2q+1}, 0L^2, 0C, \Pi$	12.	$2q+1$	$2q+1$		
			$L^{2q+1}, (2q+1)L^2, 0C, 0P$	13.	$4q+2$			
			$L^{2q+1}, 0L^2, 0C, (2q+1)P$	14.	$2q+1$	1		
			$L^{2q+1}, (2q+1)L^2, C, (2q+1)P^2$	15.	$4q+2$			
			$L^{2q+1}, (2q+1)L^2, 0C, \Pi, (2q+1)P$	16.	$2q+1$			
	sphäroedrisch	quaterternär	$4L^3, 3L^2, 0C, 0P$	17.	12			
			$4L^3, 3L^2, C, 3P^2$	18.	12			
			$4L^3, 3L^2, 0C, 6P$	19.	4			
		decemternär	$3L^4, 4L^3, 6L^2, 0C, 0P$	20.	24			
			$3L^4, 4L^3, 6L^2, C, 3P^4, 6P^2$	21.	6			
			$6L^5, 10L^3, 15L^2, 0C, 0P$	22.	60			
			$6L^5, 10L^3, 15L^2, C, 15P^2$	23.	12			

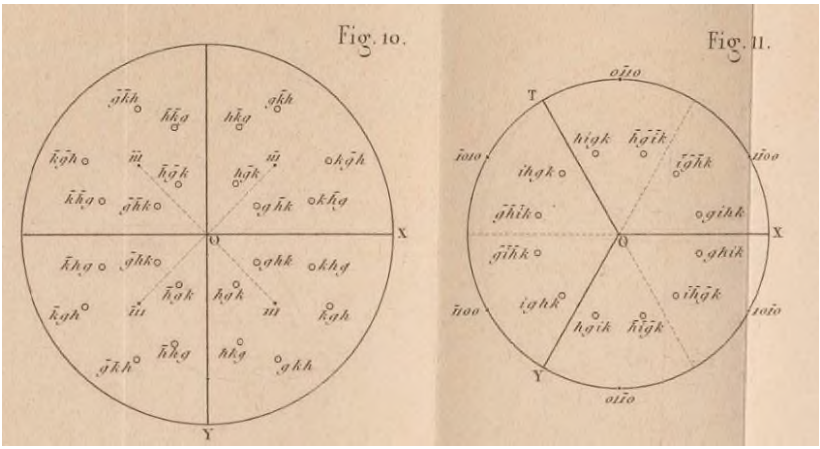
Bravaisova tabuľka typov symetrie polyédrov v nemeckom preklade

V práci Études cristallographiques, publikovanej v roku 1851, sa Bravais zaoberal aj symetriou vnútorného usporiadania kryštálov. Body rozmiestnené pravidelne v priestore považoval za geometrické stredy molekúl, z ktorých sa kryštály skladajú. Na základe retikulárnej hustoty týchto bodov dokázal vysvetliť štiepateľnosť a aj vonkajšiu symetriu kryštálov. Úvahám o kryštáloch skladajúcich sa z molekúl venoval samostatnú kapitolu:

DEUXIÈME PARTIE. — *Du cristal considéré comme un assemblage de molécules polyatomiques.*

§ I. — De la symétrie des molécules des corps cristallisés..... 194
§ II. — Du système cristallin suivant lequel doivent se grouper des molécules de symétrie connue..... 205

V tejto práci sa nachádza obrázok (na nasledujúcej strane) z ktorého vidno, že na vyznačenie polôh prvkov symetrie použil stereografickú projekciu. Dôsledne ju neskôr používal Axel Gadolin (1867).



ÉTUDES

CRISTALLOGRAPHIQUES,

PAR

M. AUGUSTE BRAVAIS,

MEMBRE DE L'INSTITUT (ACADÉMIE DES SCIENCES),

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1866

ABHANDLUNG

über

die Systeme von regelmässig auf einer Ebene oder im Raum vertheilten Punkten

von

A. BRAVAIS,

Lieutenant zur See und Professor an der Ecole Polytechnique.

(1848.)

Uebersetzt und herausgegeben

von

C. und E. Blasius.

Mit 2 Tafeln.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1897.

Titulné strany Bravaisových kryštalografických publikácií vo francúzštine (1866) a v nemčine (1897)

Bravaisove významné práce týkajúce sa kryštalografie

1. Mémoire sur les systémes formés par des points distribués régulierment sur un plan au dans l'espace, Paris 1848, 1850, Leipzig 1897, New York 1969, 2005
2. Sur les polyèdres symétriques, Paris 1849, Leipzig 1890
3. Études cristallographiques, Paris 1851
4. Súborné vydanie týchto prác pod názvom Études cristallographiques Paris 1866

Bravais citoval autorov

Poisson, Cauchy, Frankenheim, Gauss, Weiss, Haüy, Miller, Hessela necitoval

Použité pramene

1. http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k96124j.r=Auguste%20Bravais%20%C3%89tudes%20cristallographiques?rk=21459;2
2. https://archive.org/details/abhandlungberdi00bravgoog
3. https://en.wikipedia.org/wiki/Auguste_Bravais

AXEL GADOLIN (1828 – 1892)

Pôvodom Fín, ktorý významne prispel k súčasnému pohľadu na systematiku kryštálov z hľadiska typov ich vonkajšej symetrie. Výsledky svojich úvah publikoval v článku nazvanom *Odvodenie všetkých kryštalografických sústava ich oddelení na základe jediného princípu*, ktorý v roku 1869 publikoval v časopise Zapiski imperatorskogo russkogo mineralogičeskogo obšestva [9]. Vo francúzštine bol publikovaný o dva roky neskôr v časopise Acta Societatis Scientiarum Fennicae. Na titulnej strane nemeckého vydania (1896) sa však píše, že práca bola „prečítaná" už v marci 1867. Keďže Hesselova práca o odvodení 32 bodových grúp vtedy ešte nebola v povedomí kryštalografov, až takmer do konca 19. storočia bol v tomto ohľade uznávaný jeho primát. Za túto prácu bol odmenený cenou M. V. Lomonosova, získal doktorát z mineralógie a členstvo vo viacerých vedeckých domácich i zahraničných spoločnostiach.

Gadolin sa narodil v meste Somero, v terajšom Fínsku, ktoré v tom čase bolo súčasťou cárskeho Ruska. Celý život

pôsobil ako dôstojník cárskej armády, kde ku koncu života dosiahol hodnosť generála (1890). Na vojenskú kariéru sa pripravoval v učilišti kadetov a po ukončení štúdia v roku 1847 sa stal kapitánom gardového delostrelectva. Už v roku 1849 začal pôsobiť ako učiteľ v delostreleckom učilišti a v roku 1856 stal sa jeho riaditeľom. Zaoberal sa delostreleckou technikou, mechanickým opracovaním kovov, mineralógiou a kryštalografiou. Stal sa členom St. Peterburgskej akadémie vied a Imperátorskej akadémie vied. Zomrel v St. Peterburgu.

Treba poznamenať, že bodové grupy kryštálov sa snažili odvodiť viacerí kryštalografi už pred ním, napríklad aj Bravais, ale – s výnimkou zabudnutého Hessela – neodvodili všetky. V úvode svojej práce Gadolin túto skutočnosť uvádza ako dôvod, prečo sa podujal na túto úlohu.

Uvedomoval si už, že vonkajšie tvary kryštálov sú podmienené pôsobením molekulárnych síl, čo dokazuje časť textu z úvodu práce:

im gewöhnlichen Sinne dieses Wortes, zu gründen. Berücksichtigt man aber, dass die äussere Form der Krystalle selbst [2] nur eine Folge der Wirkungsweise der Molekularkräfte ist, so ist man berechtigt, die Gesetze, welche diese Formen beherrschen, als physikalische Qualitäten zu betrachten. Diese

„Treba si však uvedomiť, že vonkajší tvar kryštálov je len dôsledkom pôsobenia molekulárnych síl, čo nás oprávňuje zákony, ktoré tieto tvary určujú, pokladať za fyzikálne kvality."

Gadolin, na rozdiel od Hessela, sa zaoberal len kryštalografickými symetriami, typy symetrie zadelil do šiestich kryštalografických sústav. V úvode práce napísal:

Popri všeobecných zákonoch, ktorými sa riadia kryštály (rovinný tvar plôch, stálosť uhlov a racionalita pomerov parametrov plôch na určitých osiach), možno objaviť viaceré špeciálne zákony, ktoré platia len pre určité skupiny kryštálov. Sú to skupiny, ktoré sú známe pod názvom kryštalografické sústavy, s ich ďalším delením na holoédrické, hemiédrické, tetartoédrické a hemimorfné.

Abhandlung

über

die Herleitung aller

KRYSTALLOGRAPHISCHER SYSTEME

mit ihren Unterabtheilungen

aus einem einzigen Prinzipe

von

AXEL GADOLIN.

(Gelesen den 19. März 1867.)

Deutsch herausgegeben

von

P. Groth.

Mit 26 Textfiguren und 3 Tafeln.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1896.

Významnou súčasťou jeho práce bolo používanie stereografickej projekcie na zobrazenie polôh prvkov symetrie. To zrejme súvisí s jeho delostreleckou profesiou, pri ktorej sa musel zaoberať kartografiou. Niektorí autori mu v tomto ohľade priznávajú prvenstvo, ale náznaky použitia stereografickej projekcie v kryštalografii možno nájsť už u Bravaisa.

Do postupnosti Gadolinových úvah možno nahliadnuť cez nadpisy jednotlivých kapitol: *O rovnocennosti smerov (Gleichheit der Richtungen), O osiach symetrie (Deckaxen), O zákonoch symetrie, Všeobecný prehľad kryštalografických grúp, Usporiadanie a násobnosť*

(Dimension) charakteristických kryštalografických osí a posledná kapitola Zoznam jednoduchých tvarov niektorých kryštalografických grúp.

Treba pritom poznamenať, že pod pojmom grupa nemal na mysli jeho matematický obsah, ale množinu, resp. skupinu, ktorej členy (prvky) spĺňajú isté kritériá:

in der Weise, dass wir in die gleiche Gruppe diejenigen Krystalle stellen, in denen die Zahl und die Anordnung der gleichen Richtungen dieselbe ist, und dass wir als verschiedenartig nur

„... do jednej grupy zaraďujeme tie kryštály, v ktorých je počet a usporiadanie rovnocenných smerov rovnaké..."

Vo svojich úvahách postupoval dôsledne, po vyslovení tvrdenia nasledoval vždy dôkaz. Niektoré z jeho tvrdení:

§ 4. Dá sa ľahko dokázať, že najmenšie krycie uhly nemôžu mať iné hodnoty ako 60°, 90°, 120° a 180°.

§ 10. Teraz už nie je ťažké nájsť všetky možné druhy kombinácií šesťnásobných, štvornásobných alebo dvojnásobných osí.

§ 12. Okrem šiestich prípadov kombinácií osí symetrie uvedených v § 10. a § 11., štyroch prípadov kde existuje jediná os 60° (Fig. 50), 90° (Fig. 35), 120° (Fig. 53), alebo 180° (Fig. 41) a posledného prípadu bez osi symetrie, neexistuje už žiadny iný prípad.

§ 15. Rotačná os dvojnásobná, štvornásobná alebo šesťnásobná, v kombinácii so zákonmi paralelizmu, podmieňuje existenciu roviny symetrie, ktorá je na ňu kolmá.

§ 19. V kapitolách II a III bolo predstavených 32 kryštalografických grúp, ktoré možno rozdeliť do šiestich

tried. Tieto triedy nie sú ničím iným než všeobecne akceptovanými kryštalografickými sústavami.

Súhrn odvodených bodových grúp neuviedol v tabuľke, ale v zhustenom texte, ako ukazuje detail strany, na ktorej uviedol 5 bodových grúp kubickej sústavy; pod textom je stereografická projekcia jednej z nich:

A. Die Gruppen des regulären Systems.

1) und 2) Fig. 28 und 27. In diesen beiden Gruppen, welche der Holoëdrie und der Hemiëdrie mit abwechselnden Flächen entsprechen, giebt es drei auf einander senkrechte Axen von 90°. Dieselben sind nothwendig mögliche krystallographische Axen von gleichem Werthe (§ 27, Nr. 1 und 4).

3) Fig. 31. In dieser, der tetraëdrischen Hemiëdrie entsprechenden Gruppe halbiren die Normalen der Symmetrieebenen die Winkel zwischen den Axen von 180°. Aus der Anmerkung des § 13 ist bekannt, dass in Bezug auf die absoluten Werthe der Parameter diese Normalen dieselbe Rolle spielen, wie Deckaxen von 180°, woraus sich die Gleichwerthigkeit der in dieser Gruppe vorhandenen Axen von 180°, welche ebenfalls mögliche krystallographische Axen sind, ergiebt, weil dieselben durch Drehungen von 180° um die Normalen der Symmetrieebenen vertauscht werden (§ 27, Nr. 2).

4) und 5) Fig. 30 und 29. In diesen Gruppen, welche der dodekaedrischen Hemiëdrie und der Tetartoëdrie entsprechen, sind die drei Axen von 180° zugleich orthogonale krystallographische Axen, gleichwerthig aber nur dann, wenn die Axen von 120° ebenfalls mögliche krystallographische Axen

Do vlastností symetrie zahrnul nielen geometrický tvar kryštálu, ale aj jeho fyzikálne vlastnosti. Napísal:

Dva smery, ktoré sú vzhľadom na vonkajší tvar kryštálu rovnocenné, preukazujú aj identické fyzikálne správanie sa.

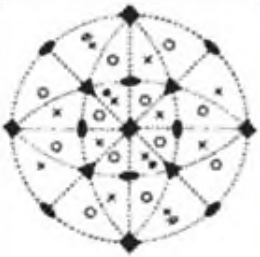


Fig. 27

A o kúsok ďalej:

Za rozličné považujeme tie grupy, ktoré sa líšia počtom a usporiadaním rovnocenných smerov, a keď platí, že smery, ktoré sú v rovnakom vzťahu k tvaru kryštálu, preukazujú aj rovnaké fyzikálne vlastnosti. Tento princíp je natoľko všeobecne uznávaný, že nie zriedka sa stáva, že definitívna príslušnosť skupiny kryštálov do tej či onej kryštalografickej grupy sa určuje na základe fyzikálnych vlastností.

V jednom dodatku sa zaoberal aj zákonom racionality indexov, ako vyplýva z nasledujúceho nadpisu:

[63] **Anhang A.**

Das Gesetz der Rationalität der Parameterverhältnisse der Krystallflächen.

Gadolinova práca Odvodenie všetkých kryštalografických sústav a ich oddelení na základe jediného princípu, ktorú vypracoval už v roku 1867, bola postupne publikovaná v ruštine, francúzštine a nemčine:

- Вывод всех кристаллографических систем и их подразделений из общего начала, Записки Имп. русского минерал. общ., IV, 1869.
- *Mémoire sur la déduction d'un seul principe de tous les systémes cristallographiques avec leurs subdivisions*, Acta Societatis Scientiarum Fennicae, IX, 1871.
- Abhandlung über die Herleitung aller Kristallographischer Systeme mit ihren Unterabtheilungen aus einem einzigen Prinzipe, Leipzig 1896.

Gadolin citoval autorov: von Naumann, Haidinger, Kokscharov, Pasteur, Sacchi, Miller, Weiss, ale Bravaisa ani Hessela necitoval.

Pramene

1. https://archive.org/stream/abhandlungberdi02grotgoog#page/n6/mode/2up
2. http://www.runivers.ru/bookreader/book9611/#page/160/mode/1up
3. https://de.wikipedia.org/wiki/Axel_Wilhelmowitsch_Gadolin

LEONHARD SOHNCKE (1842 – 1897)

Nemecký matematik, fyzik a kryštalograf, ktorého meno sa spája so začiatkom prác na odvodení priestorových grúp, teda grúp, v ktorých sa už uvažuje s kombináciami bodovej a translačnej symetrie. Prácu s odvodením 65 typov grúp symetrie publikoval v roku 1879 [11]. Neodvodil teda všetky priestorové grupy, využil len bodové operácie prvého druhu súvisiace s rotačnými a skrutkovými osami; so zrkadleniami neuvažoval. Pre odvodené grupy používal názov systémy pravidelne rozmiestnených bodov, ale známe sú aj pod názvami chirálne priestorové grupy alebo Sohnckeho grupy. Nepoznal Hesselovu, ani Gadolinovu prácu o bodových grupách, pri translačných symetriách (priestorových mriežkach) sa opieral o Bravaisove práce. Nadviazal aj na prácu C. Jordana z roku 1868 [10], ktorý odvodil 174 priestorových grúp, z nich však vyše 100 nebolo pre kryštalografiu použiteľných, najmä tie, ktoré obsahovali rotácie o ľubovoľne malý uhol. Pri odvodzovaní jednotlivých grúp postupoval podľa druhu

hlavnej osi symetrie (podobne ako Hessel). Vytvoril si vlastnú terminológiu, už v značnej zhode so súčasnou – skrutková os, štvornásobná os, a pod. Akceptoval 7 kryštalografických sústav.

Narodil sa v rodine matematika v meste Halle, kde od roku 1859 na univerzite študoval matematiku a prírodné vedy. Od roku 1865 pôsobil ako učiteľ na gymnáziu v Königsbergu, pričom na tamojšej univerzite pokračoval v štúdiu, ktoré ukončil v roku 1866 promóciou v Halle, titul Dr. phil. získal za prácu o diferenciálnych rovniciach „De aequatione differentiali seriei hypergeometricae". V roku 1869 získal docentúru za prácu „Kohäsion des Steinsalzes". O dva roky neskôr, na odporúčanie G. R. Kirchhoffa, ho vymenovali za profesora experimentálnej fyziky na Polytechnike v Karlsruhe a súčasne aj za vedúceho meteorologického observatória. V roku 1883 sa stal riadnym profesorom fyziky na univerzite v Jene a súčasne prvým vedúcim tamojšieho Fyzikálneho inštitútu. O tri roky neskôr prešiel do Mníchova na Katedru experimentálnej fyziky, kde až do svojej smrti (1897) viedol Fyzikálny ústav Vysokej školy technickej.

V súvislosti s cieľom odvodiť priestorové grupy takto vyjadril svoj názor:

Beitrag zu liefern bestimmt ist. Man findet hier die ganze Mannichfaltigkeit der überhaupt möglichen Krystallstrukturformen aus einem einzigen Princip, nämlich aus dem selbstverständlichen Grundsatze von der regelmässigen Anordnung, auf streng mathematischem Wege abgeleitet. Die geome-

Celú mnohorakosť všetkých možných tvarov kryštálov možno odvodiť z jediného princípu prísne matematickou cestou, využitím samozrejmého predpokladu o pravidelnom usporiadaní.

Vychádzal z Jordanovej práce [10], ktorú však aj kriticky hodnotil:

ENTWICKELUNG

EINER

THEORIE DER KRYSTALLSTRUKTUR

VON

DR. LEONHARD SOHNCKE,

LEIPZIG,

DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER.

1879.

Napriek principiálnej zhode s Jordanovou prácou, ku ktorej muselo dôjsť počas môjho výskumu, ukazujú sa aj závažné rozdiely, ktoré spočívajú predovšetkým v tom, že ja som vždy kládol hlavný dôraz na geometrický význam výsledkov, lebo nájdenie tvarov štruktúr bolo mojím hlavným cieľom.

Svoju predstavu o kryštáloch sformuloval takto:

Kryštál je homogénne tuhé teleso, ktorého geometrické a fyzikálne vlastnosti v rôznych jeho smeroch sú vo všeobecnosti rôzne a ktoré pri nerušenom vývoji je ohraničené rovinnými plochami. ... Keďže kryštál rastie ukladaním látkových častíc na jeho vonkajšie plochy, nie je mysliteľné, že by nebol vybudovaný z týchto častíc. Preto pod štruktúrou kryštálu treba rozumieť usporiadanie častíc, z ktorých sa skladá.

Ďalej píše:

Pre nasledujúce geometrické úvahy bude kryštál nahradený sústavou diskrétnych hmotných bodov, medzi ktorými existuje istá minimálna vzdialenosť.

Za takýto bod považuje ťažisko skupiny častíc – atómov, resp. ťažisko molekuly.

V ďalšom texte píše:

Kryštály, ak ich chápeme ako neohraničené, predstavujú pravidelné nekonečné sústavy bodov, také, že okolo každého z bodov je usporiadanie ostatných bodov rovnaké.

Pritom si kladie za cieľ:

Nájsť všetky možné pravidelné sústavy bodov, ktoré sú nekonečné vo všetkých smeroch.

Sohncke konštatoval, že nebol prvý, čo sa pokúsil o rozšírenie Bravaisovej teórie mriežok. Že už pred ním sa uvažovalo o situácii, ako sa zmení symetria, keď sa do vnútra základnej bunky niektorej Bravaisovej mriežky umiestni atóm. V tejto súvislosti napísal:

„Každá pravidelná sústava bodov, vo všetkých smeroch nekonečná, je buď priestorovou mriežkou, alebo pozostáva z viacerých do seba zasunutých kongruentných priestorových mriežok...“

Počet Bravaisových typov pravidelne usporiadaných bodov (t. j. mriežok) Sohncke zväčšil o typy, v ktorých sa vyskytujú skrutkové osi. Do jednej operácie symetrie tak spojil rotáciu s translácou, čo je operácia, ktorá nepatrí do bodovej, ani do translačnej grupy, ale do priestorovej grupy. Naledujúci obrázok z jeho práce predstavuje text

o štruktúre s takýmito možnými operáciami. Operáciu symetrie predstavujúcu rotáciu o 90°, t. j. o 2π/4 spojenú s transláciou o štvrtinu mriežkového parametra λ označil symbolom

$$A_{\frac{2\pi}{4},\frac{\lambda}{4}},$$

ostatné operácie majú analogické označenia.

Für die der Axe parallele kleinste Deckschiebung λ gilt nach Satz 47 die Gleichung

$$p \,.\, \lambda = 4 \,.\, l,$$

worin p nacheinander die Werthe 1, 2, 3, 4 annehmen kann.

1) *Bei* $p = 1$ wird $l = \frac{\lambda}{4}$. Die Deckbewegungen $A_{\frac{2\pi}{4},\frac{\lambda}{4}}$ und λ charakterisiren eine Vierpunktschraube (Taf. II. Fig. 26).

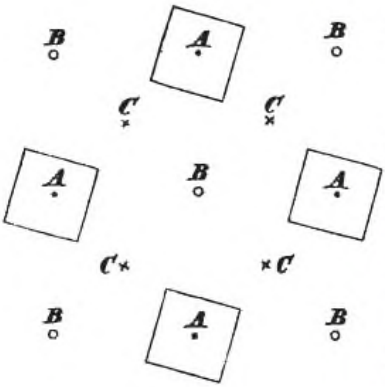


Fig. 23.

2) *Bei* $p = 2$ wird $l = \frac{2\lambda}{4}$. Die Deckbewegungen $A_{\frac{2\pi}{4},\frac{\lambda}{2}}$ und λ bestimmen 2 ineinandergewundene kongruente 4-punktschrauben mit der Schraubenhöhe 2λ, ausgehend von 2 diametral gegenüber liegenden Punkten des Schraubencylinders. Die Verbindungslinie des um $\frac{\lambda}{2}$ höher gelegenen Punktpaars kreuzt die Verbindungslinie des Ausgangspaars rechtwinklig im Raum (Taf. III. Fig. 29).

Ďalší obrázok predstavuje súhrn takýchto operácií v tetragonálnej sústave.

Zusammenstellung der Punktsysteme dieser Abtheilung.

1) und 2) Rechtes und linkes 4-punktschraubensystem.

$$A_{\frac{2\pi}{4}, \pm\frac{\lambda}{4}}, \lambda, e, \left(B_{\frac{2\pi}{4}, \pm\frac{\lambda}{4}}\right).$$

3) Vierzähliges Gegenschraubensystem.

$$A_{\frac{2\pi}{4}, \pm\frac{\lambda}{4}}, \lambda, \sigma, \left(B_{\frac{2\pi}{4}, \mp\frac{\lambda}{4}}\right).$$

4) Zweigängiges 4-punktschraubensystem.

$$A_{\frac{2\pi}{4}, \frac{\lambda}{2}}, \lambda, e, \left(B_{\frac{2\pi}{4}, \frac{\lambda}{2}}\right).$$

5) Quadratsäulensystem. $A_{\frac{2\pi}{4}, 0}, \lambda, e, \left(B_{\frac{2\pi}{4}, 0}\right).$

6) Quadratoktaëdersystem. $A_{\frac{2\pi}{4}, 0}, \lambda, \sigma, \left(B_{\frac{2\pi}{4}, \frac{\lambda}{2}}\right).$

V roku 1876 publikoval prácu, v ktorej prezentoval 54 typov priestorových grúp, ale o tri roky neskôr publikoval ďalšiu, v ktorej už rozlíšil pravotočivé a ľavotočivé skrutkové osi, čím celkový počet grúp narástol na 66. V roku 1891 Schoenflies zopakoval Sohnckeho odvodenie a zistil, že dve grupy sú zhodné, takže konečný počet Sohnckeho grúp je 65. Na nasledujúcom obrázku je koniec tabuľky uverejnenej v knihe z roku 1879.

VII) Systeme mit 4-zähligen Hauptaxen von mehr als 2 Richtungen.

59. Kubisches
60. Oktaëdrisches
61. Rhombendodekaëdrisches
} 24-punktnersystem.

62. Reguläres Gegenschraubensystem erster Art.
63. „ „ zweiter „
64. Reguläres zweigängiges 4-punktschraubensystem.
65. Rechtes
66. Linkes
} reguläres 4-punktschraubensystem.

Odvodené typy priestorových grúp triedil podľa typu osí symetrie (podľa násobnosti a ich počtu), čo nakoniec súhlasilo so zatriedením do kryštalografických sústav. Pozoruhodné je jeho pomenovanie týchto siedmich sústav, ktoré, uvedené v origináli, vidno na nasledujúcom obrázku.

Krystalle mit sich selbst wieder zur Deckung gelangen. So erhält man folgende Uebersicht:

1. Klinorhomboidisches Krystallsystem. Keine Drehungsaxe.

2. Klinorhombisches Krystallsystem. 1 zweizählige Drehungsaxe.

3. Rhombisches Krystallsystem. Zweizählige Drehungsaxen nach 3 senkrechten Richtungen.

4. Quadratisches Krystallsystem. 1 vierzählige Drehungsaxe.

5. Rhomboëdrisches Krystallsystem. 1 dreizählige Drehungsaxe.

6. Hexagonales Krystallsystem. 1 sechszählige Drehungsaxe.

7. Reguläres Krystallsystem. 3 zweizählige oder 3 vierzählige, und 4 dreizählige Drehungsaxen, bezüglich parallel den Kanten und Diagonalen eines Würfels.

Z terminologického hľadiska je zaujímavé, že použil termín Krystallsystem, na rozdiel od Gadolinovho termínu Krystallografische system.

Sohnckeho prácu o odvodení 65 priestorových grúp často citovali Fiodorov aj Schoenflies, ktorí v podstate nezávisle od seba a prakticky súčasne odvodili všetkých 230 priestorových grúp.

Sohnckeho práce týkajúce sa kryštalografie

1. Die unbegrenzten regelmässigen Punktsysteme als Grundlage einer Theorie der Krystallstruktur. 83 Seiten. 2 Tafeln, Karlsruhe 1876. Separatabdruck aus dem 7. Heft der Verhandlungen des naturwissensohaftl. Vereins zu Karlsruhe.
2. Universalmodell der Raumgitter. Repertorium für Experimentalphysik. Bd. XII. 1876. 6 Seiten.
3. Entwickelung einer Theorie der Krystallstruktur. B. G. Teubner, Leipzig 1879
4. Erweiterte Theorie von der Krystallstruktur, Zeitschrift für Kristallographie 14, 426 – 446 (1888).

Pramene

1. https://archive.org/stream/dieunbegrenzten00sohngoog#page/n5/mode/1updo
2. https://de.wikipedia.org/wiki/Leonhard_Sohncke

ARTHUR MORITZ SCHOENFLIES (1853 – 1928)

Nemecký matematik, v kryštalografii známy odvodením 230 priestorových grúp opisujúcich typy symetrie štruktúry kryštálov. Pôvodne, v roku 1889, v časopise Mathematische Annalen uverejnil odvodenie 227 grúp, ale po korešpondencii s E. S. Fiodorovom (zachovaných 29 listov) uverejnil v roku 1891 knihu *Krystallsysteme und Krystallstruktur* [13] s odvodením všetkých 230 grúp. Pri hľadaní typov symetrie kryštálov, začal ako prvý používať matematickú teóriu grúp. Zaviedol symboly grúp symetrie, ktoré sa aj v súčasnosti uvádzajú v Medzinárodných kryštalografických tabuľkách (popri medzinárodných symboloch) a aktívne používajú v teórii tuhých látok.

Schoenflies sa narodil v Prusku v meste Landsberg an der Warthe (v súčasnosti poľské mesto Gorzów). V rokoch 1870 – 1875 študoval matematiku na Univerzite Friedricha Wilhelma v Berlíne (neskôr premenovaná na Humboldtovu univerzitu), kde vtedy ako profesor pôsobil významný matematik Karl Weierstrass. Zaoberal sa teóriou množín

a topológiou. Doktorát získal v roku 1877, v nasledujúcom roku začal pôsobiť ako učiteľ v Berlíne, kde sa po šiestich rokoch habilitoval. V roku 1891 získal miesto na Katedre aplikovanej matematiky v Göttingene, v roku 1899 už ako profesor začal pôsobiť na univerzite v Königsbergu a v roku 1911 na Akadémii Sociálnych a obchodných vied vo Frankfurte. V roku 1922 ukončil svoju kariéru ako rektor tamojšej univerzity. Počas aktívneho pôsobenia stal sa členom Leopoldína v Halle, Bavorskej akadémie vied v Mníchove, čestným členom Nemeckej vedeckej spoločnosti a patril aj medzi zakladateľov Nemeckej matematickej spoločnosti, ktorú v roku 1922 viedol ako predseda.

Z jeho kryštalografických prác sa najčastejšie cituje kniha Krystallsysteme und Krystallstruktur (obr. 1; obrázky sú na konci článku o Schoenfliesovi), v ktorej zhrnul výsledky svojich predchádzajúcich prác. V úvode knihy napísal:

... stále viac prechádzať od empirickej k deduktívnej metóde. Za tento krok vďačíme poznatku, že systematiku kryštálov možno odvodiť z jediného základného zákona a teóriu štruktúry z jedinej fundamentálnej hypotézy matematickým spôsobom.

Pod matematickým spôsobom zrejme rozumel teóriu grúp a v úvode knihy napísal, čo v prípade symetrie kryštálov pod grupou rozumie:

Pod konečnou grupou operácií rozumieme konečný rad neekvivalentných operácií s takou vlastnosťou, že súčin hocktorých dvoch z tohto radu je vždy rovnocenný s niektorou operáciou z tohto radu.

A ďalej: *Všetky operácie symetrie, ktoré symetrické teleso transformujú do seba, tvoria konečnú grupu operácií.*

Pod súčinom operácií Schoenflies rozumel ich postupné vykonanie, pričom rovnaký význam pripísal aj mocninám operácií. Opísal vlastnosti takýchto súčinov a zaviedol príslušnú symboliku:

*Ak **A** a **B** sú dve rotácie, ktorých osi prechádzajú bodom O, a **C** je im ekvivalentná výsledná rotácia, tak budeme odteraz tento vzťah vyjadrovať rovnicou **AB** = **C** a **C** nazývať súčinom rotácií **A** a **B**.*

Prvou časťou Schoenfliesovej knihy je odvodenie 32 kryštalografických oddelení (32 Krystallclassen) konečných útvarov – symetrických mnohostenov. Citoval pritom J. F. Ch. Hessela, ktorý ich odvodil už v roku 1830, pravda, bez použitia teórie grúp. Spomenul aj Bravaisov neúplný pokus a Gadolinovo odvodenie. Začal opisom symetrie útvarov, ktoré sa vyznačujú jedinou osou symetrie. Príslušným grupám dal pomenovanie rotačné grupy (Drehungsgruppen). Dokázal, že v prípade kryštálov, v súlade so zákonom racionality indexov, sú možné len štyri takéto grupy, s osami symetrie dvojnásobnou, trojnásobnou, štvornásobnou alebo šesťnásobnou. Potom uvažoval o útvaroch s viacerými osami symetrie, pričom dokázal, že existuje 11 typov (tried) takejto symetrie (obr. 2).

V ďalšom texte sa zaoberal útvarmi, ktorých symetria sa opisuje kombináciami rotácie so zrkadlením alebo inverziou, ako aj samostatným zrkadlením či samotnou inverziou; príslušné operácie symetrie nazval rotácie druhého druhu.

V prípade zrkadlenia napísal:

Ist $\mathfrak{S}$ irgend eine Spiegelung, so bilden die Operationen 1 und $\mathfrak{S}$ eine Gruppe; wir bezeichnen sie einfacher durch

$$S = \{\mathfrak{S}\}.$$

Lehrsatz II. ***Es giebt eine Krystallclasse, deren Symmetrie in der Existenz einer einzigen Symmetrieebene besteht.***

Ak S je nejaké zrkadlenie, potom operácie I (identita) a S tvoria grupu; označíme ju jednoducho ako $S = \{S\}$.

Veta II. *Existuje trieda kryštálov, ktorej symetria sa zakladá na existencii jedinej roviny symetrie.*

Analogické tvrdenia uviedol aj o inverzii. Do záveru kapitoly o operáciách druhého druhu zaradil tabuľku takýchto bodových grúp (je ich 21), čo spolu s jedenástimi bodovými grupami prvého druhu reprezentuje 32 typov symetrie.

Po získaní 32 bodových grúp ich zatriedil do 6 hlavných tried (obr. 3). Ako kritérium triedenia použil násobnosť a počet osí symetrie, čím v podstate napodobil Hesselov postup. Do prvej triedy zaradil typy s viacerými rovnocennými osami symetrie, ďalšie skupiny vytváral podľa násobnosti hlavnej osi symetrie. Pritom osi čisto rotačné a osi kombinované s inverziou či zrkadlením považoval za rovnocenné. Do skupiny s názvom Digonaler typus zaradil grupy, v ktorých sa vyskytujú len dvojnásobné osi, kam patria grupy, ktoré dnes zaraďujeme do dvoch kryštalografických sústav – monoklinickej a rombickej.

(Pozn.: Termín *trieda kryštálov* (Krystallclass) sa používa v Medzinárodných kryštalografických tabuľkách, ale v

slovenskej literatúre sa nájde len ekvivalent *kryštalografické oddelenie* [27]. Každému z 32 kryštalografických oddelení zodpovedá konkrétna bodová grupa obsahujúca príslušnú množinu operácií symetrie.)

Svoje triedenie podoprel aj z hľadiska teórie grúp. V tejto súvislosti uviedol:

V každej kryštalografickej sústave sú príslušné grupy operácií v takom vzťahu, že jedna z nich – hlavná grupa – obsahuje ostatné ako podgrupy.

Na základe tohto kritéria zatriedenie grúp zopakoval. Napríklad do monoklinickej sústavy patria tri bodové grupy, ktoré Schoenflies označil symbolmi C_2, C_s a C_{2h}, pričom prvé dve sú podgrupami tretej z nich.

Grupy využil aj v kapitole o **priestorových mriežkach**. Napísal:

Pod grupou translácií rozumieme nekonečný rad translácií takého druhu, že ľubovoľné dve translácie uskutočnené za sebou, predstavujú transláciu, ktorá je ekvivalentná s niektorou transláciou patriacou do tejto grupy.

Veta IV. Množina všetkých translácií, ktoré pravidelný rad bodov, alebo rovinnú sieť bodov, alebo priestorovú mriežku stotožnia so sebou, tvorí grupu translácií.

Priestorová mriežka a priestorová translačná grupa sú útvary, ktoré sú neoddeliteľne spojené.

Pri rovinných mriežkach, popri nesymetrickej mriežke, rozlíšil štyri typy symetrických mriežok, pričom konštatoval, že rovinná symetrická mriežka môže byť len ortogonálna, alebo rombická (kosoštvorcová). Explicitne sa nezmienil

o centrovanej mriežke, ktorou však je kosoštvorcová mriežka (rhombische Netz). Pri priestorových mriežkach rozlíšil 14 typov, ktoré zatriedil do siedmich kryštalografických sústav a kde už termín centrovaná mriežka použil.

Pri opise priestorových translačných grúp používal trojicu translácií $2\tau_1$, $2\tau_2$, $2\tau_3$, ktoré nazýval primitívne: Ak sú *$OA = 2\tau_1$, $OB = 2\tau_2$, $OC = 2\tau_3$ primitívne translácie priestorovej mriežky, tak každá z nich transformuje priestorovú mriežku do seba.*

Takéto označovanie primitívnych translácií – ako dvojnásobky – umožňuje pri centrovaných mriežkach nepoužívať zlomkové vyjadrenia, ale len τ_1, τ_2, resp. τ_3. Translácie $2\tau_1$, $2\tau_2$, $2\tau_3$ sú tak súčasne hranami primitívnej základnej bunky (Schoenfliesovo pomenovanie: primitive Palallelepipedon). Napísal:

Pri charakterizácii symetrických priestorových mriežok s výhodou využijeme sústavu primitívnych translácií, resp. príslušné tetraédre a rovnobežnosteny. Pre každú symetrickú mriežku ich možno voliť viac-menej ľubovoľne.

Priestorové mriežky získaval (konštruoval) na základe ich kompatibility s bodovými grupami opisujúcimi ich symetriu. Dokázal, že v každej priestorovej mriežke existuje množina stredov symetrie, že priestorová mriežka sa môže vyznačovať len dvojnásobnými, trojnásobnými, štvornásobnými a šesťnásobnými osami symetrie; na každú os symetrie existuje kolmá mriežková rovina a že každá rovina symetrie musí byť rovnobežná s niektorou mriežkovou rovinou.

Pri odvodzovaní priestorových mriežok sa opieral o dôkazy z predchádzajúcich častí textu. Dva typy mriežok v monoklinickej sústave zdôvodnil nasledujúcou úvahou (voľne upravené):

Ak bod *O* je stredom symetrie priestorovej mriežky a ak cez tento bod prechádza dvojnásobná os symetrie ***a***, potom existuje aj rovina symetrie kolmá na túto os. Príslušná bodová grupa má označenie C_{2h}. Je to holoédrická grupa monoklinickej sústavy. Mriežka roviny symetrie kolmej na os môže byť ortogonálna, alebo rombická. Preto existujú dva typy monoklinickej mriežky – primitívna (zodpovedajúca ortogonálnej mriežke) a centrovaná; Schoenflies ich označil symbolmi Γ, resp. Γ'. Výsledok vyjadril vetou:

Veta XII. *Existujú dve rôzne priestorové mriežky monoklinického typu.*

Na koniec textu o mriežkach zaradil ich tabuľku – v tomto texte je na obr. 4 v upravenej skrátenej forme s pôvodným nemeckým textom.

Pred kapitolou o priestorových grupách opísal v osobitnej kapitole Bravaisov postup odvodenia priestorových mriežok, ale zmienil sa aj o Bravaisovej práci o naplnení mriežky „molekulami". Pre takúto mriežku použil termín Molekelgitter a z hľadiska jej symetrie napísal:

Lehrsatz IV. ***Die Symmetrie eines Molekelgitters ist niemals höher als die Symmetrie des zugehörigen Raumgitters.***

Symetria molekulovej mriežky nikdy nie je vyššia ako symetria príslušnej priestorovej mriežky.

Tento výrok je v súlade s jeho úvahami o podgrupách holoédrickej grupy príslušnej kryštalografickej sústavy. Naplnením mriežky „molekulami" sa začínajú jeho úvahy o možných typoch symetrie štruktúry kryštálov.
Kapitolu o priestorových grupách uviedol definíciou:

Pod priestorovou grupou operácií rozumieme nekonečnú množinu takých priestorových operácií, že súčin ľubovoľných dvoch z nich je ekvivalentný operácii, ktorá tiež patrí do tejto množiny.

Potom uviedol, ako sa dá skonštruovať (vytvoriť) priestorová grupa:

Lehrsatz XXI. ***Enthält die zur Punktgruppe G isomorphe Raumgruppe Γ die Gruppe G als Untergruppe, so kann sie durch Multiplication der Gruppe G mit der Translationsgruppe Γ_τ erzeugt werden.***

Ak priestorová grupa Γ izomorfná s bodovou grupou G obsahuje túto grupu ako svoju podgrupu, potom ju možno vytvoriť vynásobením bodovej grupy G translačnou grupou Γ_τ.

Takto jednoducho však vznikajú len tzv. symorfné priestorové grupy, pri ostatných musel Schoenflies zvažovať aj prípady skrutkových osí a sklzných rovín podmienených tvarom resp. symetriou „molekúl".

Konštrukciu (odvodenie) priestorových grúp začal triklinickou sústavou. Pri úvahách o monoklinickej sústave napísal:

Existujú štyri rôzne druhy priestorových grúp vyznačujúcich sa symetriou monoklinickej hemiédrie. Dve z nich obsahujú Γ_m, zvyšné dve Γ'_m, ako translačné grupy.

A ďalej:

Tieto štyri grupy, v ktorých vystupujú operácie druhého druhu, môžeme označiť nasledujúcimi symbolmi. Grupa G_s^1 obsahuje len obyčajnú rovinu symetrie. Grupa G_s^3 obsahuje rovinu symetrie a okrem toho roviny s translačnou symetriou, pričom pri všetkých týchto rovinách je translačná zložka rovnako veľká. Grupy G_s^2 a G_s^4 nemajú čisto zrkadlové roviny. Pri prvej z nich je translačná zložka všade rovnaká, ale pri štvrtej existujú dva rôzne druhy translačných operácií s nerovnakými veľkosťami.

Text o odvodení (konštrukcii) priestorových grúp doplnil prehľadnou tabuľkou (obr. 5), za ktorou nasleduje veta:

***Hlavná veta**. Existuje spolu 230 kryštalograficky použiteľných priestorových grúp.*

Schoenflies ešte nepoužíval reciprokú mriežku, rozklad grupy na vedľajšie triedy, a teda ani faktorovú grupu, ktoré mohli zefektívniť postup pri konštrukcii grúp symetrie, ale urobil rozhodujúci krok k matematizácii teórie symetrie kryštálov. V práci korektne uviedol svojich predchodcov, v úvode knihy sa odvoláva najmä na práce Hessela, Bravaisa a Sohnckeho, ale spomína celý rad ďalších kryštalografov: Naumann, Groth (definícia kryštálu), Gadolin, Minnigerode, Liouville, Curie, Moebius, Poisson, Wulf. Osobitnú pozornosť však venoval prácam E. S. Fiodorova, s ktorým pred zavŕšením práce na typoch symetrie štruktúry kryštálov intenzívne korešpondoval.

KRYSTALLSYSTEME

UND

KRYSTALLSTRUCTUR

VON

Dr. ARTHUR SCHÖNFLIES,

MIT 71 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN.

LEIPZIG,

DRUCK UND VERLAG VON B. G. TEUBNER

1891.

Obr. 1

Tabelle I.

Die Krystallclassen, die nur Symmetrieaxen enthalten.

No.	Drehungsgruppen	Zahl der Drehungen	Die einseitigen Symmetrieaxen	Die zweiseitigen Symmetrieaxen
1	Identität C_1	1	—	—
2	Cyclische Gruppe C_2	2	h_2	—
3	Cyclische Gruppe C_3	3	h_3	—
4	Cyclische Gruppe C_4	4	h_4	—
5	Cyclische Gruppe C_6	6	h_6	—
6	Vierergruppe V	4	—	l_2, l_2', l_2''
7	Diedergruppe D_3	6	$3l_2$	h_3
8	Diedergruppe D_4	8	—	h_4, $2l_4$, $2l_2'$
9	Diedergruppe D_6	12	—	h_6, $3l_2$, $3l_2'$
10	Tetraedergruppe T	12	$4l_3$	$3l_2$
11	Octaedergruppe O	24	—	$3l_4$, $4l_3$, $6l_2$

Obr. 2

I. Regulärer Typus.
Symmetriecharacter: Vier dreizählige Axen.

II. Hexagonaler Typus.
Symmetriecharacter: Eine sechszählige Axe.

III. Tetragonaler Typus.
Symmetriecharacter: Eine vierzählige Axe.

IV. Trigonaler Typus.
Symmetriecharacter: Eine dreizählige Axe.

V. Digonaler Typus.
Symmetriecharacter: Nur zweizählige Axen.

VI. Monogonaler Typus.
Symmetriecharacter: Keinerlei Symmetrieaxe. (Eine einzählige Axe.)

Obr. 3

Gitter von Typus	Symmetriegruppe	Translationsgruppen
triklinen	S_2	Γ_τ
monoklinen	C_{2h}	Γ_m, Γ_m'
rhombischen	V_h	$\Gamma_v, \Gamma_v', \Gamma_v'', \Gamma_v'''$
rhomboedrischen	D_{3d}	Γ_{rh}
tetragonalen	D_{4h}	Γ_q, Γ_q'
hexagonalen	D_{6h}	Γ_h
regulären	O_h	$\Gamma_c, \Gamma_c', \Gamma_c''$

Obr. 4

Reguläres System.		Γ_c,	Γ_c',	Γ_c''.
O^h.	Holoedrie.	4	4	2
O.	Enantiomorphe Hemiedrie.	4	2	2
T^d.	Hemimorphe Hemiedrie.	2	2	2
T^h.	Paramorphe Hemiedrie.	3	2	2
T.	Tetartoedrie.	2	1	2

Wir schliessen mit folgendem

Hauptsatz. *Es giebt im Ganzen 230 krystallographisch verwendbare Raumgruppen.*

Obr. 5

Schoenfliesove práce týkajúce sa kryštalografie

1. Ueber Gruppen von Bewegungen Mathem. Ann., 28, 1887, 319 – 42; 29 1887, 50 – 80
2. Ueber regulare Gebietstheilungen des Raumes Götting. Nachr., 1888, Nr 9;
3. Beitrag zur Theorie d. Kristallstructur Götting. Nachr., 1888, Nr 9.

4. Ueber Gruppen von Transformationen des Raumes in sich, Math. Ann., Bd. 34, 1889, 172-203. ¬ odvodenie 227 grúp
5. Ueber das gegenseitige Verhältniss der Theorien über die Struktur d. Kristalle, Götting. Nachr., 1890, Nr 6).
6. Krystallsysteme und Krystallstruktur, Teubner, Leipzig 1891
7. Theorie der Kristallstruktur. Ein Lehrbuch. Gebr. Borntraeger, 1923.

Použité pramene

1. https://archive.org/details/krystallsysteme00schogoog
2. https://en.wikipedia.org/wiki/Arthur_Moritz_Schoenflies

EVGRAF STEPANOVIČ FIODOROV (1853 – 1919)

Ruský kryštalograf, mineralóg a matematik, ktorý je v kryštalografii známy odvodením 230 typov symetrie štruktúry kryštálov, v dnešnom ponímaní 230 priestorových grúp. Práca bola uverejnená v roku 1891 v časopise ruskej mineralogickej spoločnosti Zapisky mineralogičeskogo obšestva. Fiodorov je známy aj ako vynálezca univerzálneho otočného stolíka používaného v svetelných mikroskopoch pri analýze geometrických a optických vlastností minerálov (Fiodorovov stolík).

E. S. Fiodorov sa narodil v Orenburgu v rodine inžiniera pôsobiaceho v cárskej armáde v hodnosti generálmajora. V roku 1866 ho prijali na vojenské gymnázium a už tam prejavil väčší záujem o matematiku. Štúdium na gymnáziu nedokončil, lebo bol po veľmi úspešnom konkurze prijatý na Vojenské inžinierske učilište v Petrohrade, hoci len ako 16-ročný. Po jeho absolvovaní v roku 1872 nastúpil do vojenského útvaru v meste Bielaja Cerkev na Ukrajine. O dva roky neskôr zanechal vojenskú službu a v Petrohrade začal študovať

na Vojensko-medicínskej akadémii. V roku 1879 sa začal vážnejšie zaujímať o kryštalografiu a ešte v tom roku dokončil prvú väčšiu prácu o tvaroch a symetrii polyédrov *Načala učenija o figurach*. Prácu však posudzovatelia neodporúčali vydať, do tlače bola zadaná neskôr – v roku 1883, ale vyšla až v roku 1885; to spôsobilo problémy v uznaní Fiodorovovej priority, lebo podobná práca P. Curieho vyšla v roku 1884. Pre Fiodorova sa stala základom ďalších úvah a publikácií o symetrii telies. V snahe zdokonaliť sa v kryštalografii zapísal sa v roku 1880 do tretieho ročníka Banského inštitútu (Gornyj institut v Petrohrade). Štúdium dokončil v roku 1883 tak úspešne, že jeho meno bolo vyryté do mramorovej dosky excelentných študentov školy. V rokoch 1885 – 1890 bol vedúcim skupiny, ktorá zostavovala geologickú mapu severného Uralu, ale v zimných mesiacoch sa doma v Petrohrade venoval vede.

V roku 1889 mu v časopise mineralogickej spoločnosti vyšla práca *Simmetria konečnych figur*, kde rozšíril svoje úvahy o symetrii polyédrov. Už v decembri toho istého roka dokončil podstatnú časť svojej najvýznamnejšej a najcitovanejšej práce *Simmetria praviľnych sistem figur* [12] s odvodením priestorových grúp, ale vyšla až v roku 1891 (na konci úvodu v rukopise je dátum „december 1889"). V roku 1890 v časopise Mineralogickej spoločnosti Fiodorov uverejnil tri príspevky o úspechoch teoretickej kryštalografie, v ktorých uviedol aj časť výsledkov svojej práce o priestorových grupách. Na ich odvodení v tom čase pracoval aj nemecký matematik A. Schoenflies, ktorý v roku

1889 publikoval prácu s odvodením 227 grúp. Aj Fiodorovovi sa najprv podarilo odvodiť len 229 grúp, na konečnom počte 230 sa zhodli až po vzájomnej korešpondencii. Zachovalo sa 29 listov Fiodorovovi, prvý s dátumom 14. XII. 1889, v ktorom Schoenflies akceptoval Fiodorovovu prioritu. Ale aj Fiodorov v úvode článku Simmetria pravilnych sistem figur uviedol, že Schoenflies ho predstihol v úsilí dotiahnuť do konca odvodenie priestorových grúp začaté Jordanom. Správny počet grúp Fiodorov uviedol až v dodatku k článku, ako vyplýva z protokolu zo zasadnutia Mineralogickej spoločnosti z októbra 1890, kde sa píše, že Fiodorov jednu z grúp vynechal, lebo sa zhodovala s inou, ale pridal ďalšie dve. Fiodorov a Schoenflies sa zhodli na celkovom počte grúp napriek tomu, že pri ich konštrukcii používali úplne odlišnú metodiku. Schoenflies už využíval matematickú teóriu grúp, Fiodorov ich dokázal odvodiť aj bez nej, bez použitia pojmu grupa. Ich práce vyšli v roku 1891, teda takmer naraz, a v istom zmysle, vzhľadom na rozsiahlu vzájomnú korešpondenciu sa dá povedať, že odvodenie priestorových grúp je ich spoločným dielom. Ešte v roku 1891 Fiodorov napísal článok do nemeckého časopisu Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, kde opísal zhody a rozdiely medzi svojimi a Schoenfiesovými názormi. V rokoch 1894 až 1902 mu v tomto časopise vyšli ďalšie tri články o štruktúre kryštálov, kde zopakoval odvodenie 32 bodových a 230 priestorových grúp, v podstate svojím pôvodným postupom aj symbolikou, ale v nemčine. V roku 1891 Fiodorov uverejnil aj prácu o 17 typoch symetrie rovinných periodických

štruktúr, dokonca v tom istom čísle časopisu Mineralogickej spoločnosti, v ktorom vyšla práca o priestorových grupách.

Vynález Fiodorovovho stolíka sa spája s rokom 1892, pričom o rok neskôr uverejnil ďalšiu originálnu prácu – monografiu o využití teodolitu v mineralógii a petrografii na meranie uhlov medzi vonkajšími plochami kryštálov. V roku 1894 odišiel aj s rodinou na Ural (Bogoslovskij gornyj okrug), kde pracoval ako vedúci prieskumných geologických prác a zostavil geologickú mapu tejto oblasti. V roku 1895 sa stal profesorom geológie na Moskovskom poľnohospodárskom inštitúte (neskôr Timiriazevova akadémia), pričom chodil prednášať aj do Petrohradu. O rok neskôr ho prijali za člena Bavorskej akadémie. V roku 1905 bol na trojročné obdobie zvolený za riaditeľa Banského inštitútu (Gornyj institut), kde až do smrti pôsobil ako vedúci katedry. Vo februári 1919, štyri mesiace pred smrťou, bol zvolený za riadneho člena Ruskej akadémie vied.

Pred odvodením priestorových grúp sa Fiodorov zaoberal typmi symetrie konečných útvarov – polyédrov, nielen kryštálov. Výsledky publikoval v článku Simmetria konečnych figur, v ktorom spolu so symetriami polyédrov odvodil aj 32 typov bodovej symetrie kryštálov. Nadviazal na práce svojich predchodcov Hessela, Bravaisa, Gadolina, ale použil vlastný spôsob odvodenia a originálnu symboliku. Najprv dokázal, aké môžu byť násobnosti osí symetrie, do úvah zahrnul aj päťnásobné osi. Opísal typy symetrie objektov s jedinou osou symetrie, ďalej objekty s viacerými osami symetrie, kde rozlišoval hlavnú os, vedľajšie osi,

osi s párnou a nepárnou násobnosťou, generujúce osi a ostatné osi. Pokračoval objektmi s rovinami symetrie, rovnobežnými s osami symetrie a kolmými na ne. Nasledovala časť o zloženej symetrii (rotoreflexie). Pre symetriu charakterizovanú prítomnosťou osi symetrie používal vcelku zrejmé pomenovanie simmetria sovmeščenija (symetria stotožnenia), ale pri zrkadlení zvláštny termín priamaja simmetria. Počet prvkov grupy symetrie nazýval veličina simmetrii. Je pozoruhodné, že stred symetrie nepovažoval za samostatný prvok, ale za priesečník osí a rovín symetrie.

Pri čítaní Fiodorovových prác treba najprv pochopiť osobitú symboliku slúžiacu na vyjadrenie polôh bodov, ktoré vznikajú z jedného bodu transformáciami zodpovedajúcimi príslušnému typu symetrie. V prípade osi symetrie vychádzal z takejto úvahy: *p*-násobná os z jednej priamky vytvorí *p* rovnocenných priamok, pričom každú z nich možno zvoliť za súradnicovú os; označil ich symbolmi y_o, y_1, y_2, ... y_{p-1} a súradnice konkrétneho bodu na týchto osiach symbolmi b_o, b_1, b_2, ... b_{p-1}. Na určenie polohy bodu v priestore postačujú tri súradnicové osi, z možných *p* priamok vybrané tri označil symbolmi y_o, y_1, y_2. Súradnice bodu na týchto osiach, pri zohľadnení prítomnosti p-násobnej osi symetrie, vyjadril vzťahmi

$$y_0 = b_i^p, \qquad y_1 = b_{i+1}^p, \qquad y_2 = b_{i+2}^p$$

kde dolný index *i* = 0, 1, 2, ..., *p* – 1, reprezentuje *i*-tú polohu bodu a horný index *p* násobnosť osi symetrie. Keď sa za jednu súradnicovú os zvolí príslušná os symetrie, pri takejto osi

vynechával dolný aj horný index, pri ostatných súradnicových osiach *p* zachoval a dolné indexy zmenšil o jednotku:

$$y = b; \quad y_0 = \overset{p}{b}_i; \quad y_1 = \overset{p}{b}_{i+1}$$

Súvislosť medzi súradnicou y_i na ďalšej z možných osí a zvolenými tromi súradnicami vyjadril vzťahom:

$$y_i \mathrm{Sn}\,(yy_o\,y_1) = y\mathrm{Sn}\,(y_i\;\;y_o\,y_1) + y_o\,\mathrm{Sn}\,(y\,y_i\;\;y_1) + y_1\,\mathrm{Sn}\,(yy_o\,y_i),$$

kde symbol Sn predstavuje sínus „priestorového" uhla medzi tromi nekomplanárnymi priamkami 1, 2, 3 prechádzajúcimi jedným bodom, vyjadrený pomocou determinantu:

$$\mathrm{Sn}\,(123) = \begin{vmatrix} \mathrm{cs}\,(1x_0) & \mathrm{cs}\,(1x_1) & \mathrm{cs}\,(1x_2) \\ \mathrm{cs}\,(2x_0) & \mathrm{cs}\,(2x_1) & \mathrm{cs}\,(2x_2) \\ \mathrm{cs}\,(3x_0) & \mathrm{cs}\,(3x_1) & \mathrm{cs}\,(3x_2) \end{vmatrix}$$

v ktorom napr. symbol $cs(1x_o)$ predstavuje kosínus uhla medzi prvou priamkou a súradnicovou osou x_o ortogonálnej súradnicovej sústavy. V podstate to už nie je ďaleko od maticovej reprezentácie operácií symetrie.
Príklad symbolov dvoch grúp s päťnásobnými osami symetrie:

Додекаэдроикосаэдрическая система

1) Гомоэдрия (6) $y = n^k b;\ y_0 = n^k \overset{5}{b}_i;\ y_1 = n^k \overset{5}{b}_{i+n}.$ (35)

2) Гемиэдрия (6) $y = n^k b;\ y_0 = n^k \overset{5}{b}_i;\ y_1 = n^k \overset{5}{b}_{i+n^k}$ (20)

Pomocou symbolu n^k, kde $n \equiv (-1)$ a $k = 0$ alebo 1, Fiodorov vyjadroval zrkadlenie; ak $k=1$, tak $(-1)^k = -1$, čiže príslušná súradnica zmení znamienko. Hodnotami 0 a 1 sú tak reprezentované dve zrkadlovo symetrické polohy bodu na konkrétnej osi symetrie, na ktorú je kolmá rovina symetrie. Symbol n^k slúži aj v prípade dvojnásobných osí symetrie; jeho zaradenie pred súradnice bodov na súradnicových osiach kolmých na os symetrie vyjadruje dve polohy súvisiace s rotáciou o 180°. Symbol sa hodí aj na opis inverzie, ktorá vznikne súčasnou zmenou znamienka všetkých troch súradníc. V kubickej sústave vystupuje viac indexov (Fiodorov ich nazýval parametre) a aj iné symboly súradnicových osí – namiesto symbolov *y* symboly *x* a namiesto *b* symbol *a*.
Fiodorov napísal:

Ako príklad uveďme trebárs vzťah predstavujúci tetardoédriu kubickej sústavy

$$x_0 = n^j \overset{3}{a}_i;\ x_1 = n^k \overset{3}{a}_{i+1};\ x_2 = n^{j+k} \overset{3}{a}_{i+2}$$

Parameter i sa vzťahuje na jednu z trojnásobných oktaédrických osí symetrie, a parametre j a k na dve dvojnásobné kubické osi symetrie. Prvý parameter má 3 hodnoty a obidva ostatné 2 hodnoty; preto ich súčin má hodnotu 12, čo predstavuje veľkosť daného typu symetrie.

Možnosť voľby 0, 1 sa v tomto prípade týka popri exponente *k* aj exponenta *j*.

Príklad uvedený vyššie (grupy s číslami 20 a 35) je prevzatý zo záverečnej tabuľky bodových grúp, ktorá, ako

vidno, obsahuje aj nekryštalografické grupy (päťnásobná os symetrie). Zápisy grúp svedčia síce o ich relatívnej zložitosti, ale na druhej strane, pri znalosti významu symbolov sa dá z nich vyčítať, aké operácie symetrie príslušná bodová grupa obsahuje.

Nasledujúcou etapou Fiodorovovej tvorby bolo odvodenie 230 priestorových grúp, ktoré uverejnil v článku Simmetria praviľnych sistem figur. Citoval v ňom najmä A. Bravaisa, A. Gadolina, P. Curieho, ale meno L. Sohnckeho sa vyskytuje najčastejšie. V úvode článku akceptoval čiastočné Schoenfliesovo prvenstvo v úsilí dokončiť odvodenie priestorových grúp, započaté Jordanom:

В первом отношении я отчасти предупрежден Шенфлисом (Schönflies), который явился прямым продолжателем Жордана.

... bol som čiastočne predstihnutý Schoenfliesom, ktorý bol priamym pokračovateľom Jordana.

Uveďme, čo Fiodorov rozumie pod pomenovaním praviľnaja sistema figur (voľný preklad):

Pod pravidelnou sústavou objektov rozumiem takú vo všetkých smeroch nekonečnú množinu objektov konečných rozmerov, že ak v súlade so zákonmi symetrie transformáciou stotožníme dva z objektov patriacich do sústavy, tak sa stotožní aj celá sústava.

Mal jasnú predstavu o tom, ako je takáto sústava (priestorová grupa) určená:

Ясно, что система вполне определена, если дана одна из ее фигур и движения совмещения.

Je jasné, že sústava je úplne určená, ak je známy jeden z jej objektov a operácie symetrie (stotožnenia).

Objektom, podľa súčasnej terminológie, je zrejme štruktúrny motív.

Fiodorov rozlišoval sústavy so štruktúrnymi motívmi bez zrkadlenia, ktoré nazýval jednoduché (prostyje), na rozdiel od sústav s motívmi obsahujúcimi aj zrkadlenia, ktoré nazýval dvojité (dvojnyje).

Pri práci na priestorových grupách využíval výsledky uverejnené v predchádzajúcom článku Simmetria konečnych figur, lebo operácie symetrie patriace do priestorovej grupy sú kombináciami bodových a translačných operácií. Pritom je zaujímavé, že priestorovým mriežkam, čiže translačným grupám, pred odvodením priestorových grúp nevenoval osobitnú pozornosť. O operáciách patriacich do priestorovej grupy napísal (voľný preklad):

Všetky operácie symetrie pravidelnej sústavy sa dajú ***zložiť*** *z existujúcich S* ***rotácií****, ktoré prevedú ľubovoľný zadaný smer do všetkých ostatných rovnocenných smerov (ktoré zodpovedajú rotáciám daného typu symetrie) a z* ***translácií****.*

Na začiatku článku o priestorových grupách Fiodorov zaviedol potrebné termíny a rozdelil priestorové grupy na tri hlavné skupiny:

- *symorfné sústavy* – ich štruktúrne motívy majú rovnakú symetriu ako celá sústava, majú stred symetrie, dajú sa navzájom stotožniť transláciami,
- *hemisymorfné sústavy* – dajú sa chápať ako dve

spojené symorfné sústavy, ktorých štruktúrne motívy sú navzájom zrkadlovo symetrické; samotný motív má stred symetrie, ale nemá roviny symetrie,

- *asymorfné sústavy* – všetky ostatné grupy.

Podľa tejto schémy postupoval pri odvodzovaní priestorových grúp v jednotlivých kryštalografických sústavách. V každej sústave odvodil najprv symorfné grupy, potom hemisymorfné a nakoniec asymorfné, pričom v týchto skupinách postupoval od bodových grúp s najmenším počtom operácií až k holoédrickým grupám.

Pri odvodzovaní priestorových grúp využíval sedem teorém, ktoré dokázal v prvej časti článku. Teorémy sa týkali násobnosti osí symetrie, polôh a smerov osí symetrie v mriežke, orientácie a polôh rovín symetrie v mriežke, vzťahu rovín a ich normál k mriežkovým priamkam. Za tým už nasledovalo odvodenie priestorových grúp.

Pri priestorových grupách používal symboliku vychádzajúcu zo symboliky bodových grúp, rozšírenú o prvky translačnej symetrie. Napríklad v hemiedrii triklinickej sústavy, grupu bez osi a roviny symetrie symbolizoval zápisom:

$$y = b + B\lambda; \quad z = c + C\lambda_0; \quad v = d + D\lambda_1$$

kde *y, z, v* reprezentujú súradnice bodu na troch zvolených súradnicových osiach, symboly b,c a d ich východiskové hodnoty, λ, λ_0 *a* λ_1 periódy identity pozdĺž týchto osí a *B, C, D* celé čísla z intervalu od mínus do plus nekonečna. Tým sú vyjadrené súradnice všetkých bodov reprezentujúcich

ekvivalentné polohy v danej štruktúre (praviľnaja sistema toček). Fiodorov uviedol, že celé čísla v symbolike priestorových grúp bude zámerne vynechávať, takže predošlý výraz nakoniec zapísal v tvare:

$$y = b + \lambda;\ z = c + \lambda_0;\ v = d + \lambda_1$$

Pre priestorovú grupu v triklinickej sústave s holoédrickou bodovou grupou (obsahujúcou inverziu) použil symbol:

$$y = n^k b + \lambda;\ z = n^k c + \lambda_0;\ v = n^k d + \lambda_1$$

kde n^k – má rovnaký význam ako pri bodových grupách.

Ako ukážku Fiodorovových úvah uvedieme časť z odvodenia dvoch priestorových grúp v monoklinickej sústave (voľný preklad):

V prípade hemimorfie existuje dvojnásobná os, ktorá podľa teorémy 3 má smer mriežkovej priamky; určíme ju za os y. V rovine, ktorá je na os kolmá, a na základe teorémy 4 je mriežkovou rovinou, zvolíme súradnicové osi z a v kolmo na mriežkové priamky tejto roviny. Začiatok súradnicovej sústavy umiestnime na os y. Periódy identity v smere týchto osí označíme symbolmi λ_0 *a* λ_1 .

Keď os prechádza mriežkovým bodom, priestorovú grupu charakterizoval zápisom

$$y = b + \lambda;\ z = n^k c + \lambda_0;\ v = n^k d + \lambda_1 \qquad (3\ s)$$

Pri voľbe $k = 1$ súradnice c a d východiskového bodu zmenia znamienko, takže zjavne ide o otočenie o 180° okolo

osi y. Ide o priestorovú grupu, ktorá má v medzinárodných tabuľkách označenie *P*2 a Schoenfliesovo označenie C_2^1. Prípad, keď ide o štruktúru s bázicky centrovanou základnou bunkou, kde sa uplatňujú aj skrutkové osi, Fiodorov komentoval takto:

V tomto prípade na základe teorémy 2 v strede medzi každými dvoma rovnocennými osami sústavy sa nachádza rovnako pôsobiaca dvojnásobná os symetrie. Na základe teorémy 7 dostaneme sústavu, ktorú je najjednoduchšie zapísať v tvare

$$y = b + f\lambda / 2; \quad z = n^k c + f\lambda_0 / 2; \quad v = n^k d + \lambda_1 \qquad (4\ \mathrm{s})$$

Ide o priestrovú grupu *C*2, podľa Schoenfliesa C_2^3. V symbolike tejto priestorovej grupy parameter *f* môže nadobúdať hodnoty 0, resp. 1, pričom v druhom prípade ide o operáciu súvisiacu so skrutkovou osou.

Tabuľka odvodených priestorových grúp v článku Simmetria praviľnych system figur už neobsahuje ich analytické vyjadrenia, iba počty v šiestich kryštalografických sústavách. V stĺpcoch sú postupne uvedené počty pripadajúce na grupy symorfné, hemisymorfné, asymorfné a v poslednom stĺpci je ich celkový počet. V kryštalografických sústavách sú počty rozdelené podľa príslušnosti do 32 bodových grúp aj s ich pomenovaním (holoédrické, hemiédrické, tetartoédrické...). Na nasledujúcich obrázkoch je začiatok a koniec tabuľky priestorových grúp:

Таблица правильных систем фигур

Системы кристаллографические	Правильные системы фигур			
	симметрические	гемисимметрические	гетеросимметрические	Сумма
А. Триклиноэдрическая система				
1. Гемиэдрия	1	—	—	1
2. Голоэдрия	1	—	—	1
Итого	2	—	—	2
F. Кубооктаэдрическая система				
28. Тетартоэдрия	3	—	2	5
29. Додекаэдрическая гемиэдрия	3	2	2	7
30. Тетраэдрическая гемиэдрия	3	2	1	6
31. Гироэдрическая гемиэдрия	3	—	5	8
32. Голоэдрия	3	2	5	10
Итого	15	6	15	36
Всего систем	73	54	103	230

Tabuľka končí riadkom vyjadrujúcim súčet grúp: Sústav spolu . . . . 230.

V tejto tabuľke sú pozoruhodné Fiodorovove názvy šiestich kryštalografických sústav:

- triklinoedričeskaja,
- monoklinoedričeskaja,
- rombičeskaja,
- tetragonaľnaja,
- gexagonaľnaja,
- kubooktaedričeskaja.

Fiodorov aj Schoenflies používali termín rombická sústava, pre ktorú sa v medzinárodných tabuľkách (International tables for crystallography) používa termín ortorombická. Fiodorov používal termín Kristalografičeskaja systema, Schoenflies Krystall system.

V článku o teórii symetrie kryštálov z roku 1894 Fiodorov napísal vetu, z ktorej vyplýva, že si uvedomoval význam generujúcich operácií, teda generujúcich prvkov grupy symetrie. V súvislosti s bodovými grupami napísal:

Vidíme, že v konečnom dôsledku celú grupu možno vytvoriť pomocou dvoch nezávislých prvkov symetrie. Všetky ostatné prvky symetrie vznikajú ako kombinácia rotácií okolo východiskových a my ich budeme nazývať vytvárajúcimi prvkami symetrie.

V článku uverejnenom v časopise Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie (1891) Fiodorov komentoval zhody a rozdiely medzi svojimi a Schoenfliesovými názormi. Konštatoval, že sa zhodnú v definovaní pojmu symetria, ale nezhodnú sa v terminológii a zaradení grúp do kryštalografických sústav. Schoenflies pri priestorových grupách uvádzal sedem kryštalografických sústav, Fiodorov šesť. Fiodorov neakceptoval stred symetrie ako samostatný prvok symetrie, ale ako priesečník všetkých prvkov symetrie konečného útvaru. Schoenflies sa pri odvodzovaní bodových grúp obmedzil na grupy zodpovedajúce tvarom kryštálov, Fiodorov uvažoval aj o iných symetrických polyédroch. Fiodorov pri bodových grupách používal termín digonálna sústava, do ktorej zahrnul tie, v ktorých sa vyskytujú

nanajvýš dvojnásobné osi (monoklinická, rombická). Fiodorov odmietal Schoenfliesov obsah termínu regulárna sústava obmedzený len na kubickú sústavu, Fiodorov do nej zahrnul aj niektoré nekryštalografické sústavy.

Schoenflies používal teóriu grúp, prispôsobil príslušné pojmy, zaviedol súčin operácií, a ich mocniny. Výrazný rozdiel je aj v symbolike; zatiaľ čo Schoenflies použil stručné označovanie grúp, Fiodorov na označovanie grúp používal (podľa vlastného vyjadrenia) analytické vzťahy.

V zozname Fiodorovových publikácií je vyše 400 údajov, o symetrii je len menšia časť, väčšina sa týka geológie.

Najvýznamnejšie Fiodorovove práce o symetriách

1. Начала учения о фигурах. Зап. Мин. общ., 2-я серия, 1885, т. XXI, 1 – 289.
2. Симметрия конечных фигур. Зап. Мин. общ., 2-я серия, 1889, т. XXV, 1 – 52.
3. Симметрия правильных систем фигур. Зап. Мин. общ., 2-я серия, 1891, т. XXVIII, 1 – 146.
4. Симметрия на плоскости. Зап. Мин. общ., 2-я серия, 1891, т. XXVIII, 345 Zusammenstellung der kristallographischen Resultaten des Herrn Schoenflies und der meinigen. Zeitschr. f. Krist. u. Min., 1891, Bd. XX, 25 – 75.
5. Theorie der Kristallstructur. Einleitung. Regelmässige Punktsysteme. Zeitschr. f. Krist. u. Min., 1894, Bd. XXIV, 210 – 252.
6. Theorie der Kristallstructur. I. Mögliche Structurarten.

(Mit graphischer Darstellung der Symmorphen Structurarten). Zeitschr. f. Krist. u. Min., 1895, Bd. XXV, 113 – 224.
7. Theorie der Kristallstructur. II. Reticulare Dichtigkeit und erfahrungsgemasse Bestimmung der Kristallstructur. Zeitschr. f. Krist. u. Min., 1902, Bd. XXXVI, SS. 209 – 233.

Pramene

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Evgraf_Fedorov
2. http://books.e-heritage.ru/book/10080293 – v knihe je súbor Fiodorovových prác o symetrii kryštálov + článok Bokij, Šafranovskij: Istorija vyvoda 230 prostranstvennych grup

FREDERICK SEITZ (1911 – 2008)

Americký fyzik, priekopník v oblasti fyziky tuhých látok, v kryštalografii známy využitím algebry matíc a teórie grúp na odvodenie 230 priestorových grúp symetrie štruktúr kryštálov. Matice a grupy, spolu s mriežkovým postulátom, t. j. postulátom o trojrozmernej periodicite štruktúry kryštálov, mu postačili na zvládnutie tejto rozsiahlej úlohy. Výsledky publikoval v rokoch 1934 až 1936 v štyroch článkoch v časopise Zeitschrift für Kristallographie. Zaviedol stručné a výstižné symboly pre operátory reprezentujúce rotácie, zrkadlenia a translácie. V zavedenom výraze [$\mathbf{\Phi}$,$\mathbf{t}$] symbol $\mathbf{\Phi}$ predstavoval maticu rotácie, resp. zrkadlenia, a $\mathbf{t}$ – vektor translácie. V roku 1934 mu knižne vyšla aj dizertačná práca s názvom „*A matrix-algebraic development of the crystallographic groups*" [16].

A Matrix-algebraic Development of the Crystallographic Groups[1]). I.

By

F. Seitz in Princeton, New Jersey (U.S.A.).

Titul prvého zo série štyroch článkov

Spolu s E. Wignerom vypracoval jednu z prvých kvantových teórií kryštálov, známa je napr. Wignerova-Seitzova bunka. Venoval sa aj problému globálneho otepľovania, bol spoluautor knihy o tejto problematike, v ktorej vyjadril svoj skepticizmus k otázke viny ľudstva.

Narodil sa v San Francisku, vysokoškolské štúdium začal na Stanford University, kde bakalársky stupeň matematiky ukončil v roku 1932. Jeho ďalšia cesta viedla na Princeton University, kde študoval fyziku a v roku 1934 získal titul PhD. Články o využití matíc na odvodenie priestorových grúp začal písať ešte ako doktorand pod vedením E. Wignera. V rokoch 1935 – 1937 pracoval na Fyzikálnej fakulte University of Rochester. Odtiaľ odišiel do firmy General Electric, kde pracoval ako výskumník (1937 – 1939), ďalej pôsobil na University of Pennsylvania (1939 – 1942) a v období 1942 – 1949 na Carnegie Institute of Technology. V rokoch 1946 – 1947 pôsobil aj v Oak Ridge National Laboratory v rámci výskumného programu atómovej energie. V roku 1949 získal miesto profesora fyziky na University of Illinois, kde sa v roku 1957 stal vedúcim ústavu a v roku 1964 dekanom. V roku 1940 vyšla jeho najvýznamnejšia kniha *The Modern Theory of Solids*.

Dosiahol významné postavenie vo vedeckej komunite, bol prezidentom Rockefellerovej univerzity (1968 – 1978) a v rokoch 1962 – 1969 prezidentom Národnej akadémie vied USA. Bol ocenený medailami National Medal of Science, NASA's Distinguished Public Service Award, Franklin Medal a čestnými uznaniami 31 univerzít v USA a zahraničí. Založil laboratórium Frederick Seitz Materials Research Laboratory pri University of Illinois, ale aj viaceré ďalšie laboratóriá na materiálový výskum na území USA. Seitz bol aj riaditeľom známej firmy Texas Instruments (1971 – 1982). Do dôchodku odišiel v roku 1979 z Rockefeller University ako emeritný profesor.

Seitzov prínos k odvodeniu priestorových grúp spočíval v dôslednejšom využití matematiky. Jeho predchodcovia, vrátane Schoenfliesa a Fiodorova, sa v istej miere spoliehali na priestorovú predstavivosť – napríklad pri posudzovaní výslednej polohy, do ktorej sa dostane kryštál po rotáciách okolo dvoch rôznych osí nasledujúcich po sebe. Tu platí Eulerova veta o možnosti previesť kryštál do výslednej polohy jedinou rotáciou okolo ďalšej osi, ktorú viacerí zo Seitzových predchodcov citovali, ale nevyužívali príslušné matematické vzťahy. Fiodorov v článku Simmetria konečnych figur (1889) sa k maticovej reprezentácii priblížil, keď uviedol vzťahy na výpočet súradníc bodu v polohách po rotácii okolo osi symetrie. Používal v nich špeciálne zavedený sínus „priestorového" uhla medzi tromi nekomplanárnymi smermi vyjadrený determinantom, ale k maticovému zápisu operátora rotácie ešte nedospel. Prednosť zápisu rotácií a zrkadlení

pomocou matíc tkvie v tom, že súčin dvoch matíc (podľa určených pravidiel), reprezentujúcich dve rôzne rotácie, poskytne maticu výslednej rotácie, z ktorej sa dá vyčítať smer tretej osi a aj uhol pootočenia objektu (kryštálu). To zjednodušuje a aj sprehľadňuje konštrukciu bodových grúp, ktoré sú súčaťou priestorových grúp symetrie. Treba však dodať, že pri aplikácii teórie grúp Seitz nevyužil možnosti tzv. faktorovej grupy, na ktoré poukázal už v roku 1923 švajčiarsky matematik Andreas Speiser v knihe Die Theorie der Gruppen von Endlicher Ordnung, mit Anwendungen auf Algebraische Zahlen und Gleichungen sowie auf die Kristallographie, ale aj jeho školiteľ E. Wigner v knihe Gruppentheorie vydanej v roku 1931.

V úvode prvého zo štyroch článkov Seitz napísal, že bude používať výlučne algebrické metódy, takže odvodenie priestorových grúp bude založené na čisto analyticko-grupovom základe.

Každý zo štyroch článkov predstavoval ucelenú časť a jednotlivé články takto charakterizoval:

1. **Makroskopické grupy** (32 bodových grúp reprezentovaných pomocou matíc).
2. **Mikroskopická symetria, prvá časť** (elementy mikroskopickej teórie, odvodenie 14 Bravaisových mriežok a ich reprezentácia v tvare vhodnom na konštrukciu priestorových grúp).
3. **Mikroskopická symetria, druhá časť** (elementy teórie operátorov reprezentujúcich priestorové transformácie z hľadiska algebry matíc, množina

viet a podmienok, ktoré musia spĺňať grupy týchto operátorov z kryštalografického hľadiska; začiatok konštruovania priestorových grúp).

4. **Mikroskopická symetria, záver** (dokončenie odvodenia priestorových grúp).

V prvom zo série štyroch článkov odvodil matice reprezentujúce operácie symetrie 32 bodových grúp opisujúce makroskopickú symetriu kryštálov – rotácie „1, 2, 3, 4, 6" a zrkadlenia. Pritom používal taký tvar matíc, pri ktorom (v karteziánskej sústave) je rotačná os totožná s osou X, čo zjednodušovalo zápis matíc. Na nasledujúcom obrázku je časť Seitzovho textu, na ktorom ľavá matica predstavuje vlastnú rotáciu, pravá rotáciu so zrkadlením, t. j. nevlastnú rotáciu.

In all of our work it is essential that we restrict ourselves to such transformations and a may be reduced only to either of the forms

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi \\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi \\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \qquad (11\text{a, b})$$

Napríklad operácie symetrie bodovej grupy, ktorá má v Schoenfliesovom označení symbol D_3 (v medzinárodnom symbol 32), reprezentuje 6 matíc (kópia zo Seitzovo článku):

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad D_3$$

Skutočnosť, že v kryštáloch sa môžu uplatniť len tzv. „dovolené" rotácie „1, 2, 3, 4, 6", dokázal až v druhom článku a na ich základe vytvoril príslušné cyklické bodové grupy.

Pri určení dovolených rotácií, podobne ako jeho predchodcovia (napr. Schoenflies), sa opieral o skutočnosť, že existencia trojrozmerne periodickej mriežky s mriežkovými vektormi $n_1\,\boldsymbol{t}_1 + n_2\,\boldsymbol{t}_2 + n_3\,\boldsymbol{t}_3$, kde n_1, n_2, n_3 sú celé čísla, kladie obmedzenia na matice reprezentujúce rotácie (na uhly φ v nich vystupujúce). Jeho postup na prípade rovinnej mriežky bol síce originálny, ale ťažkopádny. Najkratší mriežkový vektor $\boldsymbol{t} \equiv (t_1, 0)$ zapísal v tvare stĺpcovej matice; rotáciu reprezentoval štvorcovou maticou a aplikoval ju na tento vektor:

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} t_1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_1 \cos\varphi \\ -t_1 \sin\varphi \end{pmatrix} = \boldsymbol{u}$$

Rozdiel vektorov $\boldsymbol{u} - \boldsymbol{t}$

$$\boldsymbol{u} - \boldsymbol{t} = \begin{pmatrix} t_1 \cos\varphi - t_1 \\ -t_1 \sin\varphi \end{pmatrix} = \boldsymbol{w}$$

je vektor $\boldsymbol{w}$, ktorý nemôže byť kratší než pôvodný vektor $\boldsymbol{t}$, lebo podľa predpokladu tento je najkratší. Preto musí byť splnená nerovnosť

$$t_1^2 \cos^2\varphi + t_1^2 - 2t_1^2\cos\varphi + t_1^2\sin^2\varphi \geq t_1^2 \Rightarrow 2t_1^2 \quad 1 \quad \cos \qquad t_1^2 \qquad 4s \quad ^2$$

$$2t_1^2\,(1-\cos\varphi) \geq t_1^2 \Rightarrow 4\sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \geq 1$$

Túto podmienku spĺňajú uhly z intervalu:

$$\frac{\pi}{3} \leq \varphi \leq 5\frac{\pi}{3}$$

Podobnú úvahu urobil pre súčet ***u*** + ***t*** aj pre inverziu vektora ***t***. Tak získal dovolené uhly rotácií. Z nich vytvoril niekoľko kombinácií, ktoré z matematického hľadiska tvoria grupy; ide o päť cyklických grúp, ako vidno na kópii z druhého Seitzovho článku (grupy označené písmenami a, b, c, d, e):

only the values

$$0,\ \pi/3,\ \pi/2,\ 2\pi/3,\ \pi,\ 4\pi/3,\ 3\pi/2,\ 5\pi/3\,.$$

These may not all be taken simultaneously, and it is readily seen that if $\boldsymbol{a}$ forms the basis of a cyclic subgroup of rotations the permissible combinations are

a) 0	$(n = 1)$
b) $0,\ \pi$	$(n = 2)$
c) $0,\ 2\pi/3,\ 4\pi/3$	$(n = 3)$
d) $0,\ \pi/2,\ \pi,\ 3\pi/2$	$(n = 4)$
e) $0,\ \pi/3,\ 2\pi/3,\ \pi,\ 4\pi/3,\ 5\pi/3$	$(n = 6)$.

Do druhého článku Seitz zaradil aj odvodenie (konštrukciu) **Bravaisových mriežok**, t. j. **translačných grúp**. Odvodenie sa opiera o kompatibilitu konkrétnej bodovej grupy s príslušnou mriežkou reprezentovanou trojicou základných vektorov. V podstate ide o nasledujúci proces:

Množina operácií symetrie bodovej grupy z jedného vektora vytvorí množinu ďalších vektorov. Ich koncové body vytvárajú základ priestorovej mriežky. Celá priestorová mriežka sa vyjadruje ako celočíselná lineárna kombinácia trojice základných vektorov $\boldsymbol{t}_1, \boldsymbol{t}_2, \boldsymbol{t}_3$, ktoré v mriežke treba vhodne zvoliť. Bodová grupa je preto tesne previazaná s trojicou základných vektorov.

Ako príklad možno uviesť štvornásobnú os symetrie, ktorá vyžaduje mriežku charakterizovanú dvojicou na seba

kolmých, rovnako dlhých základných vektorov. Alebo iný príklad – ak sa mriežka dostane do zhodnej polohy otočením o 60°, tak dva zo základných vektorov musia zvierať rovnako veľký uhol.

Seitz pri konštrukcii Bravaisových mriežok využil z 32 bodových grúp len 11, tzv. Laueho grupy, ktoré ako operáciu symetrie obsahujú inverziu. Zdôvodnil to tvrdením, že inverzia ako operácia symetrie je typická pre všetky typy trojrozmerne periodických mriežok. Navyše postačuje posúdiť účinok generujúcich prvkov týchto grúp. Kópia dvoch riadkov z druhého Seitzovho článku uvádza tieto grupy:

There are eleven groups which contain this element, namely S_2, C_2^h, V^h, C_4^h, D_4^h, S_6, C_6^h, D_3^d, D_6^h, T^h, O^h. In each of these there exists a number

Prvá z nich, grupa S_2, patrí do triklinickej sústavy a obsahuje len dva prvky – identitu a inverziu. Keďže inverzia je typická pre všetky možné trojrozmerne periodické mriežky, táto grupa nekladie obmedzenia na trojicu základných vektorov – na ich veľkosti ani na vzájomné uhly. Pri ostatných Laueho grupách už obmedzenia treba vziať do úvahy.

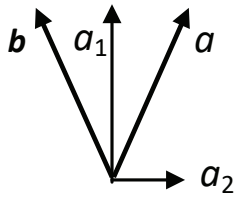
Druhá v poradí – bodová grupa C_2^h (holoédrická grupa monoklinickej sústavy, podľa označenia v Medzinárodných tabuľkách C_{2h}) obsahuje štyri prvky – identitu, inverziu, otočenie o 180° a zrkadlenie v rovine kolmej na rotačnú os. Za generujúce prvky grupy možno zvoliť rotáciu a inverziu. Ich maticová reprezentácia vyzerá takto:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Operácie symetrie tejto bodovej grupy umožňujú existenciu dvoch typov mriežky – mriežku označovanú symbolom Γ_m s primitívnou základnou bunkou a mriežku Γ'_m s bázicky centrovanou bunkou (použil označenie podľa Schoenfliesa). Typ mriežky závisí od toho, či najkratší mriežkový vektor je rovnobežný s rotačnou osou. Seitz rotačnú os stotožňuje s osou *X* karteziánskej sústavy, ďalšie dva základné smery v mriežke sú na ňu kolmé a podľa konvencie navzájom zvierajú uhol väčší ako 90°. Ak je najkratší mriežkový vektor rovnobežný s rotačnou osou, tak spolu s druhým najkratším vektorom, kolmým na prvý, vytvárajú vo svojej rovine primitívnu ortogonálnu rovinnú bunku. V druhom prípade, keď najkratší mriežkový vektor nie je rovnobežný s rotačnou osou, Seitz zvolil tento vektor tak, aby jedna jeho zložka (so súradnicou a_1) bola totožná s osou *X* (rotačnou osou) a aby druhá zložka bola na ňu kolmá (so súradnicou a_2, v smere osi *Y*). Najkratší vektor ako stĺpcová matica má potom tvar

$$\boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

pričom treba uviesť, že a_1 ani a_2 nie sú vtedy najkratšími vzdialenosťami medzi mriežkovými bodmi, ktorou je odmocnina zo súčtu ich štvorcov. Otočením vektora ***a*** okolo osi *X* o 180° vznikne vektor ***b***, ktorého druhá súradnica sa zmení na – a_2:

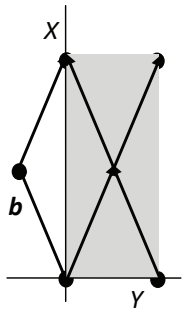


$$\boldsymbol{b} = \begin{pmatrix} a_1 \\ -a_2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

V maticovom zápise má transformácia tvar:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ -a_2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Koncové body vektorov, ktoré vzniknú celočíselnou lineárnou kombináciou vektorov $n_1\boldsymbol{a} + n_2\boldsymbol{b}$, tvoria mriežku Γ'_m, ktorej základná bunka je centrovaná (podfarbená časť na obrázku).



Vektor ***c*** = ***a***+***b***:

$$\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_1 \\ -a_2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2a_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

má prvú súradnicu $2a_1$, zvyšné dve sú nulové. Vzdialenosť $2a_1$

je najmenšou vzdialenosťou medzi mriežkovými bodmi na osi X , čo súvisí s charakterom mriežky. Zápis trojíc základných vektorov pri mriežkach Γ_m a Γ'_m potom vyzerá takto:

$$\boldsymbol{t}_1 = \begin{pmatrix} t_{11} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ t_{22} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{t}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ t_{32} \\ t_{33} \end{pmatrix}, \quad \Gamma_m$$

$$\boldsymbol{t}_1 = \begin{pmatrix} t_{11} \\ t_{12} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{t}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 2t_{12} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{t}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ t_{32} \\ t_{33} \end{pmatrix}, \quad \Gamma'_m$$

Podobný postup Seitz použil pri ostatných Laueho bodových grupách, pričom aj v iných prípadoch vznikli centrované bunky. Symboly odvodených 14 Bravaisových mriežok sú uvedené v prvom riadku nasledujúcej tabuľky, v druhom riadku sú príslušné Laueho bodové grupy v Schoenfliesovom označení:

Table IV.

Γ_t	Γ_m	Γ'_m	Γ_v	Γ'_v	Γ''_v	Γ'''_v	Γ_q	Γ'_q	Γ_{rh}	Γ_h	Γ_c	Γ'_c	Γ''_c
S_2	C_2^h	C_2^h	V^h	V^h	V^h	V^h	D_4^h	D_4^h	D_3^d	D_3^h	O^h	O^h	O^h.

Symbol Γ v tabuľke predstavuje Bravaisovu mriežku (translačnú grupu), čiarky nad symbolom predstavujú centrované mriežky (bázicky, plošne, priestorovo) a dolné indexy kryštalografickú sústavu: *t* – triclinic, *m* – monoclinic, *v* – Vierergruppe (= rombická sústava), *q* – quadratic, *rh* – rhomboedric, *h* – hexagonal, *c* – cubic.

Ako vidieť z tabuľky, na odvodenie 14 translačných grúp postačilo z 11 Laueho grúp len 7. Ide o holoédrické bodové grupy charakterizujúce symetriu mriežok príslušnej kryštalografickej sústavy.

Do tretieho a štvrtého článku Seitz zaradil odvodenie priestorových grúp. Postup zracionalizoval aj formálne, keď pre operátory symetrie zaviedol zápis $\{\Phi|\boldsymbol{a}\}$ v ktorom rotáciu a zrkadlenie reprezentoval maticou Φ a translácie vektorom $\boldsymbol{a}$. Týmto zápisom vyjadril všeobecnú operáciu symetrie skladajúcu sa z rotácie a translácie. Pôsobenie takéhoto operátora symetrie na polohový vektor $\boldsymbol{x}$ bodu v priestore vyjadril vzťahom:

$$\{\Phi|\boldsymbol{a}\}\cdot\boldsymbol{x} = \Phi\cdot\boldsymbol{x} + \boldsymbol{a}$$

To znamená, že najprv sa na vektor $\boldsymbol{x}$ aplikuje rotácia (vyjadrená skalárnym súčinom štvorcovej matice Φ a stĺpcovej matice vektora $\boldsymbol{x}$), čím sa bod vyznačený v priestore polohovým vektorom $\boldsymbol{x}$ premiestni do novej polohy a potom sa tento bod ešte posunie o vektor $\boldsymbol{a}$. Postupnú aplikáciu dvoch operácií symetrie za sebou vyjadril ako súčin takýchto operátorov, pričom uviedol pravidlo, ako získať operátor výslednej operácie symetrie:

$$\{\Phi|\boldsymbol{a}\}\cdot\{\Psi|\boldsymbol{b}\} = \{\Phi\cdot\Psi|\Phi\cdot\boldsymbol{b} + \boldsymbol{a}\}$$

To znamená, že výsledná rotácia je reprezentovaná súčinom matíc $\Phi \cdot \Psi$ a výsledná translácia súčtom dvoch translácií $\Phi \cdot \boldsymbol{b} + \boldsymbol{a}$, kde $\Phi \cdot \mathbf{b}$ predstavuje vektor $\boldsymbol{b}$ otočený rotáciou reprezentovanou maticou Φ.

Každú z priestorových grúp Seitz reprezentoval pomocou niekoľkých (najviac štyroch) generujúcich prvkov, vyjadrených operátormi, napr.:

$$\{\mathbf{\Phi}|\boldsymbol{v}(\mathbf{\Phi})\},\ \{\Psi|\boldsymbol{v}(\Psi)\},\ \ \{\boldsymbol{\varepsilon}|\boldsymbol{\Gamma}\}$$

čo využíval aj na vzájomné rozlišovanie (označovanie) grúp. V takomto zápise generujúcich prvkov (t. j. operácií symetrie) symbol ε predstavuje identickú operáciu (otočenie o 0°) a Γ transláciu patriacu do niektorej zo 14 Bravaisových translačných grúp. Symbol $\{\varepsilon\,|\,\Gamma\}$ ako celok tak reprezentuje len translácie bez rotácií či zrkadlení. Symboly $\boldsymbol{v}(\mathbf{\Phi})$ a $\boldsymbol{v}(\mathbf{\Psi})$ predstavujú tzv. nemriežkové translácie neoddeliteľne spojené s príslušnými rotáciami, resp. zrkadleniami. Sú to translácie, ktorých veľkosti sú zlomkami dĺžok základných vektorov, takže nepatria do translačnej grupy, ktorej súčasťou sú len celočíselné lineárne kombinácie základných vektorov. Nemriežkové translácie sa vyskytujú pri tzv. skrutkových osiach (kombinácia otočenia s nemriežkovou transláciou v smere rotačnej osi) a pri sklzných rovinách (kombinácia zrkadlenia s nemriežkovou transláciou rovnobežnou s rovinou zrkadlenia).

Pri **konštrukcii priestorových grúp** Seitz postupoval podľa násobnosti hlavnej osi symetrie, začal grupami C_1, C_{1h}, pokračoval cyklickými grupami C_2 a S_2. Bodová grupa C_1 obsahuje jediný prvok – identitu – a jediná priestorová grupa s ňou súvisiaca je reprezentovaná len jedným generujúcim prvkom $\{\varepsilon\,|\,\Gamma_t\}$, kde ε je identita reprezentovaná jednotkovou maticou a Γ_t translačná grupa triklinickej mriežky (na trojicu jej základných vektorov nie sú kladené obmedzujúce podmienky).

Bodová grupa C_{1h} obsahuje len identitu reprezentovanú jednotkovou maticou a zrkadlenie reprezentované maticou $\boldsymbol{\rho}_h$:

$$\boldsymbol{\rho}_h = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

V kombinácii grupy C_{1h} s monoklinickými translačnými grupami Γ_m a Γ'_m vzniknú štyri priestorové grupy, každá reprezentovaná dvoma generujúcimi prvkami:

$$\{\boldsymbol{\rho}_\mathrm{h}|\mathbf{0}\},\{\boldsymbol{\varepsilon}|\Gamma_m\} \quad \{\boldsymbol{\rho}_\mathrm{h}|\boldsymbol{t}_\mathrm{p}/2\},\{\boldsymbol{\varepsilon}|\Gamma_m\}$$

$$\{\boldsymbol{\rho}_\mathrm{h}|\mathbf{0}\},\{\boldsymbol{\varepsilon}|\Gamma'_m\} \quad \{\boldsymbol{\rho}_\mathrm{h}|\boldsymbol{t}_\mathrm{p}/2\},\{\boldsymbol{\varepsilon}|\Gamma'_m\}$$

Symbol $\{\boldsymbol{\rho}_h | \mathbf{0}\}$ predstavuje obyčajné zrkadlenie, $\{\boldsymbol{\rho}_h | \boldsymbol{t}_p/2\}$ zrkadlenie so sklzom, ktoré je v tomto prípade dôsledkom konfigurácie atómov v základnej bunke kryštálu. Obidva prípady sa kombinujú s obidvomi translačnými grupami – primitívnou Γ_m a centrovanou Γ'_m.

Seitz postupne vytvoril všetky možné kombinácie cyklických grúp s príslušnými Bravaisovými translačnými grupami, na čo postačovali vždy len dva generujúce operátory, tak ako v prípade grupy C_{1h} – jeden z bodovej grupy, druhý z translačnej grupy. Po vyčerpaní cyklických grúp kombinoval navzájom cyklické grupy vyjadrujúce rotácie okolo rôznych osí, čím vznikli necyklické grupy, a tie kombinoval s translačnými grupami; tu už boli potrebné ďalšie generujúce operátory.

Tri priestorové grupy rombickej sústavy patriace k bodovej grupe C_{2v} sú už reprezentované tromi generujúcimi prvkami (ρ_v predstavuje zrkadlenie v rovine rovnobežnej s rotačnou osou, δ_2 rotáciu okolo dvojnásobnej osi a $\boldsymbol{t}_1/2$ nemriežkovú transláciu):

$$\begin{array}{ll}
\{\boldsymbol{\varrho}_v \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\delta}_2 \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\varepsilon} \mid \Gamma'_v\} & \mathfrak{C}_{2v}^{11} \\
\{\boldsymbol{\varrho}_v \mid \boldsymbol{t}_1/2\},\ \{\boldsymbol{\delta}_2 \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\varepsilon} \mid \Gamma'_v\} & \mathfrak{C}_{2v}^{13} \\
\{\boldsymbol{\varrho}_v \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\delta}_2 \mid \boldsymbol{t}_1/2\},\ \{\boldsymbol{\varepsilon} \mid \Gamma'_v\} & \mathfrak{C}_{2v}^{12}.
\end{array}$$

Štyri priestorové grupy hexagonálnej sústavy patriace k bodovej grupe D_{6h} sú reprezentované štyrmi generujúcimi prvkami:

$$\begin{array}{ll}
\{\boldsymbol{\delta}'_2 \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\iota} \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\delta}_6 \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\varepsilon} \mid \Gamma_h\} & \mathfrak{D}_{6h}^{1} \\
\{\boldsymbol{\delta}'_2 \mid \boldsymbol{t}_1/2\},\ \{\boldsymbol{\iota} \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\delta}_6 \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\varepsilon} \mid \Gamma_h\} & \mathfrak{D}_{6h}^{2} \\
\{\boldsymbol{\delta}'_2 \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\iota} \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\delta}_6 \mid \boldsymbol{t}_1/2\},\ \{\boldsymbol{\varepsilon} \mid \Gamma_h\} & \mathfrak{D}_{6h}^{4} \\
\{\boldsymbol{\delta}'_2 \mid \boldsymbol{t}_1/2\},\ \{\boldsymbol{\iota} \mid \mathbf{0}\},\ \{\boldsymbol{\delta}_6 \mid \boldsymbol{t}_1/2\},\ \{\boldsymbol{\varepsilon} \mid \Gamma_h\}. & \mathfrak{D}_{6h}^{3}
\end{array}$$

V článkoch síce neuviedol súhrnnú tabuľku priestorových grúp, poukázal však na vlastný článok, v ktorom opísal reprezentácie všetkých 230 priestorových grúp.

Seitzovo odvodenie (konštrukcia) priestorových grúp neprinieslo nový typ symetrie kryštálov, ale bolo demonštráciou súvislosti symetrie kryštálov s matematickými zákonitosťami.

Seitzove významné práce týkajúce sa kryštalografie a kryštalických látok

1. Zeitschrift für Kristallographie: 88 (1934) p. 433, 90 (1935) p. 289, 91 (1935) p. 336, 94 (1936) p. 100.
2. A matrix-algebraic development of the crystallographic groups, Princeton University, 1934.
3. The modern theory of solids, McGraw-Hill, 1940.

Pramene

1. Pôvodné Seitzove č lánky v Zeitschrift für Kristallographie https://en.wikipedia.org/wiki/Frederick_Seitz

WILLIAM HOULDER ZACHARIASEN (1906 – 1979)

Pôvodom Nór, ktorý celú svoju vedeckú činnosť orientoval na štúdium štruktúry najmä anorganických látok metódami difrakcie röntgenových lúčov. Vo svojej knihe *Theory of X-ray Diffraction in Crystals* z roku 1945 [17] venoval jednu kapitolu teórii symetrie kryštálov, v ktorej prezentoval svoju originálnu metódu odvodenia 230 priestorových grúp založenú na teórii grúp a algebre tenzorov. Tieto dva matematické nástroje využil dôslednejšie než jeho predchodcovia, nevynímajúc F. Seitza. V komunite kryštalografov sa stal známym po uverejnení práce o štruktúre skla (1932).

Väčšinu svojho života pôsobil v USA, ale narodil sa na juhu Nórska v meste Langesund, približne 100 km juhozápadne od hlavného mesta Oslo. V hlavnom meste začal v roku 1923 aj svoje univerzitné štúdium na Mineralogickom inštitúte. Prvý článok publikoval už ako 19-ročný a v priebehu 55 rokov aktívnej činnosti ich publikoval vyše 200, väčšinu z nich ako samostatný autor. Vedeckú hodnosť PhD. získal

na Universitetet i Oslo ako 22-ročný, jeho školiteľom bol známy geochemik V. M. Goldschmidt. Hneď po ukončení doktorandského štúdia, v rokoch 1928 – 1929, pracoval v Manchester University v laboratóriu L. Bragga, kde sa začal zaoberať štúdiom štruktúry silikátov. Nakrátko sa vrátil na svoju materskú univerzitu, ale už po roku práce prijal ponuku A. Comptona a odišiel do USA. Tak sa v roku 1930 stal členom Fyzikálnej fakulty na University of Chicago a v roku 1941 aj americkým občanom.

Napriek tomu, že bol predovšetkým experimentátor, prispieval k teórii difrakcie vždy, keď zistil jej nesúlad s experimentom. Publikoval výsledky z určovania štruktúry minerálov, anorganických kryštálov, polomerov atómov a iónov, písal o amorfnom (sklenom) stave, štruktúre kvapalín, chemických a kryštalografických vlastnostiach aktinidov, fázach pri vysokých tlakoch, štruktúre supravodičov aj o závislosti väzbovej sily od väzbovej vzdialenosti. Jeho príspevok k teórii sa týka teplotného difúzneho rozptylu röntgenového žiarenia, fázového problému štruktúrnych faktorov, ako aj extinkcie, vrátane tzv. Borrmannovho javu. Správnosť každého z týchto teoretických príspevkov Zachariasen starostlivo experimentálne overil.

V roku 1932 publikoval článok „The Atomic Arrangement in Glass", ktorý v tom období významne ovplyvnil vedcov zaoberajúcich sa štruktúrou materiálov. Práca bola prelomovou v otázkach štruktúry skla a jej vzťahu k chemickému zloženiu. V rokoch 1943 až 1945 v rámci projektu Manhattan určoval štruktúry kryštalických fáz

transuránových prvkov. V roku 1945 mu vyšla významná monografia Theory of X-ray Diffraction in Crystals a naďalej intenzívne publikoval (napr. v rokoch 1948 – 1949 až 19 článkov). V rokoch 1945 – 1950 a opäť 1955 – 1959 bol vedúcim Katedry fyziky na University of Chicago. Zachariasenovým významným vedeckým príspevkom bolo experimentálne a teoretické posúdenie vzťahov vyjadrujúcich intenzitu difraktovaného žiarenia týkajúce sa korekcií na sekundárnu extinkciu. V rokoch 1967 a 1968 publikoval práce týkajúce sa teórie difrakcie röntgenového žiarenia na mozaikových kryštáloch.

Cieľom tohto textu je opis Zachariasenovho prínosu k teórii symetrie kryštálov, menovite k metóde odvodenia 230 priestorových grúp. Prostriedky, ktoré na tento cieľ použil, sa dajú stručne zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- Na reprezentáciu operácií symetrie použil tenzory a v tejto súvislosti využíval aj reciprokú mriežku kryštálov.
- Pri konštrukcii priestorových grúp využil výhody faktorovej grupy, čo iní autori pred ním nevyužili (Schoenflies, Fiodorov ani Seitz – s výnimkou A. Speisera, ktorý však na túto možnosť iba poukázal).
- Mriežkový postulát použil na získanie dovolených operácií symetrie.
- Používal Seitzov zápis operátorov symetrie: $[\boldsymbol{\Phi}, \boldsymbol{t}]$, kde symbol $\boldsymbol{\Phi}$ predstavoval tenzory (rotácie, zrkadlenia) a symbol $\boldsymbol{t}$ vektory (translácie).

Zachariasenov postup pri odvodení (konštrukcii) priestorových grúp vystihujú nadpisy jednotlivých kapitol:

- *Pojem symetrie* – ekvivalentné body, triviálne operácie symetrie, grupa operácií symetrie
- *Možné operácie symetrie kryštálových mriežok* – mriežkový postulát
- *Klasifikácia možných operácií symetrie a prvky symetrie* – stred symetrie, os symetrie (vlastná, nevlastná), skrutková os, rovina symetrie, sklzná rovina
- *Bodové grupy* – všeobecné vlastnosti priestorových grúp, faktorová grupa, cyklická grupa, počet cyklických grúp (vzorec), možné uhly medzi osami symetrie (vzorce)
- *Translačné grupy* – postup pri ich konštrukcii podľa kryštalografických sústav
- *Priestorové grupy* – symorfné grupy a ostatné grupy, tabuľka priestorových grúp

Prvou matematicky formulovanou úlohou, ktorú si Zachariasen vytýčil, bolo získanie možných (dovolených) operácií symetrie v trojrozmerných periodických štruktúrach kryštálov. Keďže operácie reprezentoval operátormi v symbolickom zápise [$\mathbf{\Phi}$, $\boldsymbol{t}$], tak vlastne išlo o využitie podmienok kladených mriežkovým postulátom jednak na tenzorovú časť $\mathbf{\Phi}$ operátorov (t. j. na rotácie a zrkadlenia), jednak na ich translačnú časť $\boldsymbol{t}$.

Tenzory zapisoval v tvare

$$\mathbf{\Phi} \equiv \Phi_{jk}\, \boldsymbol{a}^{j} \boldsymbol{a}_{k}$$

kde Φ_{jk} sú skalárne súradnice tenzora, symbol $\boldsymbol{a}_k$ reprezentuje trojicu základných vektorov priamej mriežky kryštálu a $\boldsymbol{a}^j$ trojicu základných vektorov reciprokej mriežky. Súradnice tenzora sa dajú pozapisovať do riadkov a stĺpcov, teda do tvaru matice, čím sa Zachariasenove tenzory v podstate zhodujú so Seitzovými maticami:

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

Rozdiel v zápise operácií symetrie pomocou tenzorov resp. matíc sa tak javí len ako formálny. Zápis pomocou tenzorov je však výhodný najmä v tom, že umožňuje názorné používanie tzv. prirodzenej súradnicovej sústavy. Základom tejto sústavy je trojica nekomplanárnych vektorov $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, ktorá je pre každý kryštál charakteristická, lebo smery vektorov a ich dĺžky súvisia s rozmiestnením atómov a vzdialenosťami medzi nimi. Smermi trojice základných vektorov $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ sú určené smery súradnicových osí, pričom „jednotky" dĺžky na týchto osiach sú určené veľkosťami príslušných vektorov. To znamená, že jednotky dĺžky v rôznych smeroch v priestore kryštálu nemusia byť rovnaké a volia sa tak, aby sa zhodovali s intervalom opakovania štruktúrneho motívu v príslušnom smere.

Keď sa matica, resp. tenzor rotácie okolo osi *Z* („tretej" osi), zapíšu v karteziánskej sústave *X, Y, Z* s jednotkovými vektormi *i, j, k* v príslušných smeroch, tak majú tvar:

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \begin{matrix} \cos\varphi\, \boldsymbol{ii} + \sin\varphi\, \boldsymbol{ij} + 0 \\ -\sin\varphi\, \boldsymbol{ji} + \cos\varphi\, \boldsymbol{jj} + 0 \\ 0 \qquad 0 \qquad ++\, \boldsymbol{kk} \end{matrix} \qquad (A)$$

Rotáciu o 60° okolo osi Z potom reprezentuje matica, resp. tenzor

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \begin{matrix} \frac{1}{2}\boldsymbol{ii} + & \frac{\sqrt{3}}{2}\boldsymbol{ij} + & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\boldsymbol{ji} & \frac{1}{2}\boldsymbol{jj} + & 0 \\ 0 & 0 & + \boldsymbol{kk} \end{matrix}$$

V prirodzenej sústave základných vektorov $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, v ktorej prvé dva vektory zvierajú uhol 120° a tretí je na ich rovinu kolmý, majú táto matica a tenzor tvar

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \begin{matrix} \boldsymbol{a}^1\boldsymbol{a}_1 & +\boldsymbol{a}^1\boldsymbol{a}_2 & +0 \\ -\boldsymbol{a}^2\boldsymbol{a}_1 & +0 & +0 \\ +0 & +0 & +\boldsymbol{a}^3\boldsymbol{a}_3 \end{matrix}$$

resp. tenzor zapísaný v jednoriadkovom tvare:

$$\boldsymbol{a}^1\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}^1\boldsymbol{a}_2 - \boldsymbol{a}^2\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}^3\boldsymbol{a}_3$$

Ako vidno, v matici sú vtedy len celé čísla a to isté platí aj o súradniciach tenzora. Ich celočíselné hodnoty sú dôležité z hľadiska ďalších úvah.

Jednotkovej matici reprezentujúcej identitu (t. j.

otočenie o 0°), ktorej všetky diagonálne členy majú hodnotu 1 a ostatné 0, zodpovedá tenzor identity, ktorý má v karteziánskej, resp. prirodzenej sústave tvar:

$$\boldsymbol{ii} + \boldsymbol{jj} + \boldsymbol{kk}, \qquad \boldsymbol{a}^1\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}^2\boldsymbol{a}_2 + \boldsymbol{a}^3\boldsymbol{a}_3$$

Významnú úlohu v Zachariasenovom postupe má prvý skalár tenzora, ktorý sa zhoduje so stopou matice, t. j. so súčtom jej diagonálnych členov ($\rightarrow$ vzťah A). Pokým neuvažujeme konkrétny uhol otočenia, tak stopa matice i skalár tenzora sú vyjadrené vzťahom:

$$1 + 2\cos\varphi.$$

Ich hodnota závisí len od uhla otočenia a ako sa dá dokázať, nezávisí od voľby vzťažnej sústavy.

Zachariasenova úvaha týkajúca sa rotačnej časti operátora [$\boldsymbol{\Phi}$, $\boldsymbol{t}$], teda určenia možných hodnôt uhla otočenia, vychádza zo skutočnosti, že mriežkové vektory priamej mriežky kryštálu sú celočíselnými lineárnymi kombináciami trojice základných vektorov $\boldsymbol{a}_k$: $\boldsymbol{t}_j \equiv n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$, kde n_j sú celé čísla. Operáciou symetrie sa ľubovoľný mriežkový vektor $\boldsymbol{t}_j$ transformuje do iného mriežkového vektora $\boldsymbol{t}_k$, ktorého súradnice n_k sú tak isto celé čísla a sú lineárnou kombináciou troch súradníc pôvodného vektora. Transformácia sa vyjadruje symbolickým zápisom $\boldsymbol{t}_k = \boldsymbol{\Phi}\cdot\boldsymbol{t}_j$, pričom transformácia pre prvú súradnicu vektora $\boldsymbol{t}_k$ poskytuje výraz:

$$n_1^{\,k} = \Phi_{11}n_1^{\,j} + \Phi_{12}n_2^{\,j} + \Phi_{13}n_3^{\,j}$$

Podobné výrazy platia aj pre zvyšné dve súradnice vektora $\boldsymbol{t}_k$. Ak všetky súradnice ľubovoľných dvojíc vektorov $\boldsymbol{t}_j$ a $\boldsymbol{t}_k$ majú byť celými číslami, tak aj súradnice Φ_{ij} tenzora (v prirodzenej súradnicovej sústave) musia byť celočíselné. Potom aj skalár tenzora musí byť celé číslo N, čo vedie na podmienku:

$$1 + 2\cos\varphi = \mathrm{N} \Rightarrow \cos\varphi = (N-1)/2$$

Túto podmienku spĺňajú len uhly otočenia φ : 60°, 90°, 120° a 180°.

Ako uvádza Zachariasen, tenzor reprezentujúci rotáciu o ohol φ okolo osi, ktorej smer je určený jednotkovým vektorom $\boldsymbol{u}$, sa dá zapísať v tvare

$$\boldsymbol{\Phi} = \pm\, \boldsymbol{uu} \pm (\mathbf{I} - \boldsymbol{uu})\cos\varphi \pm (\mathbf{I} \times \boldsymbol{u})\sin\varphi$$

kde **I** je tenzor identity (odpovedá mu jednotková matica). Výraz (**I** x $\boldsymbol{u}$) predstavuje vektorový súčin tenzora identity s jednotkovým vektorom $\boldsymbol{u}$, ktorého výsledkom je tenzor s vlastnosťou, že ľubovoľný vektor premietne do roviny kolmej na vektor $\boldsymbol{u}$. Pri uplatnení znamienka „+" ide o tenzory reprezentujúce vlastné rotácie, znamienko „–" reprezentuje nevlastné rotácie. Dosadením dovolených hodnôt uhlov φ sa získajú príslušné tenzory, ktoré Zachariasen uviedol v prehľadnej tabuľke:

The complete list of possible dyadics **n** is

$$\begin{aligned}
\mathbf{1} &\equiv \mathbf{I} \\
\mathbf{2} &\equiv 2\bar{u}\bar{u} - \mathbf{I} \\
\mathbf{3} &\equiv \tfrac{3}{2}\bar{u}\bar{u} - \tfrac{1}{2}\mathbf{I} + \tfrac{1}{2}\sqrt{3}\,\mathbf{I}\times\bar{u} \\
\mathbf{4} &\equiv \bar{u}\bar{u} + \mathbf{I}\times\bar{u} \\
\mathbf{6} &\equiv \tfrac{1}{2}\bar{u}\bar{u} + \tfrac{1}{2}\mathbf{I} + \tfrac{1}{2}\sqrt{3}\,\mathbf{I}\times\bar{u}
\end{aligned} \qquad [2{\cdot}24]$$

Ďalej ukázal, že vektor ***u*** nemôže mať ľubovoľný smer, že musí byť rovnobežný s mriežkovým vektorom priamej a súčasne aj reciprokej mriežky – čo je možné len v mriežkach určitého typu.

Pre translačnú časť ***t*** operátora [**Φ**, ***t***] v prípade kombinácie s rotáciami Zachariasen odvodil podmienku

$$(\boldsymbol{t} \cdot \boldsymbol{u})\boldsymbol{u} = (j/n)\boldsymbol{A}_L$$

kde ***u*** je jednotkový vektor rovnobežný s osou rotácie, $\boldsymbol{A}_L$ – najkratší mriežkový vektor rovnobežný s osou rotácie, *n-násobnosť* rotačnej osi, pričom číslo *j* môže nadobúdať hodnoty 0, 1, ..., *n* - 1. Obdobnú podmienku odvodil aj pre prípady kombinácie translácie so zrkadlením. Výsledkom týchto úvah bola tabuľka dovolených operácií symetrie, ktoré sú súčasťou bodových a priestorových grúp.

Prv než začal konštruovať bodové a translačné grupy (tým začínali všetci jeho predchodcovia), Zachariasen načrtol metódu, ako chce konštruovať priestorové grupy. Priestorové grupy obsahujú rôzne kombinácie rotácií, zrkadlení a translácií, t. j. predstavujú isté kombinácie bodových a translačných grúp. Konštatoval, že translačná grupa (Γ) ako súčasť priestorovej grupy (G), je vždy jej invariantnou podgrupou. To inými slovami znamená, že priestorovú grupu, ktorá obsahuje nekonečný počet prvkov (vďaka translačnej grupe), možno rozložiť na konečný počet častí, na tzv. vedľajšie triedy vzhľadom na translačnú grupu (Γ):

$$(G) = (\Gamma) + \Psi_1 \cdot (\Gamma) + \Psi_2 \cdot (\Gamma) + \ldots$$

V tomto vzťahu $\Psi_i \cdot (\Gamma)$ sú vedľajšie triedy grupy (*G*), pričom samotné $\Psi_i \equiv [\mathbf{\Phi}_i, \boldsymbol{t}_i]$ sú reprezentanti vedľajších tried. Pritom $\mathbf{\Phi}_i$ predstavuje rotáciu, resp. zrkadlenie (= prvky bodovej grupy) a $\boldsymbol{t}_i$ transláciu, ktorá je zlomkom mriežkovej translácie, takže nepatrí do translačnej grupy. Tieto, tzv. nemriežkové translácie, sa vyskytujú pri skrutkových osiach a sklzných rovinách.

Množina vedľajších tried priestorovej grupy, spolu s translačnou grupou, opäť tvorí grupu, tzv. faktorovú grupu. Prvkami (členmi) faktorovej grupy sú jednotlivé vedľajšie triedy (teda množiny prvkov, nie samostatné prvky), pričom význam jednotkového (neutrálneho) prvku v tejto grupe má celá translačná grupa. Priestorovú grupu možno potom vyjadriť ako tzv. priamy (direktný) súčin translačnej grupy (Γ) s faktorovou grupou (G/Γ):

priestorová grupa $(G) = (\Gamma) + \Psi_1 \cdot (\Gamma) + \Psi_2 \cdot (\Gamma) + ...$

faktorová grupa $(G/\Gamma) = \{(\Gamma), \Psi_1 \cdot (\Gamma), \Psi_2 \cdot (\Gamma) + ...\}$

$\Rightarrow$ priestorová grupa $(G) = (\Gamma) \cdot (G/\Gamma)$

Zachariasen za faktorovú grupu považoval aj grupu (*IG*) reprezentantov vedľajších tried, ktorá je s faktorovou grupou izomorfná a v ktorej translačnú grupu reprezentuje identická operácia I (jednotkový tenzor, resp. matica):

$$(G/\Gamma) = \{(\Gamma), \Psi_1 \cdot (\Gamma), \Psi_2 \cdot (\Gamma) + ...\}$$

$$(IG) = \{I, \Psi_1, \Psi_2, ...\}$$

$$(BG) = \{\mathrm{I}, \mathbf{\Phi}_1, \mathbf{\Phi}_2, ...\}$$

V treťom riadku je bodová grupa (*BG*), ktorá vznikne z faktorovej grupy, keď sa vo všetkých jej prvkoch

$\Psi_i \equiv [\mathbf{\Phi}_i, \boldsymbol{t}_i]$ vynechajú translačné časti $\boldsymbol{t}_i$. Táto bodová grupa je izomorfná s faktorovou grupou, čo pri konštrukcii priestorových grúp Zachariasen využil.

Keď sa v štruktúre kryštálu vyskytujú skrutkové osi alebo sklzné roviny, tak reprezentantom niektorej vedľajšej triedy je operátor [$\mathbf{\Phi}$, $\boldsymbol{t}$], t. j. kombinácia rotácie, resp. zrkadlenia s nemriežkovou translácou. Pokiaľ sú reprezentantmi všetkých vedľajších tried len prvky bodovej grupy (t. j. prvky typu [$\mathbf{\Phi}$, $\boldsymbol{0}$]), tak ide o tzv. symorfné priestorové grupy, ktorých je 73, a pre ktoré Zachariasen použil pomenovanie bodové priestorové grupy. Do textu zaradil ich tabuľku, pričom pri každej grupe uviedol tri symboly: svoj, medzinárodný (Hermannov-Mauguinov) a Schoenfliesov.

Na úvahe o faktorovej grupe je podstatné to, že je izomorfná s bodovou grupou, čo je dôležité uvedomiť si vtedy, keď reprezentantmi vedľajších tried nie sú čisto prvky bodovej grupy. To znamená, že pri konštrukcii priestorových grúp treba poznať všetky bodové grupy, všetky translačné grupy, ale aj dovolené nemriežkové translácie, ktoré sú súčasťou niektorých reprezentantov vedľajších tried. Preto nasledujúcim prirodzeným krokom bolo odvodenie možných bodových grúp a translačných grúp, ale aj určenie toho, aké kombinácie prvkov s nemriežkovými transláciami môžu tvoriť grupu.

Konštrukciu bodových grúp Zachariasen začal vytváraním tzv. cyklických grúp, ktoré opisujú symetriu kryštálov s jedinou rotačnou osou. Takéto grupy sa dajú vytvoriť (generovať) postupnou aplikáciou jednej operácie

symetrie (najmenšej dovolenej rotácie), čo po *n* krokoch privedie objekt do východiskovej polohy (napríklad štyri otočenia o 90° okolo štvornásobnej osi). Z hľadiska grupovej terminológie je to prípad grupy s jediným generujúcim prvkom. Zachariasen tieto cyklické grupy rozdelil na dve skupiny – na vlastné a nevlastné. V nevlastných grupách sa vyskytujú vlastné aj nevlastné operácie symetrie (kombinácia rotácie s inverziou), pričom poukázal na skutočnosť, že vlastné operácie tvoria polovicu celej grupy a tvoria jej cyklickú podgrupu. Preto sa nevlastná cyklická grupa dá rozpísať na súčet vlastnej cyklickej grupy a jej jedinej vedľajšej triedy, ktorej reprezentantom je nevlastná operácia. Z tejto úvahy vyplýva, že stačí nájsť všetky vlastné cyklické grupy a poznať nevlastné operácie, ktoré Zachariasen už uviedol v tabuľke dovolených operácií symetrie.

V prípade, že kryštál sa vyznačuje viac než jednou rotačnou osou symetrie, bodová grupa už nie je cyklická, ale obsahuje cyklické grupy ako svoje podgrupy. Zachariasen odvodil vzťah vyjadrujúci súvislosť medzi počtom cyklických podgrúp

$$s_2 = 3 + s_4 + 3s_6$$

kde s_n je počet cyklických podgrúp súvisiacich s n-násobnou osou symetrie.

Ďalej uviedol vzťah vyjadrujúci celkový počet *k* prvkov (operácií symetrie) v necyklickej bodovej grupe (uviedol ho už Bravais):

$$k = 1 + s_2 + 2s_2 + 3s_4 + 5s_6$$

Zachariasen odvodil aj vzťah vyjadrujúci možné uhly medzi osami symetrie, čo mu umožnilo dôsledne vytvoriť všetky možné bodové grupy symetrie kryštálov. Výsledkom bola prehľadná tabuľka bodových grúp, rozčlenená na vlastné a nevlastné bodové grupy, navyše s uvedením tvaru tenzorov reprezentujúcich generujúce prvky grúp.

Ďalším krokom bola konštrukcia 14 typov Bravaisových mriežok – translačných grúp, dôsledne matematicky podložená. Pokiaľ ide o formuláciu problému pomocou operátorov, Zachariasenov postup sa nelíšil od Seitzovho, ibaže namiesto matíc používal tenzory. Základom postupu bola podmienka, že translačná grupa musí byť invariantná vzhľadom na operácie príslušnej bodovej grupy. Inými slovami – každá z operácií symetrie bodovej grupy transformuje všetky mriežkové vektory do iných, tiež mriežkových vektorov. To nakoniec vedie k požiadavke, aby trojica vektorov $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ určujúca akceptovateľnú translačnú grupu, pri danej bodovej grupe reprezentovanej tenzormi $\boldsymbol{\Phi}$, vyhovovala vzťahu

$$\Phi_{jk} = \boldsymbol{a}_j \cdot \boldsymbol{\Phi} \cdot \boldsymbol{a}^k = \text{celé číslo} \qquad \text{(B)}$$

V tomto vzťahu $\boldsymbol{\Phi}_{jk}$ sú súradnice tenzora $\boldsymbol{\Phi}$ a výraz $\boldsymbol{a}_j \cdot \boldsymbol{\Phi} \cdot \boldsymbol{a}^k$ predstavuje tzv. skalárne súčiny tenzora s vektormi z ľavej aj z pravej strany, pritom zľava základným vektorom priamej mriežky, sprava základným vektorom reciprokej mriežky. Pri výpočtoch stačí posudzovať obmedzenia kladené len generujúcimi prvkami grúp. Na rozdiel od Seitza, ktorý

pri konštrukcii translačných grúp využíval Laueho grupy (všetky sú nevlastné, lebo obsahujú inverziu) Zachariasen uviedol, že stačí posudzovať vplyv vlastných bodových grúp, lebo ak sa vzťah (B) splní pre tenzor + $\mathbf{\Phi}$ vlastnej rotácie, splní sa aj pre tenzor - $\mathbf{\Phi}$ príslušnej nevlastnej rotácie.

Pred konštrukciou translačných grúp Zachariasen poukázal na skutočnosť, že v primitívnej mriežke sú mriežkové vektory $\boldsymbol{A}_L$ celočíselnými lineárnymi kombináciami trojice základných vektorov: $\boldsymbol{A}_L = L_1\,\boldsymbol{a}_1 + L_2\,\boldsymbol{a}_2 + L_3\,\boldsymbol{a}_3$. To znamená, že mriežkovým translácia vtedy zodpovedajú operátory $\Gamma_L \equiv [\mathbf{I}, A_L]$ a translačnú grupu možno vyjadriť grupovým symbolom (Γ_L). V centrovaných mriežkach sú však v polohových vektoroch niektorých mriežkových bodov aj polovice základných vektorov, takže translačnej grupe, napríklad v priestorovo centrovanej mriežke, možno priradiť symbol: $(\Gamma) \equiv \Gamma_L \cdot (E, \Gamma_{1/2\,1/2\,1/2})$. Člen $(E, \Gamma_{1/2\,1/2\,1/2})$ v tomto výraze reprezentuje identitu E a posunutie o (1/2)($\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2 + \boldsymbol{a}_3$), takže príslušná translačná grupa sa skladá z tzv. celočíselných translácií $\boldsymbol{A}_L = L_1\,\boldsymbol{a}_1 + L_2\,\boldsymbol{a}_2 + L_3\,\boldsymbol{a}_3$ a translácií, ktoré sú súčtom celočíselných a poločíselných: $\boldsymbol{A}_L + (1/2)(\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2 + \boldsymbol{a}_3)$.

Bodové grupy, ktoré používal pri konštrukcii translačných grúp, Zachariasen zaradil do tradičných 7 kryštalografických sústav, kam potom zaradil aj príslušné získané translačné grupy. Pritom využíval aj vzťahy platné v kryštalografických sústavách pre smery základných vektorov a pre uhly medzi nimi, čo mu zjednodušilo ďalšie úvahy.

Ako konkrétne príklady uvedieme triklinickú a monoklinickú kryštalografickú sústavu.

V triklinickej sústave existujú bodové grupy 1 a $\overline{1}$, kde generujúcimi prvkami sú identita, resp. inverzia, reprezentované tenzormi $\mathbf{\Phi} = \pm \mathbf{I}$; vzťah (B) sa vtedy splní pri ľubovoľnej trojici základných vektorov bez ohľadu na znamienko pred tenzorom identity. Veď každá trojrozmerne periodická mriežka, bez ohľadu na typ symetrie, sa vyznačuje inverziou.

V monoklinickej sústave vlastnou bodovou grupou je grupa označovaná symbolom **2**, kde generujúci prvok je reprezentovaný tenzorom

$$\mathbf{2} \equiv -\boldsymbol{a}^1\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}^2\boldsymbol{a}^2 - \boldsymbol{a}^3\boldsymbol{a}_3$$

Ten umožňuje existenciu primitívnej aj bázicky centrovanej bunky (výpočet je pomerne dlhý). Ak sa mriežkové vektory vyjadria v tvare

$$\boldsymbol{A}_L + \sum f_k \boldsymbol{a}_k$$

tak z príslušnej analýzy mu vyplynuli dve možnosti pre f_k: 0, alebo 1/2, čo predstavuje bunku primitívnu, resp. centrovanú.

Po získaní všetkých dovolených operácií, bodových grúp a translačných grúp, pristúpil ku konštrukcii priestorových grúp. Ako bolo uvedené už vyššie, priestorová grupa sa vyjadruje ako priamy súčin translačnej grupy a faktorovej grupy, pričom faktorová grupa je izomorfná s bodovou grupou. Ak je bodová grupa cyklická, má jediný generujúci prvok [$\mathbf{\Phi}$,0] a celá grupa ako množina prvkov sa označuje symbolom ($\mathbf{\Phi}$,0), alebo len symbolom ($\mathbf{\Phi}$). Pritom reprezentanti niektorých vedľajších tried priestorovej grupy môžu mať aj

nenulové transkčné členy $\boldsymbol{t}$: [$\boldsymbol{\Phi}$, $\boldsymbol{t}$], ktoré však musia byť také, aby množina prvkov ($\boldsymbol{\Phi}$,$\boldsymbol{t}$) tvorila grupu. Ak bodová grupa nie je cyklická, tak má maximálne tri generujúce prvky: [$\boldsymbol{\Phi}_1$,0],[$\boldsymbol{\Phi}_2$,0],[$\boldsymbol{\Phi}_3$,0], a je vtedy direktným súčinom troch cyklických grúp: $(\boldsymbol{\Phi}_1)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_2)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_3)$. Generujúce prvky bodovej grupy sa vo všeobecnosti vyjadrujú v tvare [$\boldsymbol{\Phi}_1$, $\boldsymbol{t}_1$], [$\boldsymbol{\Phi}_2$, $\boldsymbol{t}_2$], [$\boldsymbol{\Phi}_3$, $\boldsymbol{t}_3$]. Príslušná priestorová grupa (G) je potom súčinom faktorovej grupy $(\boldsymbol{\Phi}_1, \boldsymbol{t}_1)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_2, \boldsymbol{t}_2)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_3, \boldsymbol{t}_3)$ s translačnou grupou (Γ):

$$(G) = (\Gamma)\cdot(G/\Gamma) = (\Gamma)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_1, \boldsymbol{t}_1)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_2, \boldsymbol{t}_2)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_3, \boldsymbol{t}_3)$$

Aby aj súčin $(\boldsymbol{\Phi}_1, \boldsymbol{t}_1)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_2, \boldsymbol{t}_2)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_3, \boldsymbol{t}_3)$ bol grupou, nestačí, aby grupami boli samostatné členy ($\boldsymbol{\Phi}_j$, $\boldsymbol{t}_j$), ale nemriežkové translácie $\boldsymbol{t}_1$, $\boldsymbol{t}_2$, $\boldsymbol{t}_3$ musia spĺňať ďalšie podmienky, ktoré Zachariasen špecifikoval v osobitnom odseku textu.

Ako bolo uvedené už vyššie, priestorové grupy, ktoré vzniknú priamym súčinom translačnej grupy a bodovej grupy, sú tzv. symorfné grupy. Ostatné priestorové grupy (nesymorfné) rozdelil na tri skupiny, podľa tvaru translačného člena prvého z dvoch, resp. troch generujúcich prvkov faktorovej grupy.

Do prvej skupiny nesymorfných grúp, ktorú označil písmenom **A**, zaradil priestorové grupy, v ktorých prvý z troch generujúcich prvkov faktorovej má tvar [$\bar{\boldsymbol{n}}$,$\boldsymbol{t}$], kde tenzor $\bar{\boldsymbol{n}} = \bar{\mathbf{1}}, \bar{\mathbf{3}}, \bar{\mathbf{4}}$, alebo $\bar{\mathbf{6}}$. Ide teda o rotoinverzné osi, alebo inverziu. Do tejto skupiny patria priestorové grupy skonštruované na základe týchto bodových grúp:

C_i, C_{2h}, D_{2h}, S_4, C_{4h}, D_{2d}, D_{4h}, C_{3i}, D_{3d}, C_{3h}, C_{6h}, D_{3h}, D_{6h}, T_h, O_h.

Do druhej skupiny, označenej písmenom **B**, zaradil nesymorfné priestorové grupy, v ktorých prvý z troch generujúcich prvkov faktorovej grupy má tvar [***n***, ***t***], kde tenzor ***n*** = **2**, **3**, **4**,alebo **6**. Ide teda o vlastné rotácie. Do tejto skupiny patria priestorové grupy skonštruované na základe nasledujúcich bodových grúp:

C_2, D_2, C_{2v}, C_4, D_4, C_{4v}, C_3, D_3, C_{3v}, C_6, D_6, D_{6v}, T, O, T_d.

Do tretej skupiny, označenej písmenom ***C***, patria priestorové grupy súvisiace s bodovou grupou C_s. Generujúcim prvkom faktorovej grupy je [$\bar{\mathbf{2}}$, ***t***], takže ide o zrkadlenie, ktoré sa dá chápať aj ako kombinácia rotácie o 180° s inverziou, teda ako operáciu podľa dvojnásobnej rotoinverznej osi.

Na tri uvedené typy priestorových grúp, resp. na generujúce prvky faktorovej grupy, je možný aj iný pohľad. Pri type ***A*** sa vhodnou voľbou polohy začiatku súradnicovej sústavy dá dosiahnuť, aby translačná časť operátora bola nulová. Pri type **B** translačná časť operátora musí byť rovnobežná s rotačnou osou symetrie, takže má tvar $\boldsymbol{t}\cdot\boldsymbol{uu}$, kde ***u*** je jednotkový vektor rovnobežný s osou rotácie. Ide teda o skrutkové osi. Pri type ***C*** translačná časť operátora musí byť rovnobežná s rovinou zrkadlenia, takže má tvar $\boldsymbol{t}-\boldsymbol{t}\cdot\boldsymbol{uu}$, kde ***u*** je jednotkový vektor kolmý na túto rovinu. Vzhľadom na tieto okolnosti tri typy nesymorfných priestorových grúp možno vyjadriť vzťahmi:

	A	$(G) = (\Gamma)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_1, 0)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_2, \boldsymbol{t}_2)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_3, \boldsymbol{t}_3)$
skrutkové osi	**B**	$(G) = (\Gamma)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_1, \boldsymbol{t}\cdot\boldsymbol{uu})\cdot(\boldsymbol{\Phi}_2, \boldsymbol{t}_2)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_3, \boldsymbol{t}_3)$
sklzné roviny	***C***	$(G) = (\Gamma)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_1, \boldsymbol{t} - \boldsymbol{t}\cdot\boldsymbol{uu})\cdot(\boldsymbol{\Phi}_2, \boldsymbol{t}_2)\cdot(\boldsymbol{\Phi}_3, \boldsymbol{t}_3)$

Podobným spôsobom možno analyzovať ďalšie dva členy faktorovej grupy, čo však Zachariasen už detailne neurobil. Uvedenú metódu konštrukcie priestorových grúp nepoužil na odvodenie všetkých 230 priestorových grúp s odôvodnením, že boli odvodené pred vyše polstoročím. Uviedol len pár typických príkladov konštrukcie nesymorfných priestorových grúp.

Pri type **A** pomocou svojej metódy ukázal, že s bodovou grupou C_{4h} popri dvoch symorfných, súvisia 4 nesymorfné grupy.

Pri type **B** uviedol príklad grúp súvisiacich s bodovou grupou D_3 a odvodil 4 nesymorfné grupy.

Pri type **C**, vychádzajúc z bodovej grupy C_S odvodil dve nesymorfné grupy, jednu s primitívnou, druhú s bázicky centrovanou mriežkou.

V závere kapitoly o symetriách kryštálov uviedol zoznam všetkých 230 priestorových grúp, s trojakými symbolmi:

- svojím,
- medzinárodným (Hermann-Mauguin)
- Schoenfliesovým.

Zachariasen, tak ako aj Seitz, už nemohol objaviť nové typy priestorových grúp, všetky už odvodili Fiodorov a Schoenfkies, ale ich odvodenie – konštrukciu – posunul na vyššiu matematickú úroveň.

Autori citovaní Zachariasenom

Bravais, Sohncke, Fiodorov, Schoenflies, Seitz, autorov bodových grúp – Hessela a Gadolina necitoval. Citoval aj International Tables for Cystallography.

Niektoré Zachariasenove práce

1. The atomic arrangement in glass. Am. Chem. Soc. 54 (1932).
2. On the theory of temperature diffuse scattering. Phys. Rev. 60 (1941).
3. Theory of X-ray Diffraction in Crystals. New York: John Wiley and Sons. (1945) Direct determination of stacking disorder in layer structures. Phys.Rev. 71 (1947)
4. Chemical identity and crystal structure. In The Transuranium Elements. National Nuclear Energy Series, vol. 14B, pp. 1462 – 72. New York: McGraw-Hill. (1949)
5. General theory of X-ray diffraction in real crystals. Phys. Rev. Let.18 (1967): 195 – 96.
6. Theory of X-ray diffraction in crystals with stacking faults. Acta Crystallogr.23 (1967).
7. Experimental tests of the general formula for the integrated intensity of a real crystal. Acta Crystallogr. A24 (1968).
8. Theoretical corrections for extinction. Acta Crystallogr. A25 (1969): 102.
9. On californium metal. J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975): 1441 – 42.

Použité pramene

1. Theory of X-ray Diffraction in Crystals. New York: John Wiley and Sons. (1945)
2. A Biographical Memoir: W . H. Zachariasen, by M. Ingraham, National Academy of Sciences, Washington D.C. 1992 https://en.wikipedia.org/wiki/William_Houlder_Zachariasen

ČIERNO-BIELE A FAREBNÉ GRUPY

Systematika priestorových grúp predstavujúcich typy symetrie štruktúry kryštálov bola vytvorená ešte koncom XIX. storočia a spája sa s menami Fiodorov a Schoenflies. Seitzove a Zachariasenove práce z prvej polovice XX. storočia predstavovali prínos už len z hľadiska metodiky odvodenia priestorových grúp, dokonalejšieho a elegantnejšieho využitia možností matematiky. Vývoj sa však nezastavil a začalo sa uvažovať o rozšírení typov symetrie. Popri troch priestorových súradniciach atómu vyjadrujúcich jeho polohu v základnej bunke kryštálu sa začalo uvažovať o ďalšom parametri, ktorý by mohol charakterizovať atóm a nadobúdať dve, prípadne aj viac hodnôt. Parameter s dvoma hodnotami bol už v roku 1929 predmetom úvah nemeckého matematika H. Heescha [21], ktorý vo svojej dizertačnej práci príslušným grupám symetrie dal pomenovanie **čierno-biele**. S Heeschom údajne už v tom období korešpondoval ruský kryštalograf A. V. Šubnikov, ktorý v roku 1951 uverejnil dôsledné odvodenie 58 čierno-bielych bodových grúp. Šubnikov vo svojej práci začal používať pojem antisymetria, čo má zrejme pôvod v protikladnosti stavov odpovedajúcich dvom možným hodnotám tohto parametra antisymetrie. Napríklad v antiferomagnetikách existujú dve protismerné orientácie magnetických momentov atómov, čo prispelo k používaniu trojakého pomenovania týchto grúp – grupy čierno-biele, magnetické, ale aj Šubnikovove.

Šubnikov v tom období spolupracoval s N. V. Belovom, ktorý v roku 1956 spolu s R. F. Tarchovou posúdili prípad viacerých možných hodnôt tohto ďalšieho parametra a pod vplyvom názvu čierno-biele grupy, vznikol názov **farebné grupy** [19]. Počet možných typov symetrie tak výrazne narástol, pričom išlo o nárast počtu bodových, translačných aj priestorových grúp. O grupách tohto typu Šubnikov a Belov vydali v roku 1964 knihu Colored symmetry [20].

Konštrukciu čierno-bielych grúp je vhodné ilustrovať na príklade kryštálu, v ktorom magnetický moment konkrétneho atómu môže mať len jednu z dvoch navzájom protismerných orientácií. Uvážme prípad, keď sa atóm z určitého miesta v základnej bunke kryštálu operáciou symetrie premiestni do inej polohy (z hľadiska priestorovej symetrie ekvivalentnej), v ktorej by však mal mať opačne orientovaný magnetický moment. Úplné stotožnenie sa tak dosiahne až potom, keď sa magnetický moment premiestneného atómu preklopí. Z matematického hľadiska sa preklopenie dá symbolicky vyjadriť číslom -1, ktoré sa chápe ako operátor preklopenia magnetického momentu (operátor inverzie spinu, inverzie farby, antisymetrie), ktorý sa pridá k operátoru reprezentujúcemu príslušnú priestorovú operáciu (rotáciu, zrkadlenie alebo transláciu). Inou operáciou symetrie sa však atóm môže dostať do polohy, v ktorej sa vyžaduje rovnaká orientácia magnetického momentu; zachovanie jeho smeru sa dá vyjadriť aplikáciou operátora reprezentovaného číslom +1. Dvojica čísiel (operátorov) -1, +1, z hľadiska binárnej operácie násobenia tvorí grupu, v tomto prípade nazývanú

grupa inverzie spinu a označovanú symbolom $R = \{1, -1\}$, resp. podľa Šubnikova $R = \{1, 1'\}$. Čiarka (apostrof) nad symbolom predstavuje kombináciu príslušnej priestorovej operácie s preklopením magnetického momentu, resp. všeobecnejšie so zmenou hodnoty parametra antisymetrie. Napríklad otočenie o 90° okolo štvornásobnej osi symetrie spojené s preklopením magnetického momentu Šubnikov označil symbolom 4'. V štruktúrach, v ktorých atómy majú dvojako orientované magnetické momenty, sa len niektoré operácie symetrie kombinujú s preklopením magnetického momentu, preto tvoria len časť príslušnej množiny operácií symetrie.

Medzi Šubnikovove grupy, často nazývané aj magnetické grupy, sa zaraďujú tri druhy grúp. Prvým druhom sú tzv. bezfarebné magnetické grupy M_o, totožné s priestorovými, bodovými či translačnými grupami G, neobsahujúce kombinácie priestorových transformácií s preklopením magnetického momentu, takže: $M_o \equiv G$; bezfarebných priestorových grúp je teda 230, bezfarebných bodových grúp 32 a bezfarebných translačných grúp 14.

Rovnaké počty sa týkajú aj druhého druhu – paramagnetických grúp P nazývaných aj sivé grupy, ktorých prvkami sú jednak operácie priestorovej grupy (resp. bodovej, alebo translačnej), ale aj všetky operácie tejto grupy kombinované s preklopením magnetického momentu, čo sa vyjadruje zápisom: $M_p \equiv G + G1'$. To v podstate znamená, že pravdepodobnosť výskytu jednej či druhej orientácie magnetického momentu v danom mieste základnej bunky kryštálu je rovnaká.

V treťom druhu, v netriviálnej magnetickej grupe *M*, t. j. v čierno-bielej grupe, sa vyskytujú dve rovnako početné množiny operácií symetrie – priestorové operácie kombinované s preklopením magnetického momentu a priestorové operácie bez tohto preklopenia; tieto dve množiny priestorových operácií sú disjunktné – operácie druhej množiny sa nenachádzajú v prvej množine, a naopak. Takýchto priestorových grúp je 1191.

Súčet počtu bezfarebných, sivých a čierno-bielych priestorových grúp poskytne číslo

$$230 + 230 + 1191 = 1651,$$

čo je celkový počet tzv. Šubnikovových priestorových grúp.

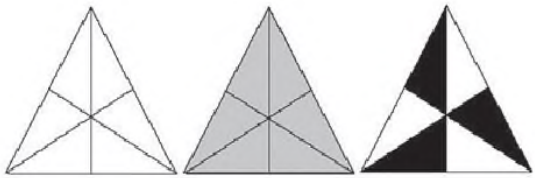
Čierno-biele grupy *M* sa vytvárajú z grupy *G* priestorových transformácií na základe jej podgrupy *H* s indexom 2 (*H* má polovicu prvkov grupy *G*). Prvkami podgrupy *H* sú priestorové transformácie (rotácie, zrkadlenia, translácie) bez kombinácie s preklopením magnetického momentu, pričom s preklopením sa kombinujú všetky ostatné prvky grupy *G*, t. j. prvky vedľajšej triedy *G* - *H* sa zapisujú v symbolickom tvare (*G* - *H*)1'. Zápis čierno-bielej grupy *M* má tak tvar:

$$M = H + (G - H)\ 1'.$$

Takáto konštrukcia čierno-bielych grúp sa priamo uplatňuje pri bodových aj translačných grupách, ale pri priestorových, ako je uvedené nižšie, existujú dva typy čierno-bielych grúp. Pri bodových grupách existuje 32 bezfarebných, 32 sivých a 58 čierno-bielych, spolu 122 Šubnikovových grúp.

Treba poznamenať, že nie všetky čierno-biele grupy sú vhodné na opis štruktúr s usporiadanými magnetickými momentmi (feromagnetiká, antiferomagnetiká a ferimagnetiká), lebo v niektorých prípadoch dochádza k nezhode čiarkovanej operácie s niektorou nečiarkovanou. Z 58 čierno-bielych bodových grúp je v tomto zmysle realizovateľných len 27.

Na ilustráciu troch druhov Šubnikovových bodových grúp poslúži nasledujúci obrázok, na ktorom sú znázornené tri rovinné objekty. Ich symetrie sa opisujú bezfarebnou, sivou, resp. čierno-bielou bodovou grupou.



Bezfarebná bodová grupa G prvého objektu obsahuje predovšetkým otočenia o 0°, 120° a 240° (symboly e, 3, 3^2) súvisiace s trojnásobnou osou symetrie kolmou na rovinu trojuholníka a prechádzajúcu jeho ťažiskom, a ďalej aj tri zrkadlenia m_{60}, m_{120} a m_{180}, v troch rovinách kolmých na rovinu trojuholníka, ktoré navzájom zvierajú uhly 120°. Pri každej z týchto transformácií sa objekt stotožní sám so sebou. Bezfarebná bodová grupa symetrie G tak obsahuje tieto prvky:

$$G \equiv \left\{ e,\ 3,\ 3^2,\ m_{60},\ m_{120},\ m_{180} \right\}$$

Tretí z objektov na obrázku sa popri identickej operácii stotožní sám so sebou aj po otočeniach o 120° a 240° okolo trojnásobnej osi, pričom táto množina operácií symetrie s označeniami *e*, 3, 3^2 tvorí podgrupu s indexom 2 grupy *G*. Po zrkadleniach sa však objekt dostane do zhodnej polohy až po vzájomnej zámene čiernej a bielej farby. Preto zrkadlenia treba skombinovať s inverziou farby, reprezentovanou apostrofom. Čierno-biela bodová grupa *M* má potom tieto prvky:

$$M \equiv \left\{ e,\ 3,\ 3^2,\ m'_{60},\ m'_{120},\ m'_{180} \right\}$$

Pre prostredný objekt – z hľadiska operácií symetrie – platí to isté, čo pre prvý objekt, pričom z pohľadu usporiadania magnetických momentov atómov ide o obraz symetrie paramagnetickej látky. Podľa toho, čo bolo uvedené vyššie, Šubnikovova grupa opisujúca symetriu tohto objektu obsahuje všetky prvky bezfarebnej grupy a navyše všetky tieto prvky spojené s inverziou farby (magnetického momentu):

$$M \equiv \left\{ e,\ 3,\ 3^2,\ m_{60},\ m_{120},\ m_{180},\ e',\ 3',\ \left(3^2\right)',\ m'_{60},\ m'_{120},\ m'_{180} \right\}$$

Symetria prvého z troch objektov by z tohto hľadiska predstavovala symetriu látky obsahujúcej atómy bez magnetického momentu a symetria tretieho – symetriu antiferomagnetickej látky.

Ako príklad konštrukcie čierno-bielych bodových grúp v trojrozmernom priestore možno uviesť grupy vytvorené z bodovej grupy označenej v medzinárodných tabuľkách symbolom 4/*m*, ktorá má osem prvkov:

identitu označenú symbolom 1, *inverziu* (symbol $\overline{1}$),
rotácie okolo štvornásobnej osi o 90°, 180° a 270° (symboly 4, 4^2, resp. 4^3),
a tieto *rotácie kombinované s inverziou* (symboly $\overline{4}$, $\overline{4}^2$, $\overline{4}^3$).

Pritom platia ekvivalencie $4^2 \equiv 2$, t. j. dvojnásobné otočenie o 90° okolo štvornásobnej osi je rovnocenné s jedným otočením o 180° okolo dvojnásobnej osi, a $\overline{4}^2 \equiv \overline{2} \equiv m$, t. j. otočenie o 180° s nasledujúcou inverziou je rovnocenné so zrkadlením m v rovine kolmej na rotačnú os. Zápis bodovej grupy 4/m pomocou symbolov jednotlivých operácií symetrie:

$$G_{4/} \equiv \left\{1,\ 4,\ 4^2,\ 4^3,\ \overline{1},\ \overline{4},\ \overline{4}^2,\ \overline{4}^3\right\} \equiv \left\{1,\ 4,\ 2,\ 4^3,\ \overline{1},\ \overline{4},\ m,\ \overline{4}^3\right\}$$

Táto grupa má 3 podgrupy s indexom 2:

$$H_1 = 4 \equiv \left\{1,\ 4,\ 2,\ 4^3\right\},\ H_2 = \overline{4} \equiv \left\{1,\ \overline{4},\ m,\ \overline{4}^3\right\},\ H_3 = 2/m \equiv \left\{1,\ 2,\ \overline{1},\ m,\right\}$$

Na ich základe sa dajú zostrojiť tieto tri čierno-biele grupy:

$$M_1 = 4/m' \equiv \left\{1,\ 4,\ 2,\ 4^3,\ \overline{1}',\ \overline{4}',\ m',\ \overline{4}^{3\prime}\right\}$$

$$M_2 = 4'/m' \equiv \left\{1,\ \overline{4},\ 2,\ \overline{4}^3,\ \overline{1}',\ m',\ 4',\ 4^{3\prime}\right\}$$

$$M_3 = 4'/m \equiv \left\{1,\ 2,\ \overline{1},\ m,\ 4',\ 4^{3\prime},\ \overline{4}',\ \overline{4}^{3\prime}\right\}$$

Samotná bodová grupa 4/m sa v rámci Šubnikovových grúp považuje za bezfarebnú magnetickú grupu M_o:

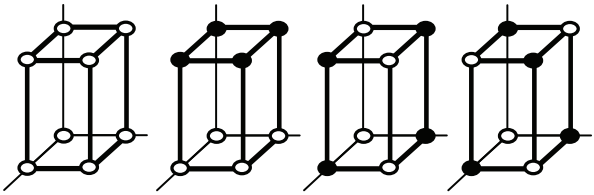
$$M_o \equiv 4/m \equiv \left\{1,\ 4,\ 2,\ 4^3,\ \overline{1},\ \overline{4},\ m,\ \overline{4}^3\right\}$$

pričom paramagnetická grupa M_p obsahuje popri prvkoch bezfarebnej grupy aj jej prvky kombinované s preklopením magnetického momentu:

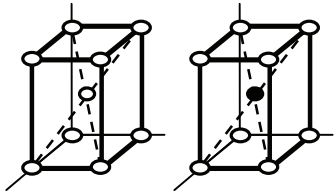
$$M_p \equiv \left\{1,\ 4,\ 2,\ 4^3,\ \bar{1},\ \bar{4},\ m,\ \bar{4}^3,\ 1',\ 4',\ 2',\ 4^{3\prime},\ \bar{1}',\ \bar{4}',\ m',\ \bar{4}^{3\prime}\right\}$$

Tu je vhodné opäť pripomenúť, že nie všetky tu uvedené černo-biele bodové grupy sú realizovateľné v magneticky usporiadaných štruktúrach, takou je napr. grupa M_3=4'/m.

Podobným spôsobom ako bodové čierno-biele grupy sa konštruujú aj translačné čierno-biele grupy. To znamená, že z translačnej grupy sa vyberie podgrupa s indexom 2, t. j. polovica zo všetkých možných translácií a druhá polovica translácií sa skombinuje s preklopením magnetického momentu (inverziou farby). Translačné grupy obsahujú nekonečný počet prvkov (translácií), príslušný postup sa však dá ilustrovať na jednej základnej bunke. Napríklad v primitívnej tetragonálnej mriežke je možné voliť polovicu mriežkových bodov s preklopeným magnetickým momentom tromi spôsobmi, ako je to naznačené na nasledujúcom obrázku, na ktorom je ako prvá zobrazená „bezfarebná" mriežka:



Čierne krúžky reprezentujú mriežkové body, ktorým sa prisudzujú opačne orientované magnetické momenty ako v bielych krúžkoch. V priestorovo centrovanej tetragonálnej mriežke je možný jediný spôsob výberu – keď sa translácia smerujúca do stredu bunky spojí s preklopením magnetického momentu:



V štruktúrach opísaných čierno-bielymi translačnými grupami sa striedajú polohy s opačne orientovanými magnetickými momentmi, a tak základná bunka, ak má rešpektovať aj magnetické usporiadanie, sa vo všeobecnosti musí zväčšiť.

Podobný postup ako pri bodových a translačných grupách sa využíva aj pri konštrukcii priestorových čierno-bielych grúp, ale v tomto prípade sa rozlišujú dva typy. Medzi 1191 čierno-bielymi priestorovými grupami je 674 takých, v ktorých translačná podgrupa *H* je rovnaká ako v grupe *G*, t. j. jej prvky nie sú kombinované s preklopením magnetického momentu. Preto je magnetická základná bunka rovnaká ako kryštalografická. Tieto čierno-biele priestorové grupy sa označujú ako grupy prvého druhu. Vo zvyšných 517 čierno-bielych priestorových grupách (grupy druhého druhu), translačná podgrupa obsahuje polovicu translácií kombinovaných s preklopením magnetického momentu (podľa Šubnikova ide o *antitranslácie*); magnetická základná bunka je potom väčšia než kryštalografická.

Konštrukcia dvojfarebných, t. j. čierno-bielych grúp (bodových, translačných aj priestorových), vychádza z rozkladu bezfarebnej grupy na podgrupu s indexom 2 a príslušnú vedľajšiu triedu; parameter antisymetrie *s* vtedy

nadobúda len dve hodnoty. Všetky prvky vedľajšej triedy sa pritom kombinujú s operáciou antisymetrie, t. j. s druhou hodnotou parametra *s*. Pri konštrukcii viacfarebných grúp, keď parameter *s* môže nadobúdať *n* hodnôt (*n* – „farieb"), sa využíva rozklad bezfarebnej grupy na invariantnú podgrupu s indexom *n* a príslušných *n* – 1 vedľajších tried. Prvky vedľajších tried sa potom postupne kombinujú s operátormi reprezentujúcimi jednotlivé hodnoty parametra *s*. Tak vzniká oveľa početnejšia množina typov symetrie, ktorá však nemá také praktické uplatnenie ako množina čierno-bielych grúp.

KRYŠTÁLY S INÝM TYPOM SYMETRIE

Kryštálom sa bežne rozumie tuhá látka, v ktorej rozmiestnenie základných stavebných častíc sa vyznačuje trojrozmernou periodicitou.[1] Táto periodicita podmieňuje existenciu symetrie jednak štruktúry kryštálov, jednak ich vonkajšieho tvaru. V reálnych kryštáloch, či už prírodných alebo syntetických, nejestvuje dokonalá trojrozmerná periodicita polôh atómov, narúšaná je jednak kmitaním atómov, jednak rôznymi typmi bodových, čiarových alebo plošných porúch. Tým sa môže narušiť aj symetria kryštálu. Ak sa napriek tomu rozmiestnenie atómov môže považovať za periodické, alebo ak existuje aspoň korelácia medzi polohami atómov na diaľku, tak takýto kryštál sa označuje ako usporiadaný; v opačnom prípade ide o neusporiadaný kryštál. Medzi neusporiadané kryštály sa zaraďujú najmä tuhé roztoky, pre ktoré je typické neperiodické obsadzovanie určitých atómových polôh dvoma alebo viacerými druhmi atómov. Medzi kryštály s čiastočne narušenou, resp. neúplnou symetriou sa zaraďujú OD kryštály, druhou skupinou sú aperiodické kryštály, ku ktorým patria tzv. nesúmerateľné modulované štruktúry, nesúmerateľné kompozitné kryštály a kvázikryštály.

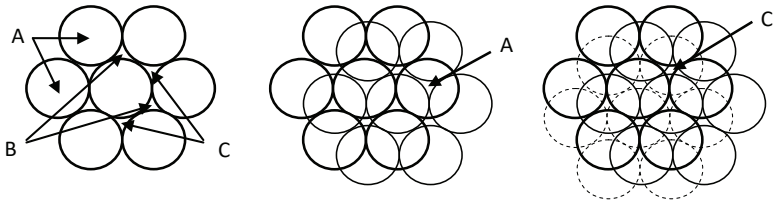
---

[1] Podľa definície Medzinárodnej únie kryštalografov z roku 1992 sa pod kryštálom rozumie tuhá látka, vyznačujúca sa difrakčným diagramom s ostrými difrakčnými stopami.

OD ŠTRUKTÚRY

Osobitým typom kryštálov s narušením prísne trojrozmernej periodicity sú OD kryštály, ktorých štruktúra sa označuje ako OD štruktúra (Order – Disorder). Tento typ štruktúry sa môže chápať ako poskladaný z platní (vrstiev) s vlastnou symetriou, pričom nejde o vrstevnaté štruktúry v chemickom slova zmysle. Symetria vrstiev sa uplatňuje len v ich rámci a je opísaná dvojrozmernými grupami symetrie. Z hľadiska celkovej štruktúry kryštálu ide o parciálne operácie symetrie, platné len v časti celého priestoru kryštálu. Existencia lokálnej symetrie, ktorá nie je súčasťou symetrie celého kryštálu, vytvára predpoklady na nejednoznačnosť v ukladaní vrstiev. Od postupného ukladania vrstiev závisí, či výsledná štruktúra bude usporiadaná (ordered), alebo neusporiadaná (disordered). Možná variabilita v ukladaní vrstiev vedie k vzniku tzv. **polytypov**; patria medzi ne napr. kryštály SiC alebo sľudy.

Ako makroskopický príklad polytypov môže poslúžiť ukladanie rovnako veľkých guliek. Ak majú byť poukladané čo najtesnejšie, tak v rovine vznikne vrstva so šesťuholníkovým (hexagonálnym) usporiadaním (na nasledujúcom obrázku krúžky nakreslené plnou hrubou čiarou). Polohy týchto



guliek označíme ako polohy „A". Keď sa na prvú vrstvu guliek uloží druhá takáto vrstva tak, aby usporiadanie bolo čo najtesnejšie (krúžky nakreslené plnou tenkou čiarou), guľky druhej vrstvy zapadnú do jamiek medzi guľkami prvej vrstvy, a to buď do polôh označených písmenom B, alebo do polôh označených písmenom C. Predpokladajme, že zaujali polohy typu B, ako je to znázornené na obrázku. Guľky tretej vrstvy (krúžky nakreslené prerušovanou čiarou) sadnú do jamôk v druhej vrstve, pričom opäť môžu zaujať polohy dvojakého druhu – také, ktoré sa nachádzajú nad guľkami prvej vrstvy – polohy „typu A", alebo polohy „typu C", čo sú polohy nad ďalšími jamkami prvej vrstvy. Ak sa takéto ukladanie pravidelne opakuje, tak v prvom prípade (ukladanie vrstiev sa označuje ako ABABAB...) vzniká hexagonálna štruktúra, v druhom prípade (označuje sa ako ABCABCABC...) vznikne kubická štruktúra. Ukladanie sa však môže uskutočňovať aj komplikovanejšími spôsobmi, čo je podstatou vzniku polytypov. Ak sa aj zložitejšie ukladanie periodicky opakuje, vzniká usporiadaná štruktúra. Treba poznamenať, že takéto štruktúry (polytypy) sa vyskytujú nielen v hexagonálnych štruktúrach. Je pozoruhodné, že najtesnejším ukladaním gúľ v rovine a priestore sa už na začiatku 17. storočia zaoberal Johann Kepler, autor zákonov o pohybe planét [4].

Disjunktné (neprekrývajúce sa) časti OD štruktúry vyznačujúce sa dvojrozmernou periodicitou sa nazývajú OD vrstvy. Nemusia sa zhodovať s vrstvami vybranými na základe chemickej identity, či štiepateľnosti. Cieľom výberu OD vrstiev nie je vysvetliť polytypizmus, ale

opísať ho na základe symetrie. V OD štruktúrach existujú operácie symetrie uplatňujúce sa v celom objeme kryštálu, ale aj operácie uplatňujúce sa len v rámci vrstiev, tzv. lokálne operácie symetrie, ktorých množina tvorí rovinnú (dvojrozmernú) grupu. Množina operácií symetrie platná v celom objeme kryštálu tvorí jeho priestorovú grupu, ale množina, ktorá vznikne pridaním lokálnych operácií už zvyčajne nespĺňa všetky kritériá na existenciu grupy, vzniká voľnejšie definovaná matematická štruktúra – tzv. grupoid.

V teórii OD štruktúr má významnú úlohu podmienka susedstva (vicinity condition), ktorou sa posudzuje geometrická ekvivalencia vrstiev a tým možnosť bezprostredného ukladania sa na seba. Podmienku susedstva spĺňajú napríklad geometricky ekvivalentné vrstvy, alebo vrstvy, ktorých translačné grupy sú identické, resp. majú spoločnú aspoň podgrupu. Ak je uloženie vrstvy (poloha aj orientácia) jednoznačné, určené susednými vrstvami a spĺňa podmienku susedstva, výsledná štruktúra je usporiadaná. Ak však existuje viac možností uloženia vyhovujúcich podmienke susedstva, potom výsledná štruktúra patrí medzi OD štruktúry. Preto štruktúry vyhovujúce podmienkam susedstva sú buď usporiadané, alebo sú OD štruktúrami. Všetky OD štruktúry patria medzi polytypy, ale nemusí to platiť obrátene.

Všetky OD štruktúry, hoci aj rôzneho chemického zloženia, ak sú vytvorené na základe rovnakého typu symetrie, patria do tzv. rodiny OD grupoidov. Tento pojem má analogický význam ako pojem priestorovej grupy: tak

ako existuje konečný počet priestorových grúp na opis v podstate nekonečného množstva variácií štruktúr, tak existuje aj konečný počet rodín OD grupoidov slúžiaci na opis nekonečného množstva možných variácií OD štruktúr. Ak prejdeme od abstraktnej ku konkrétnej úrovni, OD štruktúry konkrétnej látky vytvorené na základe rovnakého typu symetrie – líšiace sa len spôsobom ukladania vrstiev – patria do jednej rodiny: členmi rodiny sú konkrétne reálne štruktúry.

Teóriu OD štruktúr vypracovala v päťdesiatych rokoch minulého storočia nemecká kryštalografka K. Dornberger-Schiff [22], zo slovenských kryštalografov sa na dobudovaní teórie podieľal S. Ďurovič [23], ktorý s ňou spolupracoval. Jeho podiel bol akceptovaný Medzinárodnou úniou kryštalografov tým, že bol poverený napísať časť príslušnej kapitoly do Medzinárodných kryštalografických tabuliek [24].

Termíny order – disorder sa používajú aj mimo kryštalografie, v podobnom, ale predsa odlišnom význame. Vo fyzike predstavuje prítomnosť, resp. absenciu istého druhu symetrie, alebo korelácie v sústave mnohých častíc. Z pohľadu fyziky kondenzovaných látok sa sústavy mnohých častíc považujú za usporiadané v blízkosti absolútne nulovej teploty, ich zohrievaním dochádza k fázovému prechodu do menej usporiadaného stavu. Príkladom na takýto fázový prechod je topenie ľadu – strata kryštalického usporiadania, alebo demagnetizácia železa ohriatím nad Curieho teplotu – strata magnetického usporiadania. Pri posudzovaní

usporiadanosti môže ísť nielen o polohy atómov či ich skupín, ale zovšeobecnene aj o priestorové usporiadanie iných parametrov atómov, napríklad ich magnetických momentov. Usporiadanosť sa môže posudzovať aj z hľadiska korelácie medzi lokalitami rôzne vzdialenými medzi sebou – vtedy sa rozlišuje usporiadanosť nablízko a usporiadanosť na diaľku.

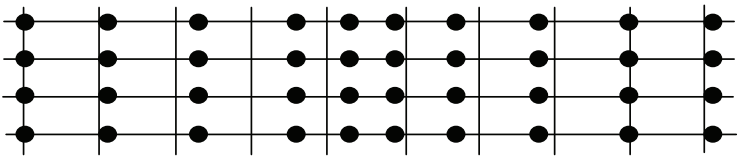
APERIODICKÉ KRYŠTÁLY

Podľa definície Medzinárodnej únie kryštalografov z roku 1992 ide o kryštály, ktoré sa z hľadiska difrakcie rtg žiarenia javia ako kryštalické, lebo ich difrakčný obraz obsahuje ostré difrakcie, ale v ktorých absentuje trojrozmerná periodicita usporiadania atómov. Medzi takéto kryštály sa zaraďujú:

- nesúmeraťľné modulované štruktúry,
- nesúmeraťľné kompozitné kryštály a
- kvázikryštály.

Modulované štruktúry sa delia na súmeraťľné a nesúmeraťľné, pričom ich spoločným znakom je dodatočná periodicita polôh atómov, superponovaná na základnú periodicitu určenú mriežkovými parametrami. Superponujúcej periodicite – v porovnaní so vzdialenosťami určenými mriežkovými parametrami d – zodpovedá mnohonásobne väčšia vzdialenosť opakovania λ . Ide o podobný jav ako pri rádiových vlnách, pri ktorých sa na základnú (nosnú) frekvenciu elektromagnetickej vlny superponuje podstatne

nižšia frekvencia prenášaného signálu t. j. oveľa dlhšia vlnová dĺžka. Ak sa pomer d/λ nedá vyjadriť pomerom celých čísiel, štruktúra sa označuje ako nesúmerateľná a ide o aperiodickú štruktúru. V opačnom prípade sa štruktúra označuje ako súmerateľná a medzi aperiodické štruktúry sa nezaraďuje. Nesúmerateľné môžu byť aj štruktúry, ktorých symetria sa posudzuje podľa usporiadania magnetických momentov atómov.

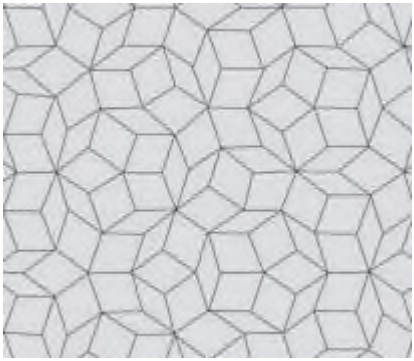


Na obrázku je znázornená štruktúra, v ktorej sa uplatňuje modulácia polôh atómov v horizontálnom smere, vo vertikálnom smere sa zachováva periodicita určená príslušným mriežkovým parametrom. Počet atómov pripadajúci na jednotku dĺžky v horizontálnom smere nie je stály, ale periodicky sa mení. Takáto modulácia sa označuje ako polohová, modulované môže byť aj obsadzovanie polôh rôznymi druhmi atómov – vtedy ide o okupačnú moduláciu.

Nesúmerateľný kompozitný kryštál sa skladá z dvoch alebo viacerých podsystémov s modulovanými štruktúrami, ktorých základné štruktúry sú navzájom nesúmerateľné. Kryštály tohto druhu ako prvý opísal kryštalograf slovenského pôvodu Emil Makovický [26]. Príkladom takýchto kryštálov sú rôzne zrastové kryštály alebo adsorbované monovrstvy.

Kvázikryštály predstavujú druh kryštalických látok, ktorých štruktúra je do istej miery usporiadaná, nie je však periodická, chýba v nej translačná symetria. Kópia štruktúry sa nestotožní so svojim originálom žiadnym svojim posunutím – je aperiodická. Od periodických štruktúr kryštálov sa odlišuje aj tým, že zatiaľ čo v kryštáloch môžu existovať len dvoj-, troj-, štvor- a šesťnásobné osi symetrie, tak ostré difrakčné záznamy kvázikryštálov poukazujú na prítomnosť aj „zakázaných" symetrií, charakterizovaných napríklad päťnásobnými či desaťnásobnými osami symetrie.

Kvázikryštály boli objavené v roku 1982 D. Schechtmanom [25], za čo v roku 2011 dostal Nobelovu cenu za chémiu. Na Slovensku sa symetriou kvázikryštálov zaoberali M. Mihalkovič a P. Mrafko, ktorí v 90. rokoch publikovali niekoľko článkov o modelovaní ich štruktúry (napr. [31]).



A p e r i o d i c k é pokrývanie plochy bolo objavené matematikmi už v 60. rokoch XX. storočia a na opis štruktúry kvázikryštálov bolo použité zhruba o 20 rokov neskôr. Môže sa skladať z niekoľkých tvarových jednotiek, pričom poukladané jednotky vypĺňajú priestor dokonale, bez medzier, bez prekrytí. Príkladom takéhoto pokrytia s najmenším počtom tvarových jednotiek je Penroseovo dláždenie (Penrose tiling [32], [33]), ktoré sa vytvára

ukladaním dlaždíc iba dvoch typov kosoštvorcového tvaru, s rovnako dlhými stranami, ale odlišnými uhlami (na obrázku). Penroseovo dláždenie sa vyznačuje päťnásobnými osami symetrie, aj zrkadleniami.

Z matematického hľadiska sa obraz trojrozmernej aperiodickej štruktúry dá získať pomocou projekcie periodickej hypermriežky, definovanej vo viacrozmernom priestore, do trojrozmerného priestoru.

SLOVNÍK

bodová grupa – množina bodových operácií symetrie – rotácií, zrkadlení a inverzie, ktorá spĺňa podmienky existencie grupy, opisujúca symetriu jedného z 32 kryštalografických oddelení

bodové operácie symetrie – operácie symetrie, pri ktorých sa poloha aspoň jedného bodu transformovaného objektu nezmení; ide o inverziu, rotácie a zrkadlenia

cyklická grupa – grupa, ktorá vznikne postupnou (viacnásobnou) aplikáciou („násobením") jediného, tzv. generujúceho prvku – jeho „mocninami"; po *n* – aplikáciách generujúceho prvku sa objekt dostane do východiskovej polohy, takže *n*-tá „mocnina" generujúceho prvku sa zhoduje s neutrálnym prvkom grupy; cyklickou grupou je napríklad množina operácií symetrie štvorca, tvorená postupnými rotáciami o 90° okolo osi kolmej na jeho rovinu prechádzajúcou stredom štvorca; po štyroch otočeniach sa štvorec dostane do východiskovej polohy, teda do polohy ako po „násobení" neutrálnym prvkom, t. j. otočením o 0°

determinant matice – číselná hodnota priradená matici, ktorá sa pri maticiach s tromi riadkami a tromi stĺpcami získa ako súčet šiestich súčinov trojíc jej prvkov, vybraných predpísaným spôsobom; determinanty matíc predstavujúcich vlastné operácie symetrie majú hodnotu +1, pri nevlastných operáciách hodnotu –1

faktorová grupa – grupa *F*, ktorá sa vytvorí z grupy *G* tak, že jej neutrálnym prvkom je invariantná podgrupa *H* grupy *G* (tzv. normálny deliteľ grupy *G*) a ostatnými prvkami sú vedľajšie triedy grupy *G* vzhľadom na podgrupu *H*; prvkami faktorovej grupy sú disjunktné množiny prvkov grupy *G* ako celky

generujúce prvky grupy – niekoľko prvkov grupy, ktorých viacnásobným opakovaním a vzájomnou kombináciou vzniknú všetky ostatné prvky grupy; na vytvorenie (generáciu) najväčšej bodovej grupy kryštálov (obsahuje 48 prvkov) postačujú tri generujúce prvky; ak na vytvorenie celej grupy postačuje jeden generujúci prvok, grupa je cyklická

grupa (definícia) – grupa *G* je množina prvkov, v ktorej je definovaná binárna operácia, t. j. operácia medzi dvoma jej prvkami, ktorou vo všeobecnosti vzniká ďalší prvok grupy; operácia pritom musí byť asociatívna, v množine musí existovať neutrálny prvok, a ku každému prvku množiny musí existovať inverzný prvok; pre operáciu medzi dvoma prvkami grupy sa používa názov „násobenie prvkov"; „násobením" s neutrálnym prvkom sa prvky grupy nemenia; výsledkom „násobenia" prvku s inverzným prvkom je neutrálny prvok; príkladom grupy je množina celých čísiel vzhľadom na operáciu súčtu; súčet čísiel je asociatívny, neutrálnym prvkom je nula a každé záporné číslo je inverzným prvkom kladného čísla s rovnakou absolútnou hodnotou

grupa operácií symetrie – množina operácií symetrie spĺňajúca podmienky existencie grupy; prvkami tejto grupy môžu byť rotácie, zrkadlenia, inverzia, translácie a ich kombinácie; binárnou operáciou v tejto grupe je postupné vykonanie dvoch operácií symetrie za sebou, výsledkom je ďalšia operácia symetrie

grupoid – útvar definovaný voľnejšie než grupa, množina prvkov, medzi ktorými je definovaná len binárna operácia (operácia medzi dvomi prvkami), pričom iné podmienky sa na množinu prvkov nekladú; v súvislosti s kryštálmi ide o prvky predstavujúce operácie symetrie

holoédrická grupa – bodová grupa, ktorá v príslušnej kryštalografickej sústave vystihuje symetriu mriežky; zapĺňaním mriežky atómami sa bodová symetria môže len zmenšiť, tú potom vystihujú podgrupy holoédrickej grupy; bodová symetria primitívnej a centrovanej mriežky, pokiaľ patria do jednej kryštalografickej sústavy, je rovnaká – opísaná holoédrickou grupou

invariantná podgrupa – podgrupa, ktorej ľavé vedľajšie triedy sa zhodujú s pravými vedľajšími triedami; pre invariantnú podgrupu sa používa aj pomenovanie normálny deliteľ grupy

inverzia – bodová operácia symetrie, pri ktorej sa každý bod objektu s polohovým vektorom ***r*** transformuje do bodu s polohovým vektorom –*r*; táto definícia platí, keď stred

symetrie leží v začiatku súradnicovej sústavy; pre inverziu sa používa aj termín zrkadlenie v strede symetrie

inverzný prvok grupy – prvok grupy, ktorého „súčin" s prvkom grupy vzhľadom na ktorý je inverzný, sa rovná neutrálnemu prvku; v grupách existujú dvojice vzájomne inverzných prvkov, napr. rotácie o 90° a 270°, lebo ich postupná aplikácia sa zhoduje s rotáciou o 0°; niektoré prvky grupy sú sami sebe inverzné, napr. rotácia o 180°

izomorfné grupy – také grupy, medzi prvkami ktorých existuje prosté, t. j. vzájomne jednoznačné zobrazenie (priradenie); preto majú rovnaký počet prvkov; s bodovou grupou operácií symetrie je napríklad izomorfná taká grupa matíc, keď každému prvku bodovej grupy je priradená konkrétna matica, reprezentujúca príslušnú operáciu symetrie; vzájomné násobenie dvoch matíc je potom v súlade s „násobením" prvkov bodovej grupy; súčinom dvoch takýchto matíc vznikne matica reprezentujúca výslednú operáciu symetrie

matica transformácie, transformačná matica – matematický nástroj umožňujúci vypočítať polohové súradnice bodu po transformácii (rotácii, zrkadlení), keď sú známe súradnice východiskovej polohy; v trojrozmernom priestore je to tabuľka (schéma) deviatich členov (prvkov, čísiel) usporiadaných do troch riadkov a troch stĺpcov súvisiacich s tromi priestorovými súradnicami; číselnými hodnotami členov a ich rozmiestnením v matici sa dá vyjadriť, či pri

danej transformácii ide o inverziu, zrkadlenie alebo rotáciu; dá sa vyjadriť poloha zrkadlovej roviny či rotačnej osi a v prípade rotačnej osi aj uhol otočenia

kryštalografické oddelenie – jeden z 32 typov vonkajšej symetrie kryštálov charakterizovaný množinou rotačných či inverzných osí a zrkadlových rovín; z matematického hľadiska je opísaný jednou z 32 bodových grúp symetrie

kryštálová mriežka, mriežka – množina periodicky rozmiestnených bodov v priestore; v trojrozmernom priestore sa tri základné smery rozloženia bodov, ako aj vzdialenosti medzi susednými bodmi v týchto smeroch, reprezentujú trojicou základných vektorov, ich smermi a dĺžkou; polohový vektor každého bodu mriežky sa dá vyjadriť ako celočíselná lineárna kombinácia trojice základných vektorov; mriežka v reálnom priestore sa nazýva priama mriežka; vo fyzike sa pod kryštálovou mriežkou zvyčajne rozumie mriežka aj s náplňou atómov

mriežková translácia – translácia, ktorá mriežku posunie do zhodnej polohy; ide o translácie opísané vektorom, ktorý je celočíselnou lineárnou kombináciou základných vektorov mriežky

mriežkový postulát – predpoklad o prísnej trojrozmernej periodicite fyzikálnych vlastností a rozmiestnenia atómov v kryštáloch

nemriežková translácia – translácia, ktorá sa nedá vyjadriť ako celočíselná lineárna kombinácia základných vektorov mriežky; namiesto celých čísiel sa pri nej uplatňujú násobky jednej polovice, jednej tretiny, jednej štvrtiny alebo jednej šestiny dĺžky mriežkovej translácie, čo súvisí s násobnosťou rotačných osí symetrie

neutrálny prvok grupy – prvok, ktorého kombináciou („násobením") s inými prvkami grupy sa tieto nemenia; neutrálnym prvkom z hľadiska súčtu je číslo 0, z hľadiska násobenia číslo 1, z hľadiska rotačnej operácie symetrie otočenie o 0°, resp. o 360°

nevlastné operácie symetrie – zrkadlenie a inverzia, ako aj ich kombinácie s rotáciou; determinant transformačnej matice takýchto operácií sa rovná –1; tieto operácie sa s reálnym objektom nedajú uskutočniť, ale môžu existovať objekty, ktoré sú jeho zrkadlovým alebo inverzným obrazom

nevlastná rotácia $\longrightarrow$ nevlastné operácie symetrie

normálny deliteľ $\longrightarrow$ invariantná podgrupa

operácia symetrie – transformácia objektu, po ktorej pôvodný a transformovaný objekt sú geometricky aj fyzikálne ekvivalentné; sú to rotácia, zrkadlenie, inverzia, pri kryštálových štruktúrach aj mriežková translácia, ako aj ich kombinácie

os symetrie – jeden z prvkov symetrie – priamka, rotáciou okolo ktorej sa objekt môže dostať do polohy zhodnej s východiskovou polohou; pri kryštáloch ide len o dvojnásobné, trojnásobné, štvornásobné a šesťnásobné osi symetrie, iné násobnosti sa v súvislosti s kryštálmi označujú ako zakázané

podgrupa – akákoľvek podmnožina grupy, ktorej prvky spĺňajú podmienky existencie grupy

priama mriežka – mriežka v reálnom priestore (→ kryštálová mriežka)

priestorová grupa – grupa operácií symetrie, ktorej prvkami sú kombinácie prvkov bodovej grupy a translačnej grupy; bodová grupa a translačná grupa sú jej podgrupami, translačná grupa je jej invariantnou podgrupou

prvok symetrie – množina bodov (bod, priamka, alebo rovina), podľa ktorej sa vykonávajú operácie symetrie; prvkami symetrie sú stredy symetrie, rotačné osi, skrutkové osi, zrkadlové roviny a sklzné roviny

reciproká mriežka – mriežka v → reciprokom priestore, ktorá je transformovaným obrazom priamej mriežky do reciprokého priestoru; rozloženie bodov v reciprokej mriežke je tiež periodické a dá sa vyjadriť lineárnou kombináciou základných vektorov reciprokej mriežky; medzi základnými vektormi reciprokej mriežky a základnými vektormi priamej mriežky existujú jednoznačné vzťahy

reciproké vektory – vektory v reciprokom priestore; sú dôležité, keď sa nepoužíva karteziánska súradnicová sústava, ale sústava založená na základných vektoroch vystihujúcich smery a vzdialenosti zodpovedajúce štruktúre kryštálu; vyjadrujú sa ako lineárna kombinácia trojice základných vektorov reciprokej mriežky

reciproký priestor – virtuálny priestor, matematická transformácia priameho priestoru, v ktorom sa vzdialenosti merajú v prevrátených jednotkách dĺžky; využíva sa napr. pri určovaní štruktúry kryštálov metódami difrakcie röntgenových lúčov; poloha bodov v tomto priestore sa určuje pomocou reciprokých vektorov

rotácia, otočenie – bodová operácia symetrie, ktorou sa útvar dostane do zhodnej polohy otočením okolo osi symetrie o určitý uhol; pri kryštáloch ide len o uhly 60°, 90° a ich celočíselné násobky

rotačná os $\longrightarrow$ os symetrie

skalárny súčin vektora s tenzorom – matematická operácia reprezentujúca transformáciu polohy bodu vyznačeného v priestore koncovým bodom vektora; výsledok transformácie závisí aj od toho, či sa tenzor násobí vektorom sprava, alebo zľava; tenzor môže reprezentovať inverziu, rotáciu alebo zrkadlenie

sklzná rovina – jeden z prvkov symetrie – rovina, pri ktorej sa stotožnenie štruktúry kryštálu dosiahne zrkadlením v tejto rovine kombinovaným s nemriežkovou transláciou rovnobežnou s touto rovinou

skrutková os – jeden z prvkov symetrie – priamka, pri ktorej sa stotožnenie štruktúry kryštálu dosiahne kombináciou rotácie okolo tejto priamky s nemriežkovou transláciou pozdĺž tejto priamky

stĺpcová matica – zápis vektora maticou, ktorá má len jeden stĺpec a pri vektoroch v trojrozmernom priestore tri riadky

stred symetrie, stred súmernosti – jeden z prvkov symetrie – bod, vzhľadom na ktorý sa uskutočňuje inverzia

symetria, súmernosť – z hľadiska vonkajšieho tvaru kryštálov ich vlastnosť – rotáciou alebo zrkadlením stotožniť so sebou, t. j. prítomnosť invariantnosti tvaru kryštálov vzhľadom na operácie bodovej grupy; z hľadiska usporiadania atómov v kryštáloch ide o invariantnosť vzhľadom na operácie symetrie príslušnej priestorovej grupy

tenzor transformácie, transformačný tenzor – matematický nástroj odvodený od transformačnej matice, v ktorom pri každom prvku (číselnej hodnote) prevzatom z matice vystupuje aj dvojica vektorov vyjadrujúca príslušnosť k osiam súradnicovej sústavy

translácia, posunutie – transformácia, pri ktorej sa všetky body objektu posunú rovnako

translačná grupa – množina translačných operácií symetrie spĺňajúcich podmienky existencie grupy; v mriežkach ide o translácie, ktoré sú vo vektorovom vyjadrení celočíselnými lineárnymi kombináciami trojice základných vektorov mriežky

vedľajšia trieda grupy – množina prvkov grupy, ktorá vznikne „vynásobením" všetkých prvkov jej podgrupy takým prvkom, ktorý do podgrupy nepatrí; ak podgrupa obsahuje práve polovicu prvkov grupy, vedľajšia trieda je len jedna, inak je vedľajších tried viac; vzhľadom na skutočnosť, že operácie v grupe nemusia byť komutatívne – výsledok „súčinu" závisí od poradia operácií – preto sa rozlišujú ľavé a pravé vedľajšie triedy grupy, získané násobením prvkov podgrupy z ľavej, resp. z pravej strany

vlastná operácia symetrie, vlastná rotácia – operácia symetrie predstavujúca rotáciu okolo osi, pri ktorej nedochádza ku kombinácii so zrkadlením alebo inverziou; determinant jej transformačnej matice má hodnotu +1

základné vektory mriežky – trojica vektorov neležiacich v jednej rovine, ktorých celočíselnými lineárnymi kombináciami sa dá zostrojiť (opísať) celá priestorová mriežka; volia sa tak, aby boli čo najkratšie a aby ich usporiadanie bolo v súlade so symetriou mriežky

zrkadlenie – bodová operácia symetrie, pri ktorej sa body priestoru premiestnia na opačnú stranu roviny symetrie pozdĺž priamok kolmých na túto rovinu, pri zachovaní vzdialenosti od nej; determinant matice zrkadlenia má hodnotu –1

zrkadlová rovina, rovina symetrie – jeden z prvkov symetrie – rovina, vzhľadom na ktorú sa uskutočňuje zrkadlenie; je vždy rovnobežná s niektorou mriežkovou rovinou kryštálu

LITERATÚRA

1. J. Kepler: Seu de niue sexangula, Francofurti ad Moenum, Anno M. DC. XI.
2. J. Kepler: De figurarum regularium, v Harmonices Mundi, Lincii Austriae, Anno M. DC. XIX.
3. Strena Seu De Niue Sexanula, MATFYZPRESS, Praha 2014, preklad Petr Daniš.
4. N. Steno: De solido intra solidum naturaliter content, Dissertationis Prodromus, Florentiae, MDCLXIX.
5. R. J. Haüy: Essai d'une théorie sur la structure des crystaux, A Paris M.DCC.LXXXIV.
6. R. J. Haüy: Traité de minéralogie, A Paris, 1801 (5 zväzkov).
7. J. F. Ch. Hessel: Krystall in Gehlers Physikalische Wörterbuche, V. Band (1830). Krystallometrie oder Krystallonomie und Krystallographie, Engelmann, Leipzig 1897.
8. A. Bravais: Mémoire sur les systémes formés par des points distribués régulierment sur un plan au dans l'espace, Paris 1848, 1850, Leipzig 1897, New York 1969, 2005 Études cristallographiques, Paris 1851.
9. A. Gadolin: Вывод всех кристаллографических систем и их подразделений Записки Имп. русского минерал. общ., IV, 1869.
10. C. Jordan: Memoire sur les groupes de mouvements. Ann. di matematica, Ser. II. 1869, т. II, Milano.

11. L. Sohncke: Die unbegrenzten regelmässigen Punktsysteme als Grundlage einer Theorie der Krystallstruktur. 83 Seiten. 2 Tafeln, Karlsruhe 1876.
12. E. S. Fiodorov: Симметрия правильных систем фигур Зап. Мин. общ., 2-я серия, 1891, т. XXVIII, 1 – 146. Theorie der Kristallstructur. Einleitung. Regelmässige Punktsysteme. Zeitschr. f. Krist. u. Min., 1894, Bd. XXIV, 210 – 252.
13. A. Schoenflies: Ueber Gruppen von Transformationen des Raumes in sich, Math. Ann., Bd. 34, 1889, 172 – 203. ← odvodenie 227 grúp Krystallsysteme und Krystallstruktur, Teubner, Leipzig 1891.
14. A. Speiser: Die Theorie der Gruppen von Endlicher Ordnung, mit Anwendungen auf Algebraische Zahlen und Gleichungen sowie auf die Kristallographie, J. Springer, Berlin 1923, 1927.
15. G. Polya: Ueber die Analogie der Kristallsymmetrie in der Ebene, Z.f.Krist. 60 (1924), 278 – 82.
16. F. Seitz: A matrix-algebraic development of the crystallographic groups, Princeton University, 1934.
17. W. H. Zachariasen: Theory of X-ray Diffraction in Crystals. New York: John Wiley and Sons (1945).
18. A. V. Šubnikov: Simmetria i antisimmetria konečnych figur, Sov. Akad. Nauk (1951).
19. N. V. Belov, R. F. Tarchova: Color symmetry groups, Kristallografia 1 (1956), 619
20. A. V. Shubnikov – N. V. Belov: Colored symmetry, Pergamon Press, Oxford, 1964.

21. H. Heesch: Structure theory of plane symmetry groups, Z. Krist. 71 (1929), 95.
22. K. Dornberger-Schiff: On Order-Disorder Structures (OD-Structures). Acta Crystallographica 9 (1956): 593 – 601.
23. S. Ďurovič: Notion of „packets" in the theory of OD structure of M>1 kinds of layer. Examples: Kaolinites and MoS_2. Acta Crystallographica B30 (1974): 76 – 78
24. S. Ďurovič: Layer stacking in general polytypic structures. Sect. 9.2.2 in International Tables for Crystallography, Vol. C (Ed. ACJ Wilson, E Prince) Dordrecht / Boston / London: Kluwer Academic Publishers, 1999, 752 – 765.
25. D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias, W. J. Cahn: Phys. Rev. Lett. 53 (1984), 1951.
26. E. Makovicky, B. G. Hyde: Incommensurate, Two-Layer Structures with Complex Crystal Chemistry: Minerals and Related Synthetics Material Science Forum, Vols. 100 – 101 (1992) pp. 1 – 100.
27. Chemický náučný slovník 1, Fyzikálna chémia, Alfa 1983, str. 109.
28. I. Červeň, E. Dobročka, P. Fejdi, I. Vančová: Slovenská kryštalografická terminológia, Vydavateľstvo VEDA, Jazykovedný ústav SAV, Bratislava 2014.
29. I. I. Šafranovskij: „Kepler's crystallographic ideas and his tract The six-cornered snowflake", vo Vistas in Astronomy, Volume 18, 1975, Pages 861 – 876.
30. T. C. Hales: Dělové koule a včelí plásty, Pokroky matematiky, fyziky a astronomie 46 (2001), No 2, 101 – 118.

31. M. Mihalkovič, P. Mrafko: Quasicrystal structure modeling, Materials Science and Engineering A June 1997.
32. R. Penrose: The role of aesthetics in pure and applied mathematical research, Bulletin of the Institute of Mathematics and its Applications, 1974.
33. L. A. Bursill, Peng Ju Lin: Penrose tiling observed in a quasi-crystal, Nature 316 (04 July 1985), 50 – 51.

Rozsiahly zoznam prác týkajúcich sa symetrie kryštálov sa nachádza v knihe autorov C. J. Bradley – A. P. Cracknell: Mathematical theory of symmetry in solids, Clarendon Press, Oxford 1972
a fakticky úplný zoznam v tabuľkách International Tables for Crystallography, Vol A, 2005.

INTERNETOVÉ PRAMENE

archive.org, e-rara.ch, gallica.fr, iucr.org, ran.ru, Google books, Wikipedia

OBSAH

Predslov	5
Náčrt vývoja teórie symetrie kryštálov	9
J. Kepler	13
N. Steno	22
R. J. Haüy	28
J. F. Ch. Hessel	34
A. Bravais	45
A. Gadolin	56
L. Sohncke	63
A. Schoenflies	71
E. S. Fiodorov	83
F. Seitz	99
W. H. Zachariasen	115
Čierno-biele a farebné grupy	134
Kryštály s iným typom symetrie	144
Slovník	153
Literatúra	164

ISBN 978-80-227-5496-5

9 788022 754965 >