196. Die geometrischen Grundlagen der Auswahlregeln der Eigenschwingungen und Termaufspaltungen in Molekel- und Krystallverbindungen.

3. Mitteilung[1]).

Die Bestimmung der den Schwingungen zukommenden Freiheitsgrade

von Paul Niggli.

(11. VI. 49.)

In der 1. und 2. Mitteilung wurde zur Erläuterung der Auswahlregeln der Molekelspektroskopie ein neuer Weg eingeschlagen. Zu einer Teilchenanordnung bestimmter Symmetrie der Ruhelage wurden die ein Schwingungssystem bildenden, einander isomorphen Klassen abgeleitet. Sie entsprechen den zur Ruhelage gehörigen, verschiedenen Schwingungstypen oder Rassen und lassen sich durch sogenannte Charaktere darstellen. Die Symmetrie eines Schwingungssystemes wurde mit den in der Krystallographie üblichen Symmetriesymbolen der Ruhelagesymmetrie, z. B. D_{4h}, O usw., bezeichnet, die einzelnen Klassen, wie in der Molekelspektroskopie gebräuchlich, mit A..., B..., E... usw. So besteht beispielsweise das Schwingungssystem O_h aus den 10 Klassen $O_h(A_{1g})$, $O_h(A_{1u})$, $O_h(A_{2g})$, $O_h(A_{2u})$, $O_h(E_g)$, $O_h(E_u)$, $O_h(F_{1g})$, $O_h(F_{1u})$, $O_h(F_{2g})$, $O_h(F_{2u})$.

Zur gleichen Symmetrie eines Schwingungssystemes gehören verschiedene Punkt- oder Teilchenanordnungen, genau so, wie einer Symmetrieklasse der Krystallwelt verschiedene Krystallformen und Kombinationen von Krystallformen zugeordnet sind. Beiderorts gilt, dass die einander gleichwertigen Elemente (Punkte bzw. Teilchen, Geraden, Flächen) in Abhängigkeit von der Lage zu den Symmetrieelementen Konfigurationen verschiedener Gestalt und Zähligkeit bilden (n-Flächner, n-Punktner mit bestimmt variabelm n)[2]). Ist z. B. ein Schwingungssystem O_h gegeben, so gehört ein Punkt allgemeiner Lage einem 48-Punktner an; Punkte, die sich auf Spiegelebenen vorfinden, ergeben 24-Punktner; Punkte, die auf Digyren liegen, welche zugleich Schnittlinien zweier Spiegelebenen sind, bilden 12-Punktner; Punkte auf Tetragyren als Schnittlinien von (2 + 2) Spiegelebenen 6-Punktner und Punkte auf Trigyren + 3 Spiegelebenen 8-Punktner. Die ausgezeichnete Lage der niedrigzähligen Punkte heisst die Symmetrie der

[1]) 1. Mitt., Helv. **32**, 770 (1949); 2. Mitt., Helv. **32**, 913 (1949). Die Tabellennumerierung geht hier weiter.

[2]) Siehe z. B. *P. Niggli*, Grundlagen der Stereochemie. Verlag Birkhäuser, Basel 1945.

Punktlage (Symmetriebedingung) und die Zahl der den Punkt in sich selbst überführenden Symmetrieoperationen geometrische Wertigkeit w. Die Zahl gleichartiger Punkte ist die Zähligkeit z und es ist immer $z \cdot w = N =$ der Zähligkeit der Punktlage allgemeinster Lage.

Im obengenannten Falle gelten:

Zahl gleichwertiger Punkte (Zähligkeit) . . .	48	24	12	8	6
Wertigkeit w	1	2	4	6	8
Zugeordnete Punktsymmetrie (Symmetriebedingung)	C_1	C_s	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}

Die Gestalt des Punktners wird adjektivisch analog bezeichnet wie die Gestalt des entsprechenden Flächners. Für O_h-Symmetrie würde dies:

Zähligkeit	48	24	12	8	6
Gestalt des Punktners	hexakisoktaedrisch	tetrakishexaedrisch oder triakisoktaedrisch oder deltoidikositetraedrisch	rhombendodekaedrisch	oktaedrisch	hexaedrisch

Es ist klar, dass für eine gegebene Symmetrie der Ausgangslage, also für jedes Schwingungssystem sofort angebbar ist, was für Punktzähligkeiten in Frage kommen und wie im Einzelfalle die Symmetriebedingungen (d. h. die Lagebeziehungen zu den Symmetrieelementen) lauten.

Die Haupttabellen VI—VIII[1]) enthalten alle notwendigen Angaben, da als Symmetriebedingungen von Punktlagen nur C_1, C_s, C_m, C_{mv} und die Vollsymmetrien zu berücksichtigen sind. Zweierlei ist hiezu zu bemerken:

1. Analoge Gestalt oder Art der Punktzusammengehörigkeit kann in gewissen Fällen bei prinzipiell verschiedener Lage der Punkte zu den als Koordinatenachsen gewählten Richtungen entstehen. Die Krystallographie ordnet derartige korrelate Punktner oder Flächner verschiedenen Stellungen zu und definiert, was z. B. als 1. Stellung, 2. Stellung, 3. Stellung zu bezeichnen ist[2]).

2. Unterscheiden sich die Symmetrien zweier Schwingungssysteme nur dadurch voneinander, dass zu der Symmetrie des einen noch Symmetrieelemente hinzukommen (Symmetriegesetze!), die in der

[1]) Fortsetzung der Numerierung der Haupttabellen nach 1. und 2. Mitteilung.

[2]) Siehe z. B. *P. Niggli*, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, 3. Aufl., Bd. I, 1941, Verlag Bornträger, Berlin.

zweiten in den Symmetriebedingungen einer Punktlage enthalten sind, so ändert sich weder die Zähligkeit noch die Gestalt des zugehörigen Punktners. Die entsprechenden Flächner oder Punktner sind vieldeutig, d. h. sie treten in gleicher Gestalt und Zähligkeit in verschiedenen Symmetriegruppen auf. Verschieden können dann nur die Symmetriebedingungen der Punktlagen oder Teilchen sein. So sieht man aus der Tabelle VIa, dass ein hexagonal (n = 6)-prismatischer Punktner 1. Stellung in acht verschiedenen Symmetriegruppen auftreten kann, wobei ihm entweder die Symmetriebedingung C_{2v}, C_s, C_2 oder C_1 zukommt. In einem regelmässigen Sechseck angeordnete Punkte oder Teilchen sind somit mit verschiedener Gesamtsymmetrie verträglich.

3. Ist eine Kombination verschiedener Punktner gegeben, so muss zur Feststellung, ob sie der Symmetrie nach ein- oder vieldeutig ist, kontrolliert werden, ob die gleiche Kombination in verschiedenen Schwingungssystemen auftreten kann. So treten der oktaedrische 8-Punktner und der hexaedrische 6-Punktner in O_h, O und T_h auf, die Kombination beider Punktner ist somit dreideutig, sie kann in drei verschiedenen Schwingungssystemen auftreten.

Die Tabellen VIa und VIb enthalten die Punktner mit Symmetrieklassen vom Typus p und 2 p, wobei p ungerade ist, also z. B. die trigonal-rhomboedrischen, trigonalen und hexagonalen Klassen mit p = 3. In diesen (wie in den übrigen) Tabellen sind jeweilen die Symmetriebedingungen der betreffenden Punktner mit den üblichen Symbolen angegeben. Die Symmetriebedingungen von Punktgestalten, die in ihrer Form eindeutig nur einer Symmetrieklasse angehören, sind umrandet; wenn sie nur in der betreffenden Stellung eindeutigen Charakter aufweisen, ist diese Umrandung gestrichelt. Die Zahl verschiedener Symmetrieklassen, in welchen die gleiche Form auftreten kann, gibt die Vieldeutigkeit (Deutigkeit der Tabellen) an. Ist die Stellung unbekannt, nur die Punktform bestimmt, so kann die Vieldeutigkeit grösser sein.

Die Tabelle VII enthält die entsprechenden Daten für Symmetrieklassen vom Typus m durch 4 teilbar, also vom Typus p 2^z mit $z > 1$; z. B. die tetragonalen Klassen mit $p = 1$ und $z = 2$. Hier ist auch bei der Symmetriebedingung C_s angegeben, ob in der üblichen Aufstellung die Spiegelebene $\|$ oder $\perp$ zur Wirtelachse steht. Für die digonalen Symmetrieklassen ($p = 1$, $z = 1$, d. h. die triklinen, monoklinen, orthorhombischen Klassen) gilt der untere Teil dieser Tabelle.

Schliesslich enthält Tabelle VIII die möglichen Punktgestalten und ihre Symmetriebedingungen für die kubischen und ikosaedrischen Symmetrien. Gewisse Formen können durch einfache Deformation in Spezialformen höherer Symmetrie übergehen, somit als Pseudoformen auch in niedrigeren Symmetrieklassen auftreten. Beispiele sind in Tabelle VIII unten rechts vermerkt.

Diese jedem Krystallographen geläufigen Betrachtungen werden nun wegen der mit den Symmetriebedingungen verbundenen Einschränkungen der Freiheitsgrade der Deformationen von grosser Bedeutung für die Auswahlregeln innerhalb der Schwingungssysteme. Zunächst gilt, dass, wie in Mitteilung 1 erläutert, die Schwingungen aller gleichwertigen Punkte durch die Schwingungen eines dieser Punkte bestimmt werden. Hat nun der Punkt (als Teilchenschwerpunkt gedacht) die allgemeine Lage, d. h. die Symmetriebedingung, C_1, so liegt er auf keinem Symmetrieelement der Ruhelagesymmetrie.

Tabelle VIa.

Punktner und ihre Symmetriebedingungungen in Klassen, deren n durch 4 nicht teilbar ist.

	p-Punktner						2p = n-Punktner														
p ungerade $n = 2p$	p-gonal prismatisch			p-gonal pyramidal			n-gonal prismatisch			n-gonal pyramidal			di-p-gonal prism.	di-p-gonal pyram.	p-gonal dipyramid.			p-gon. trapezoedr.	p-gonal streptoedr.		
	1.	2.	3St	1.	2.	3St	1.	2.	3St	1.	2.	3St			1.	2.	3St.		1.	2.	3St.
D_{nh}							C_{2v}	C_{2v}													
D_n							C_2	C_2													
D_{ph}	C_{2v}							C_s					C_s		C_s						
D_{pd}							C_s	C_2											C_s		
C_{nv}							C_s	C_s		C_s	C_s										
C_{nh}							C_s	C_s	C_s												
C_{ph}	C_s	C_s	C_s												C_1	C_1	$\boxed{C_1}$				
C_{pi}							C_1	C_1	C_1										C_1	C_1	$\boxed{C_1}$
D_p		C_2					C_1						C_1			C_1		$\boxed{C_1}$	C_1		
C_{pv}	C_s			C_s				C_1			C_1		C_1	$\boxed{C_1}$							
C_n							C_1	C_1	C_1	C_1	C_1	$\boxed{C_1}$									
C_p	C_1	C_1	C_1	C_1	C_1	$\boxed{C_1}$															
Deutigkeit	4	3	2	2	1	1	8	9	3	2	3	1	3	1	2	2	1	1	3	1	1
	Stellung unbekannt: 5						Stellung unbekannt: 10								Stellung unbekannt: 3						

Es kommen ihm 3 Freiheitsgrade der Bewegung zu, ohne dass sich (sofern die Bewegungen aller gleichwertigen Punkte gekoppelt sind) die Symmetrie des Schwingungssystemes ändert. Die Zahl solcher gleichwertigen Punkte allgemeiner Lage ist immer gleich N, wenn N die Ordnungszahl der Symmetriegruppe ist. Für eine der Schwingungen bzw. Klassen vom Typus A oder B besitzen somit Teilchen allgemeiner Lage stets drei Freiheitsgrade.

Tabelle VIb.
(Fortsetzung von VIa).

	4p = 2n-Punktner								4n-Pktn		
p ungerade n = 2p	di-n-gonal prism.	di-n-gon. pyramidal	n-gonal dipyramidal 1.	2.	3St.	n-gon. trapezoedrisch	di-p-gonal dipyramid.	di-p-gon. skalenoedr.	di-n-gon. dipyram.	Einpunktner	Zweipunktner
D_{nh}	C_s		C_s	C_s					$\boxed{C_1}$	D_{nh}	C_{nv}
D_n	C_1		C_1	C_1		$\boxed{C_1}$				D_n	C_n
D_{ph}				C_1			$\boxed{C_1}$			D_{ph}	C_{pv}
D_{pd}	C_1			C_1				$\boxed{C_1}$		D_{pd}	C_{pv}
C_{nv}	C_1	$\boxed{C_1}$								C_{nv}	—
C_{nh}			C_1	C_1	$\boxed{C_1}$					C_{nh}	C_n
C_{ph}										C_{ph}	C_p
C_{pi}										C_{pi}	C_p
D_p										D_p	C_p
C_{pv}										C_{pv}	—
C_n										C_n	—
C_p										C_p	—
Deutigkeit	4	1	3	5	1	1	1	1	1		

Zweifach entartete, jedoch trennbare Schwingungstypen besitzen gleichfalls drei Freiheitsgrade (Fr. gr.). Sind die zweifach entarteten Schwingungstypen nicht trennbar, so sind ihnen, da es sich um untrennbare Doppelschwingungen handelt, sinngemäss $2 \cdot 3 = 6$ Freiheitsgrade zuzuordnen. Da wo die drei- und vierfach entarteten Schwingungen auftreten, sind sie durchwegs nicht trennbar. Den dreifach entarteten Schwingungstypen (F) kommen daher für Punkte allgemeiner Lage $3 \cdot 3 = 9$ Freiheitsgrade zu, den vierfach entarteten (G) $4 \cdot 3 = 12$ und den fünffach entarteten (H) $5 \cdot 3 = 15$ Freiheitsgrade.

Tabelle VII.

Punktner und ihre Symmetriebedingungen in Klassen mit m durch 4 teilbar und in digonalen Klassen.

	m – Punktner			2m – Punktner					4 m – Punktn.		
$p2^z = m$ $z > 1$	m-gonal prismatisch 1. 2. 3St.	m-gonal pyramid. 1. 2. 3St.	$\frac{m}{2}$-gonal streptoederisch 1. 2. 3St.	di-m-gonal prism.	di-m-gonal pyram.	m-gonal dipyram. 1. 2. 3St.	di-$\frac{m}{2}$-gonal skalen.	m-gon. trapezoedr.	di-m-gonal dipyram.	Ein-Punktner	Zwei-Punktner
$D_{p2^z h}$	C_{2v} C_{2v}			C_s		C_s C_s			$\boxed{C_1}$	D_{mh}	C_{mv}
D_{p2^z}	C_2 C_2			C_1		C_1 C_1		$\boxed{C_1}$		D_m	C_m
$S_{p2^z v}$	C_2 $C_{s\parallel}$		C_s	C_1		C_1	$\boxed{C_1}$			S_{mv}	$C_{\frac{m}{2}v}$
$C_{p2^z v}$	$C_{s\parallel}$ $C_{s\parallel}$	$C_{s\parallel}$ $C_{s\parallel}$		C_1	$\boxed{C_1}$					C_{mv}	
$C_{p2^z h}$	$C_{s\perp}$ $C_{s\perp}$ C_s					C_1 C_1 $\boxed{C_1}$				C_{mh}	C_m
S_{p2^z}	C_1 C_1 C_1		C_1 C_1 $\boxed{C_1}$							S_m	$C_{\frac{m}{2}}$
C_{p2^z}	C_1 C_1 C_1	C_1 C_1 $\boxed{C_1}$								C_m	
Deutigkeit	7 7 3	2 2 1	2 1 1	4	1	3 4 1	1	1	1		

	2-Punktner		4-Punktner			8-Pktn.	
$p = 1$ $z = 1$	pinakoidal 1. 2. 3St.	domatisch sphenoid.	prismatisch 1. 2. 3St.	pyramid.	di-sphenoid.	di-pyramid.	Ein-Punktner
D_{2h}	C_{2v} C_{2v} C_{2v}		C_s C_s C_s			$\boxed{C_1}$	D_{2h}
D_2	C_2 C_2 C_2		C_1 C_1 C_1		$\boxed{C_1}$		D_2
C_{2v}	C_s C_s	C_s	C_1	$\boxed{C_1}$			C_{2v}
C_s	C_1	C_1					C_s(hol)
C_2	$C_1 \longrightarrow C_1$	C_1					C_2
C_i	$\overbrace{C_1}$						C_i
Deutigkeit	6 4 4	3	2 2 3	1	1	1	

Tabelle VIII.

Punktner und ihre Symmetriebedingungen in kubischen und ikosaedrischen Klassen.

	4-Pkt.	6-Pktn.	8-Pktn.	12-Punktner					24-Punktner						48-Pktn.	1-Pktn.
	tetraedrisch	hexaedrisch	oktaedrisch	rhomben-dodekaedrisch	pentagon-dodekaedrisch	triakis-tetraedrisch	deltoid-dodekaedrisch	tetr. pentagon-dodekaedrisch	deltoidikosi-tetraedrisch	triakis-oktaedrisch	tetrakis-hexaedrisch	dyakis-dodekaedrisch	hexakis-tetraedrisch	pentagonikosi-tetraedrisch	hexakis-oktaedrisch	
O_h		C_{4v}	C_{3v}	C_{2v}					C_s	C_s	C_s				$\boxed{C_1}$	O_h
O		C_4	C_3	C_2					C_1	C_1	C_1			$\boxed{C_1}$		O
T_h		C_{2v}	C_3	C_s	C_s				C_1	C_1		$\boxed{C_1}$				T_h
T_d	C_{3v}	C_{2v}		C_s		C_s	C_s				C_1		$\boxed{C_1}$			T_d
T	C_3	C_2		C_1	C_1	C_1	C_1	$\boxed{C_1}$								T
Deutigkeit	2	5	3	5	2	2	2	1	3	3	3	1	1	1	1	

	12-Punktner	20-Pktn.	30-Pktn.	60-Punktner			120-Pktn	1-Pktn.
	regulär pentagondodekaedrisch	regulär ikosaedrisch	rhomben-triakontaedrisch	dodekakispentaedrisch	ikosakistriedrisch deltoidhexekontaedrisch	pentagon. hexekontaedrisch	hekatonikosaedrisch	
I_h	C_{5v}	C_{3v}	C_{2v}	C_s			$\boxed{C_1}$	I_h
I	C_5	C_3	C_2	C_1		$\boxed{C_1}$		I
Deutigkeit	2	2	2	2		1	1	

Beispiele: Übergänge bei Speziallagen:

$$\frac{\text{di-p-gonal} \longrightarrow \text{2n-gonal}}{\text{di-m-gonal} \longrightarrow \text{2m-gonal}}$$

p-gonal-trapezoedrisch ⟶ p-gonal streptoedrisch ⟶ p-gonal dipyramidal

orthorhomb. disphenoidisch ⟶ digonal-streptoedrisch (disphenoid.) ⟶ tetraedr.

orthorhombisch dipyramidal ⟶ tetr. dipyramidal ⟶ oktaedrisch

Für eine allgemeine Punktlage ergibt sich daher generell als Summe der den Normalschwingungstypen zukommenden Freiheitsgrade φ der Wert:

$$3\,(A+A'+A''\cdots)+3\,(B+B'+B''\cdots)+3\,(\underline{E}+\underline{E}'+\underline{E}''+\cdots)+$$
$$6\,(E+E'+\cdots)+9\,(F+F'+\cdots)+12\,(G+G'+\cdots)+15\,(H+H'+\cdots),$$

wobei unter A + A'... usw. die Summe aller verschiedenen A-Typen, unter $\underline{E} + \underline{E}'$... die Summe aller zweifach entarteten trennbaren Typen und unter E + E'... diejenigen zweifach entarteter untrennbarer Typen usw. verstanden wird.

Die Zahl der Gesamtfreiheitsgrade für alle Normalschwingungen, d. h. die Gesamtzahl der einzelnen Eigen- oder Normalschwingungen für eine allgemeine Punktlage berechnet sich daraus, indem die Zahlen φ für q-fach entartete Schwingungstypen mit q multipliziert werden. Sie ist somit generell:

$$1\cdot 3\,(A+A'+\cdots)+1\cdot 3\,(B+B'+\cdots)+2\cdot 3\,(\underline{E}+\underline{E}'+\cdots)+2\cdot 6\,(E+E'+\cdots)$$
$$+\,3\cdot 9\,(F+F'+\cdots)+4\cdot 12\,(G+G'+\cdots)+5\cdot 15\,(H+H'+\cdots).$$

Diese Zahl muss gleich 3 N sein, wenn N die Anzahl der gleichwertigen Punkte allgemeiner Lage (zugleich Ordnungszahl der Symmetriegruppe) ist. Das ergibt zugleich eine Kontrolle der Charakterendarstellung. So erhalten wir für einen Punkt allgemeiner Lage in I_h: $1\cdot 3 + 1\cdot 3 + 3\cdot 9 + 3\cdot 9 + 3\cdot 9 + 4\cdot 12 + 4\cdot 12 + 5\cdot 15 + 5\cdot 15 = 3\cdot 120$ Gesamtfreiheitsgrade. Inbegriffen sind darin, wie früher gezeigt, die nichteigentlichen Schwingungen, nämlich die drei Translationen (τ) und die drei Rotationen ($\mathfrak{R}$ oder Rot), so dass die Zahl der eigentlichen Schwingungen 3 N — 6 ist. Das Beispiel eines Teilchenaggregates allgemeiner Lage der Symmetrie I_h demonstriert besonders eindrücklich den auswählenden Wert der Symmetriebetrachtung. Für 120 Teilchen eines beliebigen Komplexes kommen an sich unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade 360 verschiedene Eigen- oder Normalschwingungen in Frage. Sind die 120 Teilchen jedoch als Punkte allgemeiner Lage durch die Symmetrieoperationen von I_h miteinander verknüpft, so zerfallen diese Eigenschwingungen in nur 10 verschiedene Typen: 3 vom Typus A_g, 3 vom Typus A_u, je 9 Tripelschwingungen der Typen F_{1g}, F_{1u}, F_{2g}, F_{2u}, je 12 Quadrupelschwingungen der Typen G_1 und G_2 und je 15 Quintupelschwingungen der Typen H_1 und H_2 der Haupttabelle V.

Nun gehören, wie eingangs erläutert wurde, zu einer bestimmten Symmetriegruppe nicht nur Punkte oder Teilchen allgemeiner Lage (auf keinem Symmetrieelement liegend, Symmetriebedingung C_1), sondern auch Punkte, die auf Symmetrieelementen liegen, die daher eine bestimmte geometrische Wertigkeit w und eine (Zahl der gleichwertigen Punkte) kleinere Zähligkeit z als die Punkte allgemeiner Lage besitzen, nämlich z = N/w. Neben der allgemeinen Lage (Symmetriebedingung = C_1) und dem Zusammenfall des Punktes mit der Vollsymmetrie kommen als Symmetriebedingungen jedoch nur in Frage: C_m, C_s, C_{mv}.

Nach unserem Ableitungsprinzip gilt dabei folgendes. Jeder Schwingungstypus ist zugleich einer Symmetrieklasse äquivalent, die innerhalb des gesamten Schwingungssystems zur Grundsymmetrie isomorph ist. Während der Schwingung muss die Symmetrie einer Schwingungsklasse beibehalten werden, oder mit anderen Worten: die Schwingungen müssen so erfolgen, dass in jedem Zeitmoment die Bedingungen der betreffenden Symmetrieklasse (A-, B-, E-, F-, G-, H-Klassen) erhalten bleiben. Betrachten wir eine Momentaufnahme, so muss z. B. in einer A_{1g}-Klasse stets die Grund- oder Hauptsymmetrie erkennbar bleiben. Punkte, die auf Symmetrieelementen einer Symmetrieklasse liegen, müssen diese relative Lage zur Gesamtanordnung beibehalten. Ihre Bewegungsmöglichkeiten sind eingeschränkt. Ist z. B. C_s die Symmetriebedingung einer Punktlage und sind in einer zu betrachtenden Symmetrieklasse die Symmetrieebenen als gewöhnliche Spiegelebenen vorhanden (zugehöriger Charakter = 1), so kann die Schwingung dieses Punktes nur „symmetriegerecht" sein, d. h. der Punkt darf während der Schwingung die Spiegelebene nicht verlassen. Alle Schwingungen müssen sich aus zwei in der Ebene liegenden Normalschwingungen zusammensetzen lassen; die dritte Normalschwingung, welche den Punkt aus der Ebene herausführen würde, kann nicht benutzt werden. Statt 3 Freiheitsgraden hat der Punkt nur 2 Freiheitsgrade für einfache Schwingungen. Ist die Symmetrieebene eine Antispiegelebene (Charakter = $\overline{1}$), so muss das für die betreffende Symmetrieklasse auch im Schwingungsbild zur Geltung kommen. Es kann sich in diesem Schwingungstypus der C_s-Punkt nicht so verhalten, als ob eine Spiegelebene da wäre, es bleibt nur die Normalschwingung senkrecht zur Ebene benutzbar, also nur 1 Freiheitsgrad.

Man sieht leicht ein, dass es eine einfache Aufgabe der Symmetrielehre ist, für alle Symmetriebedingungen mit bestimmten Charakteren der zur Symmetriebedingung gehörigen Symmetrieoperationen die Zahl der jeweilen noch in Betracht kommenden Freiheitsgrade zu bestimmen (Typenfreiheitsgrade φ = Gesamtfreiheitsgrade/q). Diese Zahl kann auch Null sein, d. h. der betreffende Schwingungstypus kommt für Punkte dieser Lage überhaupt nicht in Frage. Das tritt z. B. ein, wenn jede zulässige Schwingung die Symmetriebedingung der Lage zerstören würde. Ist z. B. die Symmetriebedingung C_{2v} und soll den Charakteren der Typenklassen nach die Schwingung symmetrisch zur Digyre und zugleich antisymmetrisch zu den Spiegelebenen verlaufen, so verlangt die erste Forderung Schwingungen parallel zur Achse; der zweiten Forderung genügen nur Schwingungen senkrecht zu den beiden Spiegelebenen, was miteinander unvereinbar ist.

Haupttabelle IX enthält das Resultat dieser neuen geometrischen Untersuchungen, das in bezug auf die Vollsymmetrie ohne Freiheitsgrad noch wie folgt zu ergänzen ist. Mit den Freiheitsgraden 1 treten auf:

<table>
<tr><td colspan="2">in $D_{(p2^z)h}$, D_{pd}, $S'_{(p2^z)v}$, D_{ph}
die Typen: A_{2u} und E_{1u} (oder E'_1)</td><td>in $C_{(p2^z)h}$, C_{ph}, S_m, C_{pi},
A_u und E_{1u} (oder E'_1)</td><td>D_{p2^z}, D_p
A_2 und E_1</td></tr>
<tr><td>in T T_h
die Typen: F F_u</td><td>in O und I
F_1</td><td>in T_d
F_2</td><td>in O_h und I_h
F_{1u}</td></tr>
</table>

In D_2 tritt für A_2, B_1 und B_2 je ein Freiheitsgrad auf, in D_{2h} für A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}, in C_{2h} 1 Freiheitsgrad für A_u und 2 Freiheitsgrade für B_u, in C_3 findet man 3 Freiheitsgrade für A_u. Da es sich bei Vollsymmetrie stets um Einerpunkte handelt, kann die Gesamtsumme der Schwingungen immer nur 3 sein; somit kann es sich total um drei Einzelschwingungen vom Typus A oder B handeln, um eine Einzelschwingung plus eine zweifach entartete, oder um eine dreifach entartete Schwingung. Für Vollsymmetrie mit einem Freiheitsgrad C_m oder C_{mv} enthält bereits Tabelle VIII die Angaben. Es tragen, wie sich beim Einsetzen ergibt, z. B. in C_m A und E, in C_{mv} A_1 und E_1 zu den Freiheitsgraden der Einpunktner bei.

In der Haupttabelle IX stehen (soweit notwendig) bei Symmetriebedingungen C_{mv} in den Kolonnen „Charaktere" die Charaktere der Achse und der zwei- oder einerlei dazugehörigen Symmetrieebenen in der Form: Achsencharakter ‖ Spiegelebenencharakter, Spiegelebenencharakter. So bedeuten z. B. $\overset{\pm}{\bar{1}} \parallel 11$ und $\overset{\pm}{\bar{1}} \parallel 1\bar{1}$ bzw. $\overset{\pm}{\bar{1}} \parallel \bar{1}1$ unter A und B der Symmetriebedingung C_{2v}, dass einer Punktlage C_{2v} der Freiheitsgrad 1 zukommt, wenn für die Digyre + 1 oder — 1 als Charakter gilt und für beide Symmetrieebenen die Charaktere + 1 oder für die eine + 1 und für die andere — 1 vorliegen. Auf die elementare Ableitung selbst wollen wir hier nicht eingehen.

Das generelle Vorgehen ist nun folgendes: Man stellt für eine gegebene Grundkonfiguration die Matrix der Charaktere und der damit verträglichen Schwingungssysteme auf, bestimmt die Symmetriebedingungen der vorhandenen Punkte und leitet aus den zur Symmetriebedingung gehörigen Charakteren die zugeordneten Freiheitsgrade ab.

Für τ_z und $\mathfrak{R}_z$ (‖ der Hauptachse von wirteligen Krystallen oder parallel irgendeiner Digyrenrichtung in D_{2h} und seinen Untergruppen) gilt, wie leicht ersichtlich, dass (sofern in der Matrix vorhanden) die Vorzeichen der Charaktere sein müssen:

Für die Drehungsachse ‖ z	die SE ‖ z	die Digyre ⊥ z	die SE ⊥ z	das Zentrum
τ_z +	+	—	—	—
$\mathfrak{R}_z$ +	—	—	+	+

Diese uneigentlichen Schwingungen gehören somit zu ganz bestimmten A- (bzw. B-)Typen, die sofort aus der Matrix herausgesucht

Tabelle IX.

Symmetriebedingungen der Punkte, Charaktere, und die zugehörigen Freiheitsgrade.

	Typen der Schwing.	A od. B Char.	A od. B Fr. gr.	E Charaktere	E Fr. gr.	F Charaktere	F Fr. gr.	G Char.	G Fr. gr.	H Char.	H Fr. gr.
Symmetriebedingungen der Punktlagen	C_1	1	3	trennbar 2 nicht trennb. 2	3 6	3	9	4	12	5	15
	C_s	1	2	SE ⊥ Achse trennbar 2 trennbar $\bar{2}$ nicht trennb. 2 nicht trennb. $\bar{2}$	2 1 4 2	1	5	0	6	1	8
		$\bar{1}$	1	SE ∥ Achse nicht trennb. 0	3	$\bar{1}$	4			$\bar{1}$	7
	C_2	1	1	trennbar (T) = 2 und (S_4) = $\bar{2}$	1 2	1	4	0	6	1	7
		$\bar{1}$	2	nicht trennb. stets 0	3	$\bar{1}$	5				
	C_{2v}	± 1: 1∥11, ∥1$\bar{1}$, ∥$\bar{1}$1	1	0∥20, $\bar{2}$∥00 in D_{2d}	2	1∥1$\bar{1}$ od. 1∥$\bar{1}$1 $\bar{1}$∥$\bar{1}\bar{1}$	2	0∥00	3	1∥11	4
				0∥$\bar{2}$0, 2∥00 in T_d 2∥22 in T_h	1						
		$\pm\bar{1}$ ∥$\bar{1}\bar{1}$	0	2∥$\bar{2}\bar{2}$ in T_h	0	$\bar{1}$∥11	3			1∥$\bar{1}\bar{1}$	3
	C_{p2}^{z} (z > 0)	1	1	trennbar 2 cos 1φ 2 cos nφ (n > 1)	1 0	C_4 1 + 2 cos 90° = 1	3	fehlt		fehlt	
		$\bar{1}$	0	nicht trennbar 2 cos 1φ 2 cos nφ, n > 1	2 (in O nur 1) 0	1 + 2 cos 180° = $\bar{1}$	2				
	C_p	1	1	trennbar 2 cos 1φ 2 cos nφ, n > 1	1 0	1 + 2 cos φ C_3 C_5	3	C_3 = 1	4	C_3 = $\bar{1}$	5
		fehlt	fehlt	nicht trennb. 2 cos 1φ 2 cos nφ, n > 1	2 0	C_5 1 + 2 cos 2φ	1	C_5 = $\bar{1}$	2	C_5 = 0	3
	C_{p2v}^{z} (z > 0)	1∥11	1	2 cos 1φ also E_1 SE mit 0,0 in O_h SE mit 0,2	1	C_{4v} in O_h 1∥$\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}$∥1$\bar{1}$ 1∥11	1 2	fehlt		fehlt	
		sonst	0	2 cos nφ, n > 1, also E_n SE mit 0,0 in O_h SE mit 0,$\bar{2}$	0						
	C_{pv}	1∥1	1	2 cos 1φ, also E_1 SE mit 0	1	0∥$\bar{1}$ > als C_{3v} 0∥1 > als C_{3v}	1 2	C_{3v}, 1∥0	2	C_{3v} $\bar{1}$∥1 $\bar{1}$∥$\bar{1}$	3 2
		sonst	0	2 cos nφ, n > 1 Also E_n	0	für C_{5v} 2 cos 72 ∥$\bar{1}$ 2 cos 144 ∥1 2 cos 72 ∥1 2 cos 144 ∥$\bar{1}$	1 2 0	C_{5v}, $\bar{1}$∥0	1	C_{5v} 0∥1 0∥$\bar{1}$	2 1

werden können. Die E-Typen in wirteligen Symmetriegruppen enthalten τ_x, τ_y und $\mathfrak{R}_x$ und $\mathfrak{R}_y$. Sie gehören zu E-Typen mit folgendem Charakter:

	horizontale Digyren	vertikale Spiegelebenen	horizontale Spiegelebenen	Inversion	Hauptachse entartet, als allfällige Digyre antisymmetrisch
τ_x τ_y	0	0	+	—	
$\mathfrak{R}_x$ $\mathfrak{R}_y$	0	0	—	+	

In kubischen Symmetriegruppen entfallen alle $\mathfrak{R}_x$, $\mathfrak{R}_y$, $\mathfrak{R}_z$ auf F_x-Typen mit entsprechendem Bau und ebenso alle τ_x, τ_y, τ_z (letztere z. B. so, dass allfällige parallele Spiegelebenen positive Vorzeichen haben). Um für einen Schwingungstypus bei gegebener Punktlage die eigentlichen Schwingungszahlen zu erhalten, sind die allfällig darin vorkommenden Rotationen oder Translationen abzuziehen.

Mit Hilfe der Tabellen VI bis IX und der Charakterendarstellungen der 2. Mitteilung lässt sich nun bei gegebenen Grundsymmetrien für irgend eine Punktlage die Zahl der in Frage kommenden Schwingungen (inklusive uneigentliche) sofort angeben. Diese Tabellen enthalten in sich alle Angaben der expliziten Darstellungen, wie sie (nach *Wigner*) z. B. von anderen Gesichtspunkten ausgehend *Jahn* und *Teller* vermittelten. Ist $N/w = z$ die Zähligkeit einer Punktlage, so muss, was eine weitere Kontrolle der Matrizendarstellungen bedeutet, die Gesamtzahl der einzelnen Schwingungen für jede Punktlage der Wertigkeit w gleich 3 z sein.

Ein Beispiel möge zur Illustration des Vorgehens genügen. Für T_d lauten die in Frage kommenden speziellen Symmetriebedingungen und Zähligkeiten wie folgt:

Symmetriebedingungen .	C_s	C_{2v}	C_{3v}	T_d	Punkte allgemeinster Lage
Zähligkeit	12	6	4	1	sind mit C_1 24-zählig

Für C_s, C_{2v}, C_{3v} sind die Charaktere und die daraus folgenden Freiheitsgrade φ und q φ aus nachstehender, ihrerseits aus Tabelle IX ableitbaren Tabelle 6[1]) ersichtlich.

Von Punkten der Symmetriebedingung C_{2v} in T_d kommen somit von den Schwingungstypen in Frage: für A_1 nur ein Typenfreiheitsgrad, von A_2 keiner, von E nur einer, von F_1 zwei und von F_2 drei. Das ergibt in der Gesamtheit der Normalschwingungen (Multiplikation mit den Entartungszahlen) $1\ A_1 + 2\ E + 6\ F_1 + 9\ F_2$-Schwingungen, und diese Zahl muss, da es sich um einen Sechspunktner handelt $= 3 \cdot 6 = 18$ sein. Anders formuliert: Von den $3 \cdot 6 = 18$ Normal-

[1]) Fortsetzung der Nebentabellennumerierung nach 1. und 2. Mitteilung.

schwingungen des Sechspunktners in T_d gehören eine Schwingung dem Typus (oder der Klasse) $T_d(A_1)$, zwei der Klasse $T_d(E)$, sechs der Klasse $T_d(F_1)$ und neun der Klasse $T_d(F_2)$ an.

Tabelle 6.

Freiheitsgrade für T_d als Schwingungssystem

		C_1		C_s			C_{2v}			C_{3v}			T_d	
		φ	φ q	Charakter	φ	φ q	Charakter	φ	φ q	Charakter	φ	q φ	φ	φ q
Schwingungstypen oder -klassen	A_1	3	3	1	2	2	$1 \Vert 11$	1	1	$1 \Vert 1$	1	1	0	0
	A_2	3	3	$\bar{1}$	1	1	$1 \Vert \bar{1}\bar{1}$	0	0	$1 \Vert \bar{1}$	0	0	0	0
	E	6	12	0	3	6	$2 \Vert 00$	1	2	$\bar{1} \Vert 0$	1	2	0	0
	F_1	9	27	$\bar{1}$	4	12	$\bar{1} \Vert \bar{1}\bar{1}$	2	6	$0 \Vert \bar{1}$	1	3	0	0
	F_2	9	27	1	5	15	$\bar{1} \Vert 11$	3	9	$0 \Vert 1$	2	6	1	3
	Σ		$72 = 3 \cdot 24$			$36 = 3 \cdot 12$			$18 = 3 \cdot 6$			$12 = 3 \cdot 4$		$3 \cdot 1$

Infolge der vielfachen Beziehungen zwischen den Zahlenwerten ergeben sich auch hier Kontrollen. Wir führen zu dem Zwecke einige weitere Begriffe ein. Die zeilenartige Darstellung der Charaktere einer Klasse A_1 heisst $\chi(A_1)$. So ist für T_d die Charakterentafel χ durch Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7.

	1 f_1	8 f_3	6 s_4	3 f_2	6 s_2
A_1	1	1	1	1	$1 = \chi(A_1)$
A_2	1	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1} = \chi(A_2)$
E	2	$\bar{1}$	0	2	$0 = \chi(E)$
F_1	3	0	1	$\bar{1}$	$\bar{1} = \chi(F_1)$
F_2	3	0	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$1 = \chi(F_2)$

und die erste Zeile ist $\chi(A_1)$, die dritte Zeile $\chi(E)$ usw.

Bei gegebener Symmetrie der Punktlage gehört nun, wie wir sahen, zu jedem Schwingungstyp (jeder Klasse) ein bestimmter, aus Tabelle IX ablesbarer Typenfreiheitsgrad φ. Diese Typenfreiheitsgrade lauten z. B. für die Symmetriebedingungen des Systemes T_d:

Tabelle 8.

	C_1	C_s	C_{2v}	C_{3v}	T_d		
A_1	3	2	1	1	0	$\varphi(A_1)$-Werte	jeweilen bei den in der Überschriftzeile angegebenen Symmetriebedingungen der Lage
A_2	3	1	0	0	0	$\varphi(A_2)$-Werte	
E	6	3	1	1	0	$\varphi(E)$- Werte	
F_1	9	4	2	1	0	$\varphi(F_1)$-Werte	
F_2	9	5	3	2	1	$\varphi(F_2)$-Werte	

Multipliziert man für eine gegebene Symmetriebedingung der Punktlage die Charaktere mit den zugehörigen φ-Werten, so erhält man neue Tabellen, z. B. für die Punktlage C_1 des Schwingungssystemes T_d nachstehende Tabelle 9:

Tabelle 9.

	$1\,f_1$	$8\,f_3$	$6\,s_4$	$3\,f_2$	$6\,s_2$
A_1	$1\cdot3$	$1\cdot3$	$1\cdot3$	$1\cdot3$	$1\cdot3$
A_2	$1\cdot3$	$1\cdot3$	$-1\cdot3$	$1\cdot3$	$-1\cdot3$
E	$2\cdot6$	$-1\cdot6$	$0\cdot6$	$2\cdot6$	$0\cdot6$
F_1	$3\cdot9$	$0\cdot9$	$1\cdot9$	$-1\cdot9$	$-1\cdot9$
F_2	$3\cdot9$	$0\cdot9$	$-1\cdot9$	$-1\cdot9$	$1\cdot9$
Σ	72	0	0	0	0

Addiert man in jeder Vertikalkolonne die neuen Werte, so entsteht 72 0 0 0 0 und das nennt man den $\chi(R^{T_d}_{C_1})$-Wert oder den Gesamtcharakter für C_1 in T_d.

Durch gleiches Verfahren erhält man die verschiedenen $\chi(R)$-Werte für die andern Punktlagen in T_d, woraus die Tabelle 10 resultiert.

Tabelle 10.

Gesamtcharaktere für verschiedene Punktlagen in T_d.

	$1\,f_1$	$8\,f_3$	$6\,s_4$	$3\,f_2$	$6\,s_2$
24-Punktner . .	72	0	0	0	$0 = \chi(R^{T_d}_{C_1})$
12-Punktner . .	36	0	0	0	$2 = \chi(R^{T_d}_{C_s})$
6-Punktner . .	18	0	0	$\bar{2}$	$2 = \chi(R^{T_d}_{C_{2v}})$
4-Punktner . .	12	0	0	0	$2 = \chi(R^{T_d}_{C_{3v}})$
1-Punktner . .	3	0	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$1 = \chi(R^{T_d}_{T_d})$

Für Kombinationen verschiedener Punktner gilt additives Verhalten. So wird beispielsweise für CH_4 der Symmetrie T_d der $\chi(R^{T_d}_{T_d+C_{3v}})$-Wert zu:

$1\,f_1$	$8\,f_3$	$6\,s_4$	$3\,f_2$	$6\,s_2$
12	0	0	0	2
+	+	+	+	+
3	0	$\bar{1}$	1	1
= 15	0	$\bar{1}$	1	3

woraus sich gleichfalls die vorhandenen Schwingungstypen des Methans ableiten lassen.

Nun gibt es einen zweiten Weg, die $\chi(R)$-Werte für gegebene Symmetrie und Symmetrie der Punktlage abzuleiten. Stellt man die Symmetrieoperationen durch Determinanten dar, deren sogenannte Spuren bei einer Deckoperation mit dem kleinsten Deckwinkel φ (reine Drehung, Operation 1. Art) durch $(1 + 2 \cos \varphi)$, bei einer Operation 2. Art mit dem kleinsten Deckwinkel φ durch $-(1 + 2 \cos \varphi)$ gegeben sind, so erhält man für die wichtigsten Symmetrieoperationen folgende neue (sogenannte dreidimensionale) c-Charaktere von der Art $(1 + 2 \cos \varphi)$.

Tabelle 11 (c-Charaktere).

	f_1	f_2	f_3	f_4	f_6	i_2	s_2	s'_6	s_4	s_6
$(1+2 \cos \varphi)$ . .	3	$\bar{1}$	0	1	2	$\bar{3}$	1	0	$\bar{1}$	$\bar{2}$

Treten in einer Symmetriegruppe die entsprechenden Symmetrieoperationen auf und werden von den X-Punkten jeweilen u durch eine Operation in sich selbst übergeführt, so wird $\chi(R^{\text{Totalsymmetrie}}_{\text{Punktsymmetrie}})$ auch gleich dem zeilenartig geordneten System der u · c-Werte.

Für T_d gelten z. B. die Operationen:

	$1\,f_1$	$8\,f_3$	$6\,s_4$	$3\,f_2$	$6\,s_2$
mit den c-Charakteren .	3	0	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1

Besitzt darin ein Punkt die Symmetriebedingung C_{3v}, so entstehen im ganzen vier gleichwertige Punkte. Jede der Operationen f_3 führt nur einen Punkt der vier Punkte in sich selbst über, jede Operation s_2 zwei Punkte, die Identität alle vier Punkte und die übrigen Operationen keinerlei Punkte. Somit wird

	$1\,f_1$	$8\,f_3$	$6\,s_4$	$3\,f_2$	$6\,s_2$
u · c	$4 \cdot 3$	$1 \cdot 0$	$0 \cdot \bar{1}$	$0 \cdot \bar{1}$	$2 \cdot 1$
und es ist . .	12	0	0	0	$2 = \chi(R^{T_d}_{C_{3v}})$

Das ist die gleiche Zeile, die vorhin für $\chi(R^{T_d}_{C_{3v}})$ erhalten wurde. In allen diesen Gesamtcharakteren sind die Nullfrequenzen (Rotationen, Translationen) inbegriffen.

Noch sei ein Rechnungsbeispiel zum Abschluss dieser Erörterungen betrachtet. Nehmen wir an, eine Molekel der Symmetrie T_d enthalte k Punktsorten der Symmetrie C_1 (allgemeine Lage, hexatetraedrisches inklusive tetrakishexaedrisches Schema), r Punkte der

Symmetrie C_s (deltoiddodekaedrisches oder triakistetraedrisches oder rhombendodekaedrisches Schema), s-Punkte der Symmetrie C_{2v} (hexaedrisches Schema), t-Punktsorten der Symmetrie C_{3v} (tetraedrisches Schema) und einen Zentralpunkt, also im ganzen:

24 k + 12 r + 6 s + 4 t + 1 Punkte, so kommen in Frage		
für A_1-Typus:	3 k + 2 r + 1 s + 1 t	Typenfreiheitsgrade
für A_2-Typus:	3 k + 1 r + 0 s + 0 t	
für E-Typus:	6 k + 3 r + 1 s + 1 t	
für F_1-Typus:	9 k + 4 r + 2 s + 1 t	
für F_2-Typus:	9 k + 5 r + 3 s + 2 t	
Typensumme für	k r s t	Vollsymmetrie
	30 k 15 r 7 s 5 t	1

Die Zahlen der Normalschwingungen erhält man unter Berücksichtigung der Entartungszahlen, mit denen die φ-Werte multipliziert werden müssen. So ergeben sich für die Punktsorten C_1:

$$(3\cdot 1+3\cdot 1+6\cdot 2+9\cdot 3+9\cdot 3)\,k = 72\ \text{k-Normalschwingungen},$$

für die r-Punktsorten der Symmetrie C_s:

$$(2\cdot 1+1\cdot 1+3\cdot 2+4\cdot 3+5\cdot 3)\,r = 36\ \text{r-Normalschwingungen},$$

für die s-Punktsorten der Symmetrie C_{2v}:

$$(1\cdot 1+0\cdot 1+1\cdot 2+2\cdot 3+3\cdot 3)\,s = 18\ \text{s-Normalschwingungen},$$

für die t-Punktsorten der Symmetrie C_{3v}:

$$(1\cdot 1+0\cdot 1+1\cdot 2+1\cdot 3+2\cdot 3)\,t = 12\ \text{t-Normalschwingungen}$$

und für die Vollsymmetrie 3 uneigentliche Schwingungen. Dies ist in Übereinstimmung damit, dass $(k\cdot 24 + r\cdot 12 + s\cdot 6 + 4\cdot t + 1)$ Punkte auftreten. s ist das hexaedrische Punktanordnungsschema. Ihm sind 1 A + 1 E + 5 F-Schwingungstypen zugeordnet, die $(1\cdot 1 + 1\cdot 2 + 5\cdot 3) = 18$ Normalschwingungen (inkl. uneigentliche Schwingungen) entsprechen. Diese Gesamtzahl und die Hauptgliederung in A-, E- und F-Typen müssen für jedes hexaedrische Schema, das in allen fünf kubischen Schwingungssystemen auftreten kann, gleich sein, da es sich immer um einen 6-Punktner analoger Lage handelt. Die feinere Zuordnung ist indessen den Charakterentafeln entsprechend eine verschiedene. Sie lautet:

Tabelle 12.

Typengliederung der Schwingungen des hexaedrischen Schemas in den fünf verschiedenen kubischen Schwingungssystemen.

Fall	Schwingungstypen
C_2 in T	A + E + 5 F
C_{2v} in T_d	$A + E + 2\,F_1 + 3\,F_2$
C_{2v} in T_h	$A + E_g + 2\,F_g + 3\,F_u$
C_4 in O	$A_1 + E + 3\,F_1 + 2\,F_2$
C_{4v} in O_h	$A_{1g} + E_g + F_{1g} + 2\,F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$

Es erhebt sich nun die Frage, ob und wie sich gegebenenfalls diese verschiedenen Aufspaltungen nachweisen lassen und ob es theoretisch und praktisch möglich ist, an Hand der spezifischen Schwingungstypen nachzuweisen, ob eine hexaedrische Teilchenanordnung einem Schwingungssystem T, T_d, T_h, O oder O_h zugeordnet werden muss.

Damit ist die Frage der Vieldeutigkeit und Unterscheidbarkeit angeschnitten, die für eine kritische Strukturbestimmung sehr wichtig werden kann. Von ihr ist in andern analogen Arbeiten im allgemeinen nur sporadisch oder nur unvollständig die Rede. Im gegenwärtigen unvollkommenen Stadium der experimentellen Technik war dieser Mangel ohne grosse Bedeutung, die zukünftige Forschung muss jedoch die Kenntnis aller Möglichkeiten voraussetzen, damit Fehlbestimmungen vermieden werden.

Zusammenfassung.

In dieser, an die 1. und 2. Mitteilung des gleichen Obertitels anknüpfenden Arbeit wurde gezeigt, wie sich in Analogie zu Aufgaben in der Krystallkunde das Problem der den einzelnen Schwingungstypen zukommenden Freiheitsgrade bei bestimmter Punktsymmetrie lösen lässt. Eine Tabelle, welche Freiheitsgrade, Symmetriebedingung und Charaktere der Schwingungstypen miteinander verbindet, gestattet, jede beliebige diesbezügliche Aufgabe zu lösen. Andere Tabellen orientieren über die verschiedenen Punktzähligkeiten bei gegebener Symmetrie und die damit verbundene Vieldeutigkeit von Punktnern oder Kombinationen von Punktnern.

Korrektur zur 2. Mitteilung Helv. **32**, 913 (1949): Seite 923 muss es unter γ statt „Das Produkt" heissen „Die Summe der Produkte".

Krystallchemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule und Universität Zürich.