



Kristall-Symmetrie und Reststrahlen

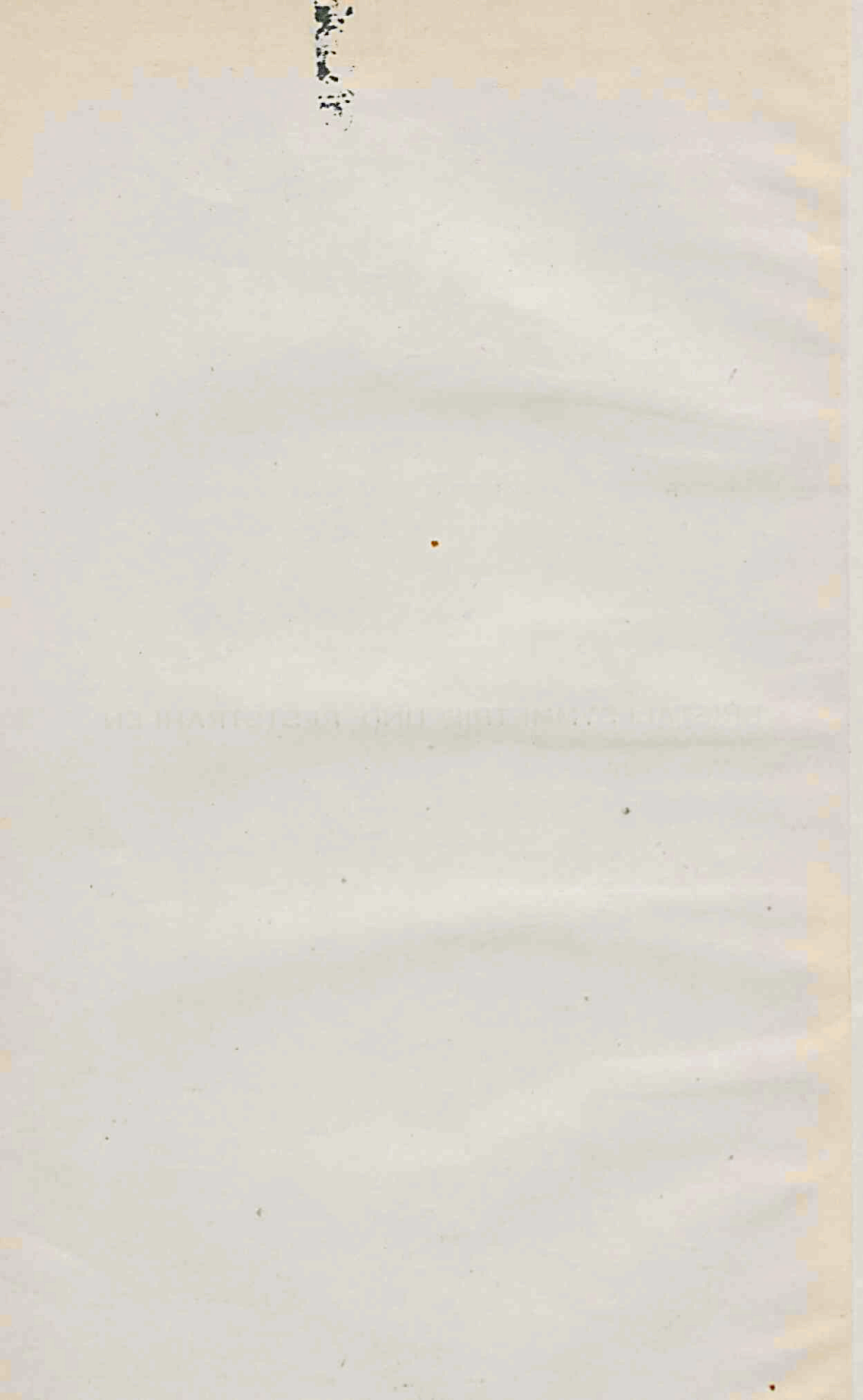
<https://hdl.handle.net/1874/280181>

KRISTALL-
SYMMETRIE UND
RESTSTRAHLEN

C. J. BRESTER

N.V. BOEKBINDERIJ
VERSCHOOR & ZON
DEN HAAG

KRISTALLSYMMETRIE UND RESTSTRAHLEN



A 22 192 1923

KRISTALLSYMMETRIE UND RESTSTRAHLEN

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VER-
KRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE
RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP
GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
DR. A. J. P. VANDEN BROEK, HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT, TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN, OP MAANDAG
17 DECEMBER 1923, DES NAM. TE 4 UUR,
DOOR CAREL JAN BRESTER,
GEBOREN TE ARNHEM.

ELECTR. DRUKKERIJ „DE INDUSTRIE“, J. VAN DRUTEN - UTRECHT

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJNE OUDERS

AAN MIJN AANSTAANDE VROUW

Bij het voltooien van dit proefschrift is het mij een aangename taak, mijn oprechten dank te brengen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

In de allereerste plaats geldt mijn dank U, Hooggeleerde ORNSTEIN, Hooggeachte Promotor. Dat ik reeds in het begin van mijn studietijd een bijzondere voorliefde begon te gevoelen voor de theoretische natuurkunde, is grootendeels te danken aan den krachtigen invloed, die steeds van Uw persoon en van Uwe lessen uitging. Door Uw onverflauwd wetenschappelijk enthousiasme, en de warme belangstelling, die Gij altijd voor mij getoond hebt, in het bijzonder ook bij de bewerking van dit proefschrift, is het werken onder Uwe leiding steeds even leerzaam als opwekkend en aangenaam geweest. Ik beschouw het dan ook als een groot voorrecht, Uw leerling te zijn.

Hooggeleerde BONN, de bijzondere hartelijkheid, waarmee Gij mij in Göttingen hebt ontvangen, en de gulheid, waarmee Gij Uwen zoo kostbaren tijd voor mij beschikbaar hebt gesteld, zullen mij met dankbaarheid blijven vervullen. Dat ik onder Uw toezicht dit proefschrift heb mogen bewerken, wordt door mij bijzonder op prijs gesteld. De vele uren, op Uw studeerkamer doorgebracht, zullen mij onvergetelijk zijn; voor alles, wat ik daarbij van U geleerd heb, zal ik U steeds dankbaar blijven.

Hooggeleerde JULIUS, de jaren waarin het mij vergund was, als Uw assistent werkzaam te zijn, behooren in vele opzichten tot de aangenaamste van mijn studietijd. In dien tijd heb ik Uwen vriendschappelijken omgang leeren waardeeren, en

van Uwe diepdoordachte lessen genoten. Voor de onbekrompen wijze, waarop Gij mij steeds tijd voor eigen studie gelaten hebt, ben ik U oprecht dankbaar.

Hooggeleerde DE VRIES, Uwe boeiende, duidelijke colleges, vooral in de differentiaalrekening, zullen mij in dankbare herinnering blijven.

Dat Gij de Utrechtsche Universiteit hebt verlaten, Hooggeleerde DENJOY, heeft me zeer gespeten. Met belangstelling heb ik Uwe lessen in de wiskunde gevolgd.

Hooggeleerde NIJLAND, Zeergeleerde MOLL, ik ben U zeer erkentelijk voor hetgeen Ge tot mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite.
Einleitung	1
KAPITEL I. Endliche Punktsysteme nicht-regulärer Symmetrie.	
§ 1. Allgemeines	8
§ 2. Punktsysteme mit einer Symmetrieebene	11
§ 3. Punktsysteme mit einer p -zähligen Symmetrieachse	18
§ 4. Systeme mit einer p -zähligen Symmetrieachse und p Symmetrieebenen durch diese Achse	32
§ 5. Systeme mit einer p -zähligen Symmetrieachse und p zweizähligen Symmetrieachsen senkrecht dazu	42
§ 6. Systeme mit einer p -zähligen Symmetrieachse und einer Symmetrieebene senkrecht zu dieser Achse	46
§ 7. Systeme mit einer p -zähligen Symmetrieachse, p Symmetrieebenen durch diese Achse, und senkrecht zu diesen, einer Symmetrieebene, welche p zweizählige Symmetrieachsen enthält	49
§ 8. Systeme mit einer p -zähligen Drehspiegelungsachse	52
§ 9. Systeme mit einer p -zähligen Drehspiegelungsachse, q Symmetrieebenen durch diese Achse, und q zweizähligen Achsen einfacher Symmetrie senkrecht zu der ersten Achse	58

KAPITEL II. Endliche Punktsysteme regulärer Symmetrie.

§ 1. Systeme mit den der Tetraedergruppe entsprechenden Symmetrieelementen	61
§ 2. Systeme mit den der Oktaedergruppe entsprechenden Symmetrieelementen	73
§ 3. Systeme mit den regulären Symmetrieelementen und sechs Symmetrieebenen	81
§ 4. Systeme mit den regulären Symmetrieelementen und drei Symmetrieebenen	83
§ 5. Systeme mit den regulären Symmetrieelementen und neun Symmetrieebenen	85

KAPITEL III. Unendliche Raumgitter.

§ 1. Allgemeines	91
§ 2. Methode	96
§ 3. Beispiele	101

KAPITEL IV. Vergleich mit der Erfahrung.

§ 1. Allgemeines	114
§ 2. Innere Schwingungen von Ionengruppen	115
§ 3. Gitterschwingungen	127
§ 4. Kritik auf die Annahmen, die der Theorie zu Grunde liegen	129
Zusammenfassung	132

EINLEITUNG.

Vorliegende Arbeit ist entstanden aus dem Versuch, einen Beitrag zu liefern zur theoretischen Deutung der Beobachtungen über das Reflexionsvermögen ultraroter Strahlung an Kristalloberflächen. Die wichtigsten experimentellen Untersuchungen über diesen Gegenstand sind für das „langwellige“ Spektralgebiet ¹⁾ von H. RUBENS und seinen Mitarbeitern ²⁾ angestellt worden. Besonders interessant sind auch die Messungen von CL. SCHÄFER und M. SCHUBERT ³⁾ im „kurzwelligen“ Spektralgebiet. Das Ergebnis dieser Messungen lässt sich im allgemeinen so aussprechen: das Reflexionsvermögen hat an den meisten Stellen des Spektrums einen verhältnismässig geringen Wert, steigt aber bei gewissen Werten der Wellenlänge äusserst schnell, und gibt ein stark ausgeprägtes Reflexionsmaximum. ⁴⁾ Diese Reflexionsmaxima liegen bei den verschiedenen Kristallen an verschiedenen Stellen des Spektrums; auch die Anzahl dieser Maxima ist in hohem Masse von der Art des betreffenden Kristalles abhängig.

Nach der heutigen Vorstellung über die Struktur der Kristalle kann man diese Erscheinungen sehr einfach deuten. Ein Kristall ist nämlich ein Raumgitter, dessen Bausteine aus — im allgemeinen elektrisch geladenen — Atomen gebildet sind. Diese

¹⁾ Damit pflegt man das Spektralgebiet mit Wellenlängen grösser als etwa 20 μ anzudeuten. Das ultrarote Spektralgebiet mit kleineren Wellenlängen heisst das «kurzwellige» Gebiet.

²⁾ H. RUBENS, Berl. Ber. 1915 S. 4; TH. LIEBISCH u. H. RUBENS, Berl. Ber. 1919 S. 198 u. 876. Nähere Literaturangabe siehe Encykl. d. Math. Wissenschaften V. 2, 5, Art. von M. BORN. S. 622.

³⁾ CL. SCHÄFER u. MARTHA SCHUBERT, Ann. d. Ph. (4) 50 (1916) S. 283; Ztschr. f. Phys. 7 (1921) S. 297, S. 309 u. S. 313.

⁴⁾ Siehe die Figuren in Kap. IV, wo das Reflexionsvermögen als Funktion der Wellenlänge graphisch dargestellt wird.

können, wie aus der allgemeinen, von M. BORN ¹⁾ ausgebildeten, Kristalltheorie hervorgeht, im Gitterverbande gewisse Eigenschwingungen ausführen, und zwar in endlicher Anzahl. ²⁾ Fällt nun auf den Kristall eine elektromagnetische Welle von einer Schwingungszahl die der Schwingungszahl einer solchen Eigenschwingung gleich, oder doch wenigstens annähernd gleich ist, so kann diese Eigenschwingung unter Umständen durch Resonanz besonders stark angeregt werden, wobei die Energie dieser Schwingung der Energie der Strahlung entnommen wird. Es tritt also eine starke Absorption der betreffenden Strahlenart ein. Andererseits findet man aber auch eine besonders starke Reflexion, da bekanntlich nach der Maxwell'schen Theorie das Reflexionsvermögen nahezu in gleicher Weise mit dem Extinktionskoeffizienten ab und zunimmt. ³⁾ Ist dagegen die Frequenz der auffallenden Strahlung von den Eigenfrequenzen des Gitters merklich verschieden, so kommt keine Resonanz, und also auch keine besonders starke Absorption und Reflexion zustande. Jedes Reflexionsmaximum bezieht sich daher auf eine im Kristallgitter vorhandene Eigenschwingung. Damit ist das Problem dieser „Reststrahlen“ auf das Problem der Eigenschwingungen der Kristallgitter zurückgeführt. Umgekehrt gilt aber *nicht*, dass jede im Gitter mögliche Eigenschwingung eine aussergewöhnlich starke Reflexion gleichfrequenter Strahlung veranlasst. Um dies einzusehen muss man bedenken, dass der Einfluss der Strahlung, die wir immer als polarisiert voraussetzen wollen, auf die Ionen im Gitter als die Wirkung eines homogenen elektromagnetischen Wechselfeldes zu betrachten ist, weil die hier in Betracht kommenden

¹⁾ M. BORN: Dynamik der Kristallgitter. M. BORN: Ztschr. f. Phys. 7 (1921) S. 217; 8 (1922) S. 390. Encykl. d. Math. W. V. 2. 5: Art. von M. BORN über Atomtheorie des festen Zustandes.

²⁾ Wir werden in Kap. III noch näher darauf zurückkommen.

³⁾ Die hier angestellte Betrachtung bezweckt nur, ein ziemlich rohes Bild von den Vorgängen zu entwerfen. In Wirklichkeit sind die Eigenfrequenz und die Frequenz maximaler Reflexion nicht genau gleich. Da vorliegende Arbeit jedoch keine numerischen Rechnungen enthält, ist dieser kleine Unterschied hier belanglos. Vgl. K. FÜRSTERLING, Ann. d. Phys. (4) 61 (1920) S. 577.

Wellenlängen des ultraroten Spektrums sehr gross sind im Vergleich zu den Abständen der Ionen im Gitter. Dabei kann man, wie fast immer in solchen Fällen, den Einfluss des magnetischen Wechselfeldes gegenüber den des elektrischen Feldes vernachlässigen, und also die Strahlung als ein elektrisches Wechselfeld auffassen. Nun ist aber klar, dass irgendeine Eigenschwingung nur dann von dem Wechselfelde angeregt werden kann, wenn bei dieser Schwingung ein elektrisches Moment ¹⁾ auftritt mit einer von Null verschiedenen Komponente in der Richtung des Feldes: sonst kann ja die Strahlung keine Arbeit an dem schwingenden System leisten, und also auch nicht dessen kinetische Energie vergrössern. Es gibt demnach zwei Fälle, wo keine stärkere Reflexion auftritt, obwohl die Frequenz der Strahlung genau einer Eigenfrequenz des Gitters gleich ist. Erstens ist dies der Fall, wenn der elektrische Vektor der einfallenden, polarisierten Strahlung senkrecht zum Vektor des bei der Eigenschwingung auftretenden elektrischen Moments steht, und zweitens wenn das elektrische Moment der Eigenschwingung Null ist. Eigenschwingungen der letzten Art werden wir *inaktiv* nennen, im Gegensatz zu den Schwingungen mit einem von Null verschiedenen elektrischen Moment, die *aktiv* heissen. Um zu entscheiden, ob eine bestimmte Eigenfrequenz des Gitters aktiv oder inaktiv ist, ist es nötig die *Schwingungsform* zu kennen, d.h. man muss wissen in welcher Weise die Ionen gegen einander schwingen.

Die vollständige Deutung des experimentellen Materials würde nun nach obigen Betrachtungen zu der folgenden, sehr umfangreichen theoretischen Aufgabe führen: Man müsste für jedes beliebige Raumgitter die Schwingungszahlen der Eigenschwingungen und die dazu gehörigen Schwingungsformen, sowie die Anzahl der optisch aktiven und inaktiven Schwingungen und die Richtung des elektrischen Moments be-

¹⁾ Dieser Begriff wird an dieser Stelle als aus der Experimentalphysik bekannt vorausgesetzt. Später (S. 10) wird die genaue, für unseren Zweck geeignete Definition angegeben.

Konstante nicht mehr aus, und zwar wächst die Anzahl dieser unbekannten Konstanten sehr schnell mit der Anzahl der Ionen. In diesen Fällen fehlt immer das nötige experimentelle Material zur Berechnung dieser Konstanten, und damit ist vorläufig die Möglichkeit zur theoretischen Berechnung der Eigenfrequenzen abgeschnitten.¹⁾

Was den zweiten Teil der auf Seite 3 formulierten, allgemeinen Aufgabe betrifft, nämlich: die Bestimmung der Schwingungsformen, der Anzahl optisch aktiver und nicht-aktiver Schwingungen, und der Richtung des elektrischen Moments bei aktiven Schwingungen, dafür lässt sich eine Lösung finden, die der Sache beträchtlich weiter auf den Grund geht als dies bis jetzt geschehen ist.

Ebenso wie die Berechnung der Schwingungszahlen, so gehört auch die *vollständige* Bestimmung der Schwingungsform zu den numerischen Rechnungen. Jedoch stellt sich heraus, dass es möglich ist, durch Berücksichtigung der *Symmetrieeigenschaften* des Raumgitters sehr viel über die Schwingungsformen zu erfahren, und die Frage nach der Anzahl aktiver und inaktiver Schwingungen und nach der Richtung des elektrischen Moments gewissermassen vollständig zu lösen. Die Untersuchung nach dem Einfluss der Kristallsymmetrie auf die Eigenschwingungen bildet den Hauptgegenstand dieser Arbeit. Was sich hierbei über die Schwingungsformen ergibt, hat an sich nur ein theoretisches Interesse, da eine direkte Prüfung wohl nicht möglich ist. Dagegen sind die daraus abgeleiteten Schlüsse hinsichtlich der Fragen, die sich auf das elektrische Moment beziehen, deshalb wichtig, weil sie direkt mit der Erfahrung verglichen werden können. Man kann mit Recht hoffen, dass sich daraus, wenn vollständigere Messungen des Reflexionsvermögens ultraroter Strahlung vorliegen, eine Methode ergeben wird, um die durch Röntgen-

¹⁾ Es wäre vielleicht möglich, noch einige einfache Gitter zu finden, die zu numerischen Rechnungen geeignet sind; doch wäre kaum zu erwarten, dass solche Rechnungen den Einblick in die Natur der Sache wesentlich vertiefen würden.

stimmen.¹⁾ Diese Aufgabe ist nur in wenigen, sehr einfachen Fällen gelöst worden. Hier sind an erster Stelle die von M. BORN ausgeführten Rechnungen bei den Alkali-Haloïden, Zinkblende, Flussspat, usw. zu erwähnen²⁾. Das Ergebnis dieser Rechnungen stimmte zum Teil sehr gut mit der Erfahrung überein, bei den Silber- und Thalliumsalzen dagegen ist diese Übereinstimmung weniger befriedigend.

Wir wollen uns nun klar machen, inwiefern eine Weiterbildung der Theorie für verwickeltere Gitter Erfolg verspricht. In sämtlichen oben aufgezählten Fällen gibt es nur eine aktive Eigenschwingung, die dadurch entsteht, dass das Gitter der Metallionen als starres Gebilde gegen das ebenfalls starre Gitter der übrigen Ionen schwingt³⁾. Die Frequenz der Eigenschwingung hängt demnach nur ab von den bekannten Massen der Ionen und den Bindungskräften zwischen den Ionen dieser beiden Gitter. Diese lassen sich nach der Bornschen Theorie⁴⁾ in einer Konstante zusammenfassen. Da man über die Grössen der Bindungskräfte zwischen den Ionen bei der grossen Unbestimmtheit der Bohrschen Vorstellungen über den Bau der Elektronenhüllen noch sehr wenig Quantitatives sagen kann, muss man diese Konstante aus anderen Kristalleigenschaften zu bestimmen versuchen. Das ist nun in oben erwähnten Fällen mit Hilfe der Kompressibilität und Dielektrizitätskonstante auch wirklich gelungen.

Geht man nun aber über zu Kristallen, die aus mehreren Ionenarten zusammengesetzt sind, so kommt man mit einer

¹⁾ Es wäre auch sehr wünschenswert, etwas näher auf die Frage betreffs den Absolutwert des Reflexionsvermögens als Funktion der Frequenz der auffallenden Strahlung und der Temperatur eingehen zu können. Solange es aber noch keine Theorie der Energiedissipation in Kristallen gibt ist daran nicht zu denken.

²⁾ M. BORN. Berl. Ber. 1918 S. 604; Phys. Ztschr. 19 (1918) S. 539; Ann. d. Phys. 61 (1919) S. 87; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 21 S. 199, 533. M. BORN u. E. BORMANN, Ann. d. Phys. 62 (1920) S. 218. Siehe auch: W. DEHLINGER, Phys. Ztschr. 15 (1914) S. 276.

³⁾ Vgl. Kap. III.

⁴⁾ l.c.

analyse gefundenen Kristallgitter auf ihre Richtigkeit zu prüfen.¹⁾

Was nun die Methode betrifft, sei Folgendes bemerkt: Es gibt nach SCHÖNFLIES²⁾ 230 nach ihren Symmetrieeigenschaften verschiedene Raumgitter; jede Symmetrieart ist durch eine der 230 räumlichen Gruppen von Deckoperationen definiert. Die oben formulierte Aufgabe führt also dahin, dass man für jedes Punktsystem, welches eine dieser räumlichen Gruppen zulässt, die verschiedenen Schwingungsformen und das Verhalten des elektrischen Moments untersuchen muss. Das Problem in dieser Form anzugreifen, wäre sehr mühsam. Glücklicherweise kann man die Sache erheblich vereinfachen, wenn man bedenkt, dass nach dem Gesetz des Isomorphismus³⁾ der 230 räumlichen Gruppen mit den 32 Punktgruppen, die bekanntlich die 32 Kristallklassen bestimmen, eine enge Beziehung besteht zwischen den Symmetrieeigenschaften der unendlichen Gitter und den Symmetrieeigenschaften der endlichen Punktsysteme. Es liegt also der Gedanke nahe, zuerst die Theorie der endlichen Punktsysteme zu entwickeln, und dann eine allgemeine Methode zu suchen um die dort erhaltenen Resultate auf die unendlichen Raumgitter auszudehnen.

In der Weise erreicht man zwei wesentliche Vorteile: Erstens ist die Theorie der Eigenschwingungen endlicher Punktsysteme an sich physikalisch wichtig. Es gibt nämlich in vielen Kristallen gewisse Ionengebilde, wie CO_3^{--} , NO_3^- , SO_4^{--} , usw., die durch besonders starke Kräfte zusammengehalten werden, in der Weise, dass man in erster Näherung die inneren Schwingungen als unabhängig vom Gitterverbande ansehen darf. Die Deutung

¹⁾ Mehr als die Möglichkeit zur nachträglichen Prüfung kann dabei nicht herauskommen. An eine Gitterbestimmung ist nicht zu denken, da natürlich die durch Reflexionsmessungen gefundenen Resultate keine eindeutigen Schlüsse auf die Gitterstruktur gestatten.

²⁾ A. SCHÖNFLIES. Kristallsysteme und Kristallstruktur.

³⁾ Siehe A. SCHÖNFLIES l.c. S. 364. Eine kurze Zusammenfassung der für unseren Zweck wichtigsten Resultate der Theorie der Raumgruppen werden wir in Kap. III, § 1 geben.

der Reflexionsmaxima, die mit diesen inneren Schwingungen zusammenhängen, führt also sofort auf das Problem der Eigenschwingungen endlicher Punktsysteme. Auch in der Theorie der Zerstreuung des Lichtes wird man zum selben Problem geführt: in einer Arbeit über diesen Gegenstand hat M. BORN ¹⁾ die Frage nach den Eigenschwingungen von Punktsystemen, die eine Gruppe von Deckoperationen zulassen, zum ersten Mal gestellt, und dieselbe für einen speziellen Fall gelöst. ²⁾

Ein zweiter Vorteil ist, dass eine Untersuchung sämtlicher 230 theoretisch möglichen Gitter nun überflüssig wird, wenn man nur in jedem speziellen Fall nach einem allgemeinen Prinzip feststellen kann, wie man die bei den endlichen Punktsystemen erhaltenen Resultate auf die Raumgitter ausdehnen muss. (Siehe Kap. III). Dies leuchtet umso mehr ein da man weiss, dass in der Natur nur eine verhältnismässig geringe Anzahl dieser Gitter vorherrscht.

¹⁾ M. BORN. Verh. d. D. Phys. Ges. 1917 S. 243.

²⁾ Nämlich für endliche Systeme, die die Operationen der Vierergruppe zulassen, ohne spezielle Berücksichtigung der Punkte auf den Symmetrieachsen. Bei dem Versuch, diese Theorie weiterzubilden, und zwar in Bezug auf die Systeme mit der Tetraedergruppe, hat sich ein Versehen eingeschlichen.

KAPITEL I.

Endliche Punktsysteme nicht-regulärer Symmetrie.

§ 1. ALLGEMEINES.

Wir betrachten ein beliebiges, endliches System, zusammengesetzt aus s Partikeln $P_1 \dots P_k \dots P_s$ mit den Massen $m_1 \dots m_k \dots m_s$ und den elektrischen Ladungen $e_1 \dots e_k \dots e_s$. Es wird vorausgesetzt, dass zwischen den Partikeln nur Zentralkräfte wirken, unter deren Einfluss das System in stabilem Gleichgewicht ist.

Wir suchen nun Schwingungen dieses Systems mit der Frequenz ω , wobei die Partikel P_k mit den Amplituden U_k schwingen. Die Komponenten dieser Amplituden nach den drei Achsen eines rechtwinkligen Achsensystems seien: U_{kx} , U_{ky} , und U_{kz} . Man weiss nun aus der analytischen Mechanik,¹⁾ dass diese Schwingungen bestimmt werden durch $3s$ lineare, homogene Gleichungen zwischen den Amplitudenkomponenten, deren Koeffizienten lineare Funktionen von ω^2 sind. Man kann diese Gleichungen so schreiben, dass nur die Hauptdiagonale der Determinante dieser Gleichungen die Terme mit ω^2 enthält. Als allgemeine Form kann man also angeben²⁾:

$$\omega^2 m_k U_{kx} + \sum_{k'} \sum_y \begin{pmatrix} k & k' \\ x & y \end{pmatrix} U_{k'y} = 0 \dots \dots \dots (1)$$

Dabei bedeutet $\sum_{k'}$ eine Summation über die Werte 1 bis s . \sum_y bedeutet eine Summation über x, y und z . Die Symbole $\begin{pmatrix} k & k' \\ x & y \end{pmatrix}$ sind Abkürzungen für gewisse, reelle Konstanten, die für jedes

¹⁾ Siehe z. B. WHITTAKER, *Analytical Dynamics*. S. 177.

²⁾ Die Bezeichnungen sind den Arbeiten von M. BORN (l.c.) entnommen, um später einen bequemen Übergang zu den unendlichen Gittern zu haben.

Wertepaar (k, k') und für jede Kombination (x, y) definiert sind; ihre Grösse wird bestimmt durch die Kräfte zwischen den Ionen, und die Struktur und Dimensionen des Punktsystems. Dieselben Konstanten treten auch auf als Koeffizienten im Ausdruck für die potentielle Energie, geschrieben als homogene quadratische Funktion der Verrückungen der Partikel aus ihren Gleichgewichtslagen.

Die $3s$ Gleichungen (1) ergeben nur dann eine von Null verschiedene Lösung für die Amplitudenkomponenten, wenn die Determinante Δ der Koeffizienten verschwindet. Das gibt eine Gleichung des $3s^{\text{ten}}$ Grades in ω^2 , deren Wurzeln sämtlich reell und positiv oder Null sind ¹⁾. Zu jeder Wurzel kann man mit den Gleichungen (1) die Verhältnisse der Amplitudenkomponenten berechnen. Es gibt also $3s$ Frequenzen, und zu jeder Frequenz gehört eine charakteristische Schwingungsform. Anders wird es jedoch, wenn die Gleichung $\Delta = 0$ eine oder mehrere mehrfache Wurzeln hat. Nach einem allgemeinen Theorem ²⁾ sind nämlich von den $3s$ Gleichungen (1) nur $(3s - k)$ von einander unabhängig, wenn man in die Koeffizienten für ω eine k -fache Wurzel der Gleichung $\Delta = 0$ einsetzt. Zu mehrfachen Wurzeln gehört also nicht eine bestimmte Schwingungsform, sondern unendlich viele, und zwar gehört zu einer k -fachen Wurzel eine $(k - 1)$ -fach-unendliche Mannigfaltigkeit von Schwingungsformen. Schon bei den allgemeinsten Punktsystemen spielen diese mehrfachen Wurzeln eine Rolle, nämlich bei den sogenannten Nullfrequenzen. Man sieht leicht, dass $\omega = 0$ eine 6-fache Wurzel der Gleichung $\Delta = 0$ sein muss. Denn erteilt man den Punkten des Systems solche Verrückungen, dass diese einer Translation des ganzen Systems in der X -, Y - oder Z -Richtung, oder einer Rotation um eine der Koordinatenachsen entsprechen, so kehrt das System überhaupt nicht (mit der Frequenz 0) zu seinem ursprünglichen Zustand zurück. Jeder dieser Bewegungen ent-

¹⁾ Vgl. WHITTAKER l.c.

²⁾ Siehe G. KOWALEWSKY. Einführung in die Determinanten-Theorie §§ 115, 116, S. 272.

spricht also eine Frequenz Null: $\omega = 0$ ist demnach eine 6-fache Wurzel ¹⁾. Nach dem oben erwähnten Theorem muss sich infolgedessen eine 5-fach-unendliche Mannigfaltigkeit von „Schwingungsformen“ ergeben. Und das ist offenbar der Fall, weil man doch durch eine beliebige Translation, verbunden mit einer beliebigen Rotation ∞^5 Bewegungsformen erzielen kann. Ausser diesen trivialen Nullfrequenzen werden wir in manchen Fällen noch andere mehrfache Wurzeln finden, die für das Verständnis der möglichen Schwingungsformen von wesentlicher Bedeutung sind.

Um in jedem Falle entscheiden zu können, ob eine Schwingung aktiv oder inaktiv ist, muss man das elektrische Moment berechnen, definiert als Vektor M , dessen Komponenten gegeben sind durch:

$$M_x = \sum_{k=1}^s e_k U_{kx}; \quad M_y = \sum_{k=1}^s e_k U_{ky}; \quad M_z = \sum_{k=1}^s e_k U_{kz}. \quad (2)$$

In dem allgemeinen Falle, wo das Punktsystem keine Symmetrieeigenschaften ²⁾ hat, und keine ganz speziellen Beziehungen zwischen den verschiedenen, das System bestimmenden Grössen vorliegen, sind sämtliche Schwingungen aktiv. Auf einen speziellen Fall sei noch hingewiesen: Wenn alle Partikel des Systems gleiche Massen und gleiche Ladungen haben, kann auf Grund des Schwerpunktsatzes kein elektrisches Moment in irgend einer Richtung entstehen.

Im Folgenden wird nun der Einfluss der verschiedenen möglichen Symmetrieelemente und Kombinationen von Symmetrieelementen auf die Schwingungen untersucht. Die Tatsache, dass ein Punktsystem die Deckoperationen einer Symmetriegruppe zulässt, muss sich in gewissen Beziehungen zwischen den Koeffizienten $\begin{pmatrix} k & k' \\ x & y \end{pmatrix}$ äussern. Der direkteste Weg

¹⁾ Nur wenn sämtliche Punkte des Systems auf einer Gerade liegen, gibt es nur zwei Rotationen, und $\omega = 0$ ist eine 5-fache Wurzel. Im trivialen Falle $s = 1$ ist ω eine 3-fache Wurzel.

²⁾ Die einzige Deckoperation für diese Systeme ist die Identität. SCHÖNFLIES (l.c.) bezeichnet die bezügliche Gruppe mit O_1 , indem er die Identität als Drehung um eine «einzählige Symmetrieachse» auffasst.

wäre also, diese Beziehungen zu suchen und deren Einfluss auf die Schwingungen zu ermitteln. Ersteres könnte dadurch geschehen, dass man auf die genaue, hier nicht angegebene, ¹⁾

Definition der Konstanten $\begin{pmatrix} k & k' \\ x & y \end{pmatrix}$ zurückgreift, und daraus, mit Hilfe geometrischer Erwägungen, die gesuchten Beziehungen ableitet.

Wir haben jedoch diese Methode nicht gewählt, weil ihre Durchführung in vielen Fällen sehr mühsam ist. Die gegebene Methode hat dagegen den Vorzug, von einer Betrachtung dieser Koeffizienten ganz unabhängig zu sein; auch kommen die Schwingungsformen, worauf es doch schliesslich ankommt, in ganz natürlicher Weise zum Vorschein, was von der anderen Methode nicht gesagt werden kann.

§ 2. PUNKTSYSTEME MIT EINER SYMMETRIEEBENE ²⁾.

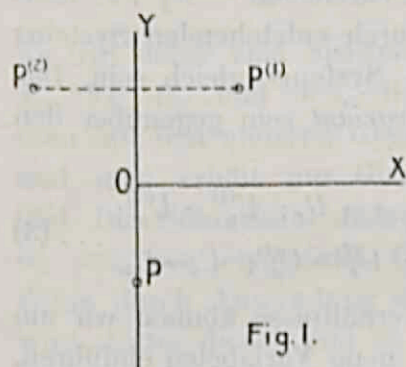


Fig. 1.

Wir nehmen die YZ -Ebene eines rechtwinkligen Achsensystems als Symmetrieebene des betrachteten Punktsystems an. Im Halbraum $x > 0$ sollen m Punkte $P_x^{(1)}$ liegen ($x = 1, \dots, m$); die daraus durch Spiegelung an der YZ -Ebene hervorgehenden Punkte bezeichnen wir mit $P_x^{(2)}$. Schliesslich sollen in

der Symmetrieebene k_e Punkte $P_{x'}$ liegen ³⁾ ($x' = 1 \dots k_e$).

¹⁾ Vgl. aber Kap. III.

²⁾ Die Schönfliessche Bezeichnung der zugehörigen Symmetriegruppe ist C_1^h .

³⁾ Die spezielle Berücksichtigung dieser Punkte in der Symmetrieebene geschieht zunächst zwecks grösserer Allgemeinheit. Zwar liesse sich dies vermeiden, jedoch wäre das nicht empfehlenswert. Wir werden am Ende dieses Paragraphen auf diese Frage zurückkommen. Was die Bezeichnungen betrifft, sei für dieses Kapitel Folgendes festgestellt: Die Anzahl der beliebigen, nicht auf irgendeiner Symmetrieebene oder -achse liegenden Punkte sei m ; die Anzahl der Punkte auf einer Symmetrieebene wird mit

Wir wollen aber im Folgenden die Indices x und x' immer weglassen, um in den späteren verwickelteren Fällen keine störende Anhäufung der Indices zu erhalten. Es sollen daher die Punkte mit $P^{(1)}$, $P^{(2)}$ und P bezeichnet werden, und die zugehörigen Amplitudenkomponenten mit $U_x^{(1)}$, $U_x^{(2)}$, U_x usw. Diese letzten Grössen treten jetzt in dem allgemeinen Gleichungssystem (1) als Variablen auf. Eine einfache Überlegung zeigt nun, welchen Bedingungen die $3s = 3(2m + k_v)$ Schwingungen infolge des Auftretens der Symmetrieebene genügen müssen. Wenn nämlich für irgendeine mögliche Schwingung des Systems die Amplitudenkomponenten die bestimmten Werte $U_x^{(1)}$, $U_x^{(2)}$, U_x , $U_y^{(1)}$, \dots usw. haben, so ist auch eine Schwingung möglich, die durch die Werte $-U_x^{(2)}$, $-U_x^{(1)}$, $-U_x$, $U_y^{(2)}$, usw. charakterisiert ist, und zwar müssen diese beiden Schwingungen dieselbe Frequenz aufweisen. Wenn man also in dem allgemeinen Gleichungssystem (1) die erstgenannten Variablen $U_x^{(1)}$ \dots usw. durch die Variablen $-U_x^{(2)}$ \dots usw. ersetzt, soll jede Lösung des dadurch entstehenden Systems einer Lösung des ursprünglichen Systems gleich sein. Das heisst: Es soll das System (1) *invariant* sein gegenüber den Substitutionen:

$$\begin{aligned} U_x^{(1)} &\rightarrow -U_x^{(2)}; & U_x^{(2)} &\rightarrow -U_x^{(1)}; & U_x &\rightarrow -U_x; & U_y^{(1)} &\rightarrow U_y^{(2)}; \\ U_y^{(2)} &\rightarrow U_y^{(1)}; & U_y &\rightarrow U_y; & U_z^{(1)} &\rightarrow U_z^{(2)}; & U_z^{(2)} &\rightarrow U_z^{(1)}; & U_z &\rightarrow U_z. \end{aligned} \quad (3)$$

Die daraus sich ergebenden Verhältnisse können wir am besten übersehen, indem wir jetzt neue Variablen einführen, definiert durch:

$$\begin{aligned} V_x &= U_x^{(1)} + U_x^{(2)} & V_y &= U_y^{(1)} - U_y^{(2)} & V_z &= U_z^{(1)} - U_z^{(2)} \\ W_x &= U_x^{(1)} - U_x^{(2)} & W_y &= U_y^{(1)} + U_y^{(2)} & W_z &= U_z^{(1)} + U_z^{(2)} \\ U_x &= U_x & U_y &= U_y & U_z &= U_z \end{aligned} \quad (4)$$

Dadurch wird das System (1) transformiert in ein anderes,

h_h oder h_v angedeutet, je nachdem die Achse horizontal oder vertikal steht. Ebenso ist die Anzahl der in einer Symmetrieebene liegenden Punkte k_h oder k_v je nachdem die Ebene horizontal oder vertikal steht. Liegt ein Punkt sowohl auf einer Symmetrieebene, wie in einer Symmetrieebene, so bleibt die Bezeichnung h_h oder h_v .

ebenfalls lineares, System S mit den $3(2m + k_e)$ Variablen V_x, W_x, U_x usw. Auch dieses System soll gegenüber den Substitutionen (3) invariant sein. Offenbar bleiben dabei die Variablen W_x, W_y, W_z, U_y und U_z unverändert, während die Variablen V_x, V_y, V_z und U_x das Vorzeichen wechseln. Es sei nun irgendeine Gleichung ¹⁾ des Systems S :

$$\sum_x a_x V_x + b U_x + \sum_x c_x W_x + d U_y + e U_z = 0 \quad \dots (5)$$

Durch die Substitutionen (3) transformiert sich (5) in:

$$-\sum_x a_x V_x - b U_x + \sum_x c_x W_x + d U_y + e U_z = 0 \quad \dots (5a)$$

Diese Gleichung soll also ebenfalls zum System S gehören ²⁾. Durch Addition und Subtraktion folgt aus (5) und (5a):

$$\sum_x a_x V_x + b U_x = 0 \quad \dots \dots \dots (6a)$$

$$\sum_x c_x W_x + d U_y + e U_z = 0 \quad , \quad \dots \dots (6b)$$

Es tritt daher eine Spaltung auf zwischen den Variablen V_x, V_y, V_z, U_x und W_x, W_y, W_z, U_y, U_z . Dasselbe kann man mit den anderen Gleichungen des Systems S vornehmen, und man erhält nur Gleichungen von den Typen (6a) oder (6b). Die Gesamtzahl dieser Gleichungen beträgt $3(2m + k_e)$, da wir von ebensoviel Gleichungen ausgegangen sind, und daran durch Anwendung der Substitutionen (3) nichts geändert wird. Unter diesen gibt es $(3m + k_e)$ Gleichungen vom Typus (6a) und $(3m + 2k_e)$ vom Typus (6b), denn nur so findet man in jeder Gruppe soviel Gleichungen wie die Anzahl der betreffenden Variablen beträgt, und das ist nötig, denn sonst

¹⁾ Diese Gleichung ist so zu verstehen, dass die Grössen U, V, W und auch b, d, e, a_x, c_x mit Indices x' oder x versehen sind, und dass nach x' und x summiert wird ($x' = 1 \dots k_e$; $x = 1 \dots m$). Weil diese Indices einfachheitshalber weggelassen wurden, müssen jetzt auch die Summenzeichen \sum und \sum' unterbleiben.

²⁾ Es ist auch möglich, dass (5a) nicht zu S gehört, sondern eine lineare Kombination der Gleichungen S darstellt. In dem letzten Falle kann man es aber immer so einrichten, dass (5a) schliesslich doch zu S gehört, indem man S durch geeignete lineare Kombinationen umformt.

würde man in einer der Gruppen zu wenig Gleichungen finden, und das würde bedeuten, dass das ursprüngliche System nicht aus unabhängigen Gleichungen besteht. Man sieht aber leicht, dass dies unmöglich ist.

Das Ergebnis aus obigen Betrachtungen lässt sich folgendermaßen aussprechen: Das ursprüngliche System S spaltet in zwei Teilsysteme S_1 und S_2 ; S_1 besteht aus $(3m + k_r)$ Gleichungen mit den Variablen V_x, V_y, V_z, U_x (und selbstverständlich ω^2), S_2 aus $(3m + 2k_r)$ Gleichungen mit den Variablen W_x, W_y, W_z, U_y, U_z (und ω^2).

Wir bezeichnen nun die Determinanten der Koeffizienten der Systeme S_1 und S_2 mit Δ_1 und Δ_2 . Beide sind Funktionen von ω^2 .

Man kann nun offenbar auf zwei Weisen erreichen, dass den Gleichungen der Systeme S_1 und S_2 genügt wird ¹⁾, nämlich:

$$\text{entweder } \Delta_1 = 0; W_x = W_y = W_z = U_y = U_z = 0 \quad (7a)$$

$$\text{oder } \Delta_2 = 0; V_x = V_y = V_z = U_x = 0 \quad . \quad . \quad (7b)$$

Also auch die Lösungen spalten in zwei Gruppen. Für die eine Gruppe (7a) gilt $\Delta_1 = 0$. Das ist eine Gleichung des $(3m + k_r)$ ten Grades in ω^2 , und diese ergibt $(3m + k_r)$ Werte für ω^2 , d.h. $(3m + k_r)$ Frequenzen. Hier gilt, nach (7a) mit Rücksicht auf die Definition der Variablen W :

$$U_x^{(1)} = U_x^{(2)}; U_y^{(1)} = -U_y^{(2)}; U_z^{(1)} = -U_z^{(2)}; U_y = 0; U_z = 0. \quad (8a)$$

Es schwingen also bei diesen $(3m + k_r)$ Schwingungen zwei zur YZ -Ebene spiegelbildlich gelegene Punkte in der Weise, dass die Komponenten senkrecht zur Symmetrieebene gleich sind, während die Komponenten parallel zu dieser Ebene das entgegengesetzte Vorzeichen haben. Die Punkte P schwingen senkrecht zur Symmetrieebene.

Für die zweite Gruppe (7b) gilt $\Delta_2 = 0$. Das ist eine Gleichung des $(3m + 2k_r)$ ten Grades in ω^2 , und dieselbe ergibt also $(3m + 2k_r)$ Frequenzen. Diese Schwingungen sind nach (7b),

¹⁾ Die Frage inwiefern damit sämtliche Bewegungsmöglichkeiten des Systems gefunden werden, wird auf Seite 16 näher erörtert.

mit Rücksicht auf die Definition der Variablen V , charakterisiert durch:

$$U_x^{(1)} = -U_x^{(2)}; U_y^{(1)} = U_y^{(2)}; U_z^{(1)} = U_z^{(2)}; U_x = 0 \dots (8b)$$

Das heisst aber, dass diese $(3m + 2k_r)$ Schwingungen symmetrisch zur Symmetrieebene erfolgen.

Damit ist gezeigt, dass die $3s = 3(2m + k_r)$ Schwingungen, welche nach der allgemeinen Theorie (S. 9) vorhanden sein müssen, in zwei Gruppen gespalten sind: $(3m + k_r)$ Schwingungen vom Typus (8a) und $(3m + 2k_r)$ Schwingungen vom Typus (8b).¹⁾

Wie aber schon in § 1 dieses Kapitels betont wurde, sind bei jedem²⁾ endlichen Punktsystem 6 uneigentliche Schwingungen zu erwarten, für welche $\omega^2 = 0$, und die den 3 Translationen und Rotationen des ganzen Systems entsprechen. Nun gehören ersichtlich die Translation parallel zur X -Achse, und die Rotationen um die Y - und Z -Achse zum Typus (8a), und die

¹⁾ Wir haben bei der Ableitung immer die Schwingungsgleichungen benutzt. Es möge hier bemerkt werden, dass man dasselbe Resultat auch bekommen kann, wenn man von dem quadratischen Ausdruck für die potentielle Energie ausgeht. Sind $u_x^{(1)}, u_y^{(1)}, u_z^{(1)}, u_x^{(2)}, u_y^{(2)}, u_z^{(2)}, u_x, u_y, u_z$ die Verrückungen der Partikel aus ihren Gleichgewichtslagen, so ist die potentielle Energie eine homogene quadratische Funktion dieser Grössen. Diese muss nun auch gegenüber den Substitutionen (3) invariant sein. Auch hier führt man neue Variablen ein, die den Variablen (4) genau nachgebildet sind, z.B.: $v_x = u_x^{(1)} + u_x^{(2)}$ usw. Man bekommt eine wiederum homogene, quadratische Funktion in den neuen Variablen. Diese muss nun so beschaffen sein, dass sie ungeändert bleibt, wenn die Variablen v_x, v_y, v_z und u_x das Vorzeichen wechseln. Daraus folgt, dass in diesem Ausdruck nur Kombinationen auftreten können der Variablen v_x, v_y, v_z und u_x , oder w_x, w_y, w_z, u_y und u_z , während jedoch Kombinationen von Variablen der einen Gruppe mit Variablen der anderen Gruppe ausgeschlossen sind. Die potentielle Energie lässt sich also spalten in zwei Teile, deren jeder nur die Variablen einer bestimmten Art enthält. Schliesslich muss man noch beweisen, dass dies auch eine Spaltung der Schwingungen verursacht. In diesem Falle ist das nun auch sehr einfach: wenn man nämlich die Schwingungsgleichungen herleitet aus dem Ausdruck für die potentielle Energie, so findet man zwei Systeme mit verschiedenen Variablen, und das verursacht bekanntlich eine Spaltung der Schwingungsformen.

²⁾ Mit einer, schon damals genannten Ausnahme.

Translationen parallel zur Y - und Z -Achse mit der Rotation um die X -Achse zum Typus (8b). Zu beiden Gruppen gehören 3 uneigentliche Schwingungen, und es bleiben $(3m + k_r - 3)$ bzw. $(3m + 2k_r - 3)$ Schwingungen übrig.

Besonders wichtig für unseren Zweck ist die Berechnung des bei einer Schwingung entstehenden *elektrischen Moments*.¹⁾ Man sieht ohne weiteres, dass für die Schwingungen (8a) gilt: $M_y = 0$, $M_z = 0$ d.h.: das Moment steht senkrecht zur Symmetrieebene. Für die Schwingungen (8b) dagegen findet man: $M_x = 0$; hier ist der Vektor M also parallel zur Symmetrieebene. Im allgemeinen ist $|M| > 0$; nur in besonderen Fällen kann es sich ereignen, dass $|M| = 0$ wird für eine gewöhnliche Schwingung. Erstens könnte dies durch das Hinzutreten neuer Symmetrieelemente veranlasst werden, wie später gezeigt wird. Da wir aber ausdrücklich Punktsysteme mit nur einer Symmetrieebene betrachten, können wir diesen Fall hier ausschliessen. Im übrigen können nur ganz zufällige Beziehungen zwischen Ladungen und Massen der Punkte das Nullwerden der Grösse $|M|$ bewirken; das fällt daher ganz aus dem Rahmen einer allgemeinen Theorie. Das betrachtete Punktsystem kann demnach $3(2m + k_r - 2)$ aktive Schwingungen ausführen, von denen $(3m + k_r - 3)$ ein elektrisches Moment senkrecht zur Symmetrieebene, und $(3m + 2k_r - 3)$ ein Moment parallel zu dieser Ebene aufweisen.

Es soll jetzt die Frage erörtert werden, inwiefern die zwei Lösungssysteme (7a) und (7b) wirklich die vollständige Lösung der Systeme S_1 und S_2 bilden. Offenbar ist das nur der Fall, wenn $\Delta_1 = 0$ und $\Delta_2 = 0$ keine gemeinschaftliche Wurzel haben. Denn nur dann folgt aus $\Delta_1 = 0$ wegen $\Delta_2 \neq 0$, dass die Variablen des Systems S_2 Null sein müssen. Ist aber ω_1^2 eine Wurzel der *beiden* Gleichungen $\Delta_1 = 0$ und $\Delta_2 = 0$, so ist es garnicht nötig, die Variablen in S_1 oder S_2 Null zu setzen. Man kann jetzt vielmehr die beiden Systeme S_1 und S_2 in der gewöhnlichen Weise lösen. Es ist in jedem System auf Grund der Beziehungen $\Delta_1 = 0$ und

¹⁾ Definition S. § 1.

$\Delta_2 = 0$ eine Gleichung überflüssig, und man bekommt daher $(3m + k_v - 1) + (3m + 2k_v - 1) = 3(2m + k_v) - 2$ Gleichungen zur Bestimmung der $3(2m + k_v) - 1$ unbekannten Verhältnisse $\frac{W_x}{W_y}$ usw., also eine Gleichung zu wenig. Daraus folgt, dass zu der Frequenz ω_1 unendlich viele Schwingungsmöglichkeiten gehören wie es nach dem allgemeinen Satze (S. 9) auch sein soll, da ja nach den obigen Voraussetzungen ω_1^2 eine Doppelwurzel des Systems S ist. Es fragt sich nun, ob dieser Fall bei den Punktsystemen dieser Symmetrieart wirklich zutreffen kann. Zunächst ist klar, dass dies im allgemeinen Fall für eine gewöhnliche Schwingung unmöglich ist, weil die Schwingungen, die sich aus S_1 und S_2 ergeben, völlig verschieden sind. Es kommen also nur die Nullfrequenzen in Betracht. Tatsächlich ist $\omega^2 = 0$ eine gemeinschaftliche Wurzel für $\Delta_1 = 0$ und $\Delta_2 = 0$ und zwar für beide Gleichungen dreifach. In ähnlicher Weise wie oben leitet man hieraus ab, dass zu der Wurzel $\omega^2 = 0$ ∞^5 Bewegungsmöglichkeiten gehören, wie es auch sein soll.

Dasselbe Ergebnis muss natürlich bei jedem beliebigen endlichen Punktsystem herauskommen, wie in § 1 schon betont wurde. Es wird daher unnötig sein, das singuläre Verhalten der Nullfrequenzen in jedem einzelnen Fall näher zu betrachten, und dementsprechend werden wir im folgenden die zu den Translationen parallel zu den Achsen und den Rotationen um die Achsen gehörenden Nullfrequenzen als sechs einfache Wurzeln ansehen, statt, wie es eigentlich sein sollte, als eine sechsfache Wurzel.

Es sind in den obigen Überlegungen die Punkte P in der Symmetrieebene immer speziell berücksichtigt worden. Man könnte dies vermeiden, indem man die Punkte in der Symmetrieebene durch einen Grenzprozess aus den anderen Punkten entstehen lässt ¹⁾. Wir haben jedoch diese Methode nicht

¹⁾ Man könnte z.B. folgendermassen vorgehen: Man betrachtet ein System ohne Punkte in der Symmetrieebene. Im Halbraum $x > 0$ befinden sich $(m + k_v)$ Punkte, von denen k_v Punkte sehr nahe an der

gewählt, erstens weil sehr oft gerade diese singulären Punkte den Einblick in die Natur einer Schwingung erheblich erleichtern, und zweitens weil es in fast allen praktischen Anwendungen gerade auf diese Punkte ankommt. Deshalb erschien es wünschenswert, sie von vornherein in den Formeln gesondert zu berücksichtigen.

§ 3. PUNKTSYSTEME MIT EINER p -ZÄHLIGEN SYMMETRIEACHSE ¹⁾.

Es soll jetzt die Z -Achse eine p -zählige Symmetrieachse des Punktsystems sein. Wir wollen immer $p > 1$ voraussetzen. Mittels p Halbebenen durch die Z -Achse, die gleiche Winkel miteinander bilden, können wir den ganzen Raum in p gleiche

Ebene $x=0$ liegen. Dieses System hat $3(m + k_v)$ Schwingungen (8a) und ebenfalls $3(m + k_v)$ Schwingungen (8b). Man lässt nun die k_v Punkte immer näher an die Ebene $x=0$ heranrücken, während man zugleich die Kräfte zwischen diesen Punkten und den zugehörigen Punkten jenseits der Symmetrieebene über jede Grenze hinaus wachsen lässt. Schliesslich wird aus je zwei Punkten ein Punkt, und man bekommt in dieser Weise wirklich k_v Punkte in der Symmetrieebene. Bei dem Grenzübergang sind aber die inneren Schwingungen einer jeden aus zwei dieser Punkte bestehenden Gruppe verloren gegangen, und müssen somit abgezogen werden. Als solche hat man offenbar zu bezeichnen die Schwingung der beiden Punkte gegen einander in der X -Richtung und die Rotationen um die Y -Achse und Z -Achse. Die letzteren dürfen aber nicht wie sonst als Nullfrequenzen behandelt werden; denn es handelt sich hier um einen Grenzprozess wobei diese Rotationen aus anderen Schwingungen entstehen, die nicht zu den Nullfrequenzen gehören. Die Schwingung der beiden Partikel gegeneinander gehört zum Typus (8b), die zwei Rotationen zum Typus (8a). Es bleiben also nur $3(m + k_v) - 2k_v = 3m + k_v$ Schwingungen (8a), und $3(m + k_v) - k_v = 3m + 2k_v$ Schwingungen (8b) übrig, in Übereinstimmung mit dem früheren Ergebnis. Eine ähnliche Betrachtung könnte man in allen anderen Fällen anstellen. In den verwickelteren Fällen macht sich jedoch ein gewisser Mangel an Strenge sehr störend fühlbar, und es wird sehr schwer, Fehler zu vermeiden. Zwar könnte man den Grenzübergang einwandfrei gestalten, indem man die linearen Beziehungen zwischen den Variablen sucht, die durch die Verschmelzung der Punkte entstehen. Jedoch wäre diese Methode sicherlich nicht kürzer als die hier angeführte.

¹⁾ SCHÖNFLIES: C_p . Die Gruppe von Deckoperationen ist eine cyclische Gruppe.

Teile zerlegen, die wir mit $R_1, R, \dots R_j, \dots R_p$ bezeichnen.

In jedem Gebiete R_j befinden sich m Punkte P_j ; auf der Z -Achse liegen h_v Punkte P^1). Wir können die Halbebenen immer so wählen, dass sie ausser den Punkten P keine Punkte enthalten. Die Amplitudenkomponenten der Punkte P_j und P werden mit U_{jx}, U_{jy}, U_{jz} und U_x, U_y und U_z bezeichnet. Diese Grössen sind jetzt mit ω^2 die Variablen in dem allgemeinen Gleichungssystem (1).

Wir führen zunächst in dieses System neue Variablen ein, definiert durch:

$$\left. \begin{aligned} V_j &= U_{jx} + i U_{jy} \\ V_j^* &= U_{jx} - i U_{jy} \\ W_j &= U_{jz} \end{aligned} \right\} \dots (9) \quad \left. \begin{aligned} V &= U_x + i U_y \\ V^* &= U_x - i U_y \\ W &= U_z \end{aligned} \right\} \dots (10)$$

Es sei nun irgendeine Schwingung mit speziellen Werten V_j, V_j^* , usw. möglich. Dann ist auch eine Schwingung möglich — und zwar mit derselben Frequenz —, die aus der vorigen entsteht, indem man sämtliche Amplitudenvektoren um die Z -Achse dreht um einen Winkel $\frac{2\pi}{p}$. Dadurch bekommt der Punkt P_j die um $\frac{2\pi}{p}$ gedrehte Amplitude des Punktes P_{j-1} usw. Es sind nun durch die Definitionsgleichungen (9) und (10) jeder Amplitude $U_j(U)$ zwei komplexe Zahlen V_j und V_j^* (V und V^*) zugeordnet. Diese kann man

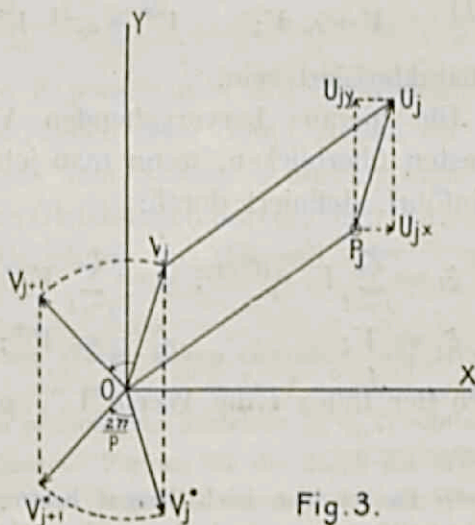


Fig. 3.

¹⁾ Wie in § 2 lassen wir die Indices x und x' , die hier hinzugefügt werden müssten, fort.

in einer komplexen Ebene, die in Figur 3 zusammenfallend mit der reellen XY -Ebene gezeichnet worden ist, durch zwei vom Nullpunkt ausgehende Vektoren darstellen (die X -Achse ist die reelle-, die Y -Achse die imaginäre Achse der komplexen Ebene). Es wird $V_j \parallel U_j$ während V_j^* durch Spiegelung des Vektors V_j an der X -Achse entsteht. Wenn nun bei der oben erwähnten Drehung, welche wir mit D_p andeuten, der Punkt P_j die um $2\pi/p$ gedrehte Amplitude des Punktes P_{j-1} bekommt, so hat das auf die Grössen V_j , V_j^* und W_j offenbar den Einfluss, dass $V_j \rightarrow \varepsilon_p V_{j-1}$, $V_j^* \rightarrow \varepsilon_p^{-1} V_{j-1}^*$, $W_j \rightarrow W_{j-1}$, wo

$$\varepsilon_p = e^{\frac{2i\pi}{p}}$$

weil bekanntlich in der komplexen Ebene eine Drehung um $2\pi/p$ eine Multiplikation mit ε_p bedeutet. Aus der Figur sieht man deutlich, dass eine Drehung in positivem Sinne für V_j eine Drehung in negativem Sinne für V_j^* bedeutet, deshalb musste für V_j^* eine Multiplikation mit ε_p^{-1} vorgenommen werden.

Es soll daher das in den Variablen (9) und (10) geschriebene allgemeine Gleichungssystem (1) durch die Eigenschaft der Invarianz gegenüber den Substitutionen:

$$\left. \begin{aligned} V_j &\rightarrow \varepsilon_p V_{j-1}; & V_j^* &\rightarrow \varepsilon_p^{-1} V_{j-1}^*; & W_j &\rightarrow W_{j-1}; \\ V &\rightarrow \varepsilon_p V; & V^* &\rightarrow \varepsilon_p^{-1} V^*; & W &\rightarrow W. \end{aligned} \right\} \dots \quad (11)$$

charakterisiert sein.

Die hieraus hervorgehenden Verhältnisse kann man am besten überblicken, wenn man jetzt wiederum neue Variablen einführt, definiert durch:

$$\left. \begin{aligned} \xi_l &= \sum_{j=1}^p V_j \varepsilon_p^{j(l-1)}; & \eta_l &= \sum_{j=1}^p V_j^* \varepsilon_p^{j(l+1)}; & \zeta_l &= \sum_{l=1}^p W_l \varepsilon_p^{jl} \\ \xi'_1 &= V; & \eta'_{p-1} &= V^*; & \zeta_p &= W \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

wo der Index l die Werte $1 \dots p$ durchlaufen soll ¹⁾. Diese

¹⁾ Es sei hier noch einmal hervorgehoben, dass die Grössen V_j , V usw. noch mit einem Index x oder x' behaftet zu denken sind. Folglich gilt dasselbe für die Grössen ξ , η , ζ und ξ' , η' , ζ' . Es sind also im ganzen $3pm + 3ke = 3s$ Variablen eingeführt, wie es auch sein muss. Es ist

3 s Variablen sind, wie man leicht nachprüfen kann, so gewählt, dass jede mit dem Index l behaftete Variable bei der Drehung D_p mit ε_p^l multipliziert wird, also bei der allgemeinen Drehung $D_p^{(n)}$ (wo n eine ganze Zahl ist) mit $\varepsilon_p^{n \cdot l}$. Wir werden das in den Variablen (12) geschriebene Gleichungssystem (1) mit S andeuten. Es sei nun irgendeine Gleichung des Systems S :

$$\sum_l \sum_{\xi} (a_{l\xi} \xi_l) + \sum_l \sum_{\xi'} (a_{l\xi'} \xi'_l) = 0 \quad . \quad . \quad (13)$$

Dabei bedeutet \sum_{ξ} , dass zu jedem Term mit ξ zwei analoge Terme mit η und ζ gehören; eine ähnliche Bedeutung hat das Zeichen $\sum_{\xi'}$. Die Gleichung (13) transformiert sich durch die Operation $D_p^{(n)}$ in:

$$\sum_l \varepsilon_p^{n \cdot l} \left\{ \sum_{\xi} a_{l\xi} \xi_l + \sum_{\xi'} a_{l\xi'} \xi'_l \right\} = 0 \quad . \quad . \quad (14).$$

Oder, wenn wir abkürzend setzen:

$$\sum_{\xi} a_{l\xi} \xi_l + \sum_{\xi'} a_{l\xi'} \xi'_l = A_l \quad . \quad . \quad . \quad (15).$$

so folgt aus (14):

$$\sum_l \varepsilon_p^{n \cdot l} A_l = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Für jeden ganzen Wert des Exponenten n soll die Gleichung (16) mit dem System S verträglich sein. Somit stehen hier p Gleichungen, die sämtlich aus dem System S durch geeignete lineare Kombinationen dessen Gleichungen hervorgehen müssen. Multiplizieren wir die n te Gleichung aus (16) mit $\varepsilon_p^{n(p-l)}$, wo

natürlich nicht nötig, für l nur die Werte, 1 bis p zuzulassen: auf Grund der Kongruenzbeziehung: $l \equiv l + p \cdot n \pmod{p}$ kann l gleich einer beliebigen ganzen Zahl sein. Dabei nimmt jede Variable ξ_l, η_l, ζ_l schliesslich doch nur p wirklich verschiedene Formen an, die durch die Werte $l = 1 \dots p$ charakterisiert werden. Es genügt daher, nur diese Werte zu betrachten. Indessen ist es oft zweckmässig, auch andere Werte für l zuzulassen. Insbesondere gilt: $\xi_s = \xi_p$, usw.

l' gleich einer der ganzen Zahlen $(1 \dots p)$ ist und addieren alle Gleichungen (16), so finden wir:

$$\sum_{n=1}^p \sum_{l=1}^p \varepsilon_p^{nl} \varepsilon_p^{n(p-l')} A_l = 0$$

oder
$$\sum_{l=1}^p A_l \sum_{n=1}^p \varepsilon_p^{n(p+l-l')} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Die letzte Summe nach n ist aber nur von Null verschieden, wenn $l = l'$. Im letzten Fall ist sie gleich p . Folglich ergibt die Gleichung (17) das einfache Resultat: $A_l \cdot p = 0$. Weil l' beliebig ist, und dieselben Werte durchläuft wie l können wir sagen $A_l = 0$ oder mit Rücksicht auf (15):

$$\sum_{\xi} a_l \xi \xi_l + \sum_{\xi'} a_l \xi' \xi = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

für jeden zulässigen Wert von l ($l = 1, \dots, p$).

Das bedeutet aber, dass sich die Gleichung (13) von der wir ausgegangen sind, in p Gleichungen spalten lässt¹⁾, deren jede nur noch die Variablen mit einem bestimmten Index l enthält.

Was hier mit der speziellen Gleichung (13) vorgenommen wurde, kann man mit sämtlichen Gleichungen des Systems S machen. Jede Gleichung lässt sich spalten und man bekommt schliesslich nur noch Gleichungen vom Typus (18). Eine ähnliche Betrachtung wie schon auf Seite 13 angestellt wurde, lehrt nun, dass auch hier die Zahl der unabhängigen Gleichungen zwischen den Variablen ξ_l, ξ'_l usw. genau gleich der Anzahl dieser Variablen ist. Damit sind wir zu dem wichtigen Ergebnis gelangt, dass das System S sich spalten lässt in p Teilsysteme $S_1, S_2, \dots, S_l \dots S_p$ von der Art, dass das System S_l nur die Variablen mit den Index l enthält und aus genau so viel Gleichungen besteht wie die Anzahl dieser Variablen beträgt.

Setzen wir diese Systeme mit den zugehörigen Variablen in einem Schema zusammen, so bekommen wir, für $p > 2$:

¹⁾ Wenn in (14) zufällig sämtliche Variablen mit dem Index l fehlen, so kommen natürlich entsprechend weniger Spaltungsgleichungen heraus.

System:	S_1	S_2	S_l	(S_q)	S_{p-1}	S_{p-2}	S_{p-1}	S_p
Variablen:	$\xi_1 \eta_1$ $\zeta_1 \xi'_1$	$\xi_2 \eta_2$ ζ_2	$\xi_l \eta_l$ ζ_l	$\xi_q \eta_q$ ζ_q	$\xi_{p-1} \eta_{p-1}$ ζ_{p-1}	$\xi_{p-2} \eta_{p-2}$ ζ_{p-2}	$\xi_{p-1} \eta_{p-1}$ $\xi'_{p-1} \eta'_{p-1}$	$\xi_p \eta_p$ $\zeta_p \xi'_p$
Anzahl der Variablen:	$3m + h_v$	$3m$	$3m$	$3m$	$3m$	$3m$	$3m + h_v$	$3m + h_v$

Dabei bedeutet, für den Fall $p = \text{gerade}$, $q = \frac{1}{2}p$. Für $p = \text{ungerade}$ tritt das System S_q nicht auf, was durch die Klammern angedeutet worden ist.

Für $p = 2$ hat man in S_1 die $3m + 2h_v$ Variablen $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi'$ und η'_1 , in S_2 die $3m + h_v$ Variablen ξ_2, η_2, ζ_2 und ζ'_2 . Den Fall $p = 1$ haben wir von vornherein ausgeschlossen, weil eine „einzählige Symmetrieachse“ nicht als Symmetrieelement zu betrachten ist.

Wir bezeichnen die Determinanten der Koeffizienten der Systeme $S_1 \dots S_l \dots S_p$ mit $\Delta_1 \dots \Delta_l \dots \Delta_p$.

Man könnte nun, rein formell, p Lösungssysteme hinschreiben, nämlich: $\Delta_l = 0$ zusammen mit: sämtliche Variablen der Systeme $S_1 \dots S_{l-1}, S_{l+1} \dots S_p$ gleich Null. Dabei stellt sich aber heraus, dass die meisten dieser Lösungen komplexe Werte für die Amplitudenkomponenten ergeben. Der Grund dieser scheinbaren Unstimmigkeit liegt in dem Vorhandensein verschiedener Doppelfrequenzen. Es ist also unbedingt nötig die hier auftretenden mehrfachen Wurzeln näher zu untersuchen.

Dazu bemerken wir, dass, wie man sofort aus den Definitionsgleichungen (12) ableiten kann, die in den Systemen $S_1 \dots S_p$ auftretenden Variablen je zwei zu einander konjugiert sind, nämlich $(\xi_p, \eta_p), (\xi_q, \eta_q), (\xi_l, \eta_{p-l}), (\zeta_p, \zeta_{p-l}), (\xi'_1, \eta'_{p-1})$ während ζ_p, ζ'_p und ζ_q reell, also zu sich selbst konjugiert sind. Das heisst, es sind jedesmal sämtliche Variablen eines Systems S_l konjugiert zu den Variablen des Systems S_{p-l} ; in den Systemen S_p und, wenn vorhanden, S_q , ist jede Variable zu einer Variable desselben Systems konjugiert. Daraus können wir nun weiter schliessen, dass auch die Koeffizienten zweier

konjugierten Variablen in S_l und S_{p-l} zu einander konjugiert sein müssen. Man kann sich nämlich nach den Betrachtungen auf Seite 22 das Entstehen zweier einander zugeordneten Gleichungen aus S_l und S_{p-l} folgendermassen denken: Es ist irgendeine Gleichung (α) des ursprünglichen Systems (1), also geschrieben in den Variablen U_{jx} , U_{jy} , U_{jz} usw., mit Hilfe der Relationen (9), (10) und (12) auf die neuen Variablen ξ_l , η_l , ζ_l usw. transformiert worden. Da in (α) nur reelle Grössen eine Rolle spielen, und ξ_l und η_{p-l} konjugierte Funktionen sind, so müssen in der transformierten Gleichung (β) die Koeffizienten der Grössen ξ_l und η_{p-l} konjugiert sein. Aus (β) entstehen aber die Gleichungen der Systeme S_l und S_{p-l} durch einfache Spaltung, ohne jede Änderung der Koeffizienten. Damit ist die obige Behauptung bewiesen. Es sind also die Determinanten Δ_l und Δ_{p-l} aus lauter konjugierten Grössen gebildet. Da diese Grössen Funktionen von ω^2 sind, kann man die Gleichungen $\Delta_l=0$ und $\Delta_{p-l}=0$ in der folgenden Form schreiben: $\phi(\omega^2) + i\psi(\omega^2) = 0$ und $\phi(\omega^2) - i\psi(\omega^2) = 0$, wo ϕ und ψ reelle Funktionen sind. Man weiss aber aus der physikalischen Natur des Problems, dass diesen beiden Gleichungen *nur reelle Wurzeln* genügen können. (Weil wir stabiles Gleichgewicht vorausgesetzt haben). Es sei nun ω_1^2 eine Wurzel der ersten Gleichung. Weil ω_1^2 , ϕ und ψ reell sind folgt $\phi(\omega_1^2) = 0$ und $\psi(\omega_1^2) = 0$. Das heisst aber: ω_1^2 ist auch eine Wurzel der zweiten Gleichung. *Die Gleichungen $\Delta_l=0$ und $\Delta_{p-l}=0$ haben also dieselben Wurzeln.*

Wir können jetzt mit der Lösung der in den Systemen $S_1 \dots S_p$ enthaltenen Gleichungen anfangen: Eine solche Lösung lässt sich auf 4 verschiedene Weisen erzielen ¹⁾:

- A. $\Delta_p = 0$ und sämtliche Variablen aus $S_1 \dots S_l \dots S_{p-1}$ gleich Null. Das gibt $(3m + h_r)$ einfache Frequenzen.
- B. (nur für den Fall $p = \text{gerade}$) $\Delta = 0$ und sämtliche Variablen aus $S_1 \dots S_{q-1}$, $S_{q+1} \dots S_p$ gleich Null. Das gibt $3m$ einfache Frequenzen wenn $p > 2$, und $(3m + 2h_r)$ einfache Frequenzen wenn $p = 2$.

¹⁾ Wir wollen das uninteressante singuläre Verhalten der Nullfrequenzen hier nicht näher ausführen. Siehe hierüber §§ 1 u. 2 dieses Kapitels.

C. (nur für $p > 2$) $\Delta_1 = \Delta_{p-1} = 0$ und sämtliche Variablen aus $S_2 \dots S_{p-2}$ S_p gleich Null. Das sind $(3m + h_e)$ Doppelfrequenzen.

D. (nur für $p > 4$) $\Delta_l = \Delta_{p-l} = 0$ ($l \neq 1, p-1, p$ oder q) und sämtliche Variablen aus $S_1 \dots S_{l-1}, S_{l+1} \dots S_{p-l-1}, S_{p-l+1}, S_p$ gleich Null. Das gibt für jedes Wertsystem $(l, p-l)$ $3m$ Doppelfrequenzen.

Wir wollen diese verschiedenen Lösungen der Reihe nach betrachten:

A. Die Variablen müssen den folgenden $3m(p-1) + 2h_e$ Bedingungen genügen: $\xi_l = \eta_l = \zeta_l = 0$ ($l \neq p$); $\xi'_1 = \eta'_{p-1} = 0$. Diese kann man ersetzen durch ebensoviel andere Bedingungen von der Form:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_p^{-1} V_1 &= \varepsilon_p^{-2} V_2 = \dots = \varepsilon_p^{-j} V_j = \dots = \varepsilon_p^{-p} V_p \\ \varepsilon_p V_1^* &= \varepsilon_p^2 V_2^* = \dots = \varepsilon_p^j V_j^* = \dots = \varepsilon_p^p V_p^* \\ W_1 &= W_2 = \dots = W_j = \dots = W_p \\ V &= 0; V^* = 0 \end{aligned} \right\} \quad (19).$$

Dass die Bedingungen (19) den vorigen gleichwertig sind, erkennt man sofort, indem man aus (19) mit Hilfe der Gleichungen (12) z.B. ξ_l berechnet. Dafür findet man nämlich:

$$\xi_l = \sum_{j=1}^p \varepsilon_p^{j-p} V_j \varepsilon_p^{j(l-1)} = V_p \sum_{j=1}^p \varepsilon_p^{jl}.$$

Das ist tatsächlich Null für jeden Wert von l ausgenommen für $l = p$. Dann ist nämlich $\xi_p = p V_p$. Ebenso findet man $\eta_l = 0$ und $\zeta_l = 0$ für $l \neq p$, genau den erstgenannten Bedingungen entsprechend.

Man kann nun die Gleichungen (19) sehr einfach geometrisch deuten. Weil nämlich $V_j = \varepsilon_p V_{j-1}$ entsteht der Vektor V_j durch eine Drehung um $\frac{2\pi}{p}$ aus dem Vektor V_{j-1} . Da die Vektoren V_j den Amplituden U_j parallel sind¹⁾, gilt dasselbe für die Amplituden U_j . Da nach (19) für die jeweiligen p zusammengehörigen Punkte die Z-Komponenten der Amplituden gleich sind, lässt sich die Bewegung p solcher Punkte als eine

¹⁾ Siehe Seite 19.

Schraubenbewegung mit der Z -Achse als Schraubenachse auffassen. Dabei schwingen die singulären Punkte P in der Richtung der Z -Achse. Die $3m + h_v$ Schwingungen dieser Art haben die Eigenschaft, dass der Symmetriecharakter des Punktsystems während der ganzen Bewegung erhalten bleibt. Wir wollen sie daher als „symmetrische“ Schwingungen bezeichnen.

B. Die Schwingungen mit $\Delta_q = 0$ müssen den folgenden $3m(p-1) + 3h_v$ Bedingungen genügen: $\xi_l = \eta_l = \zeta_l = 0$ für $l \neq q$; $\xi'_1 = \eta'_{p-1} = \zeta'_p = 0$. [für $p = 2$ nur $(3m + h_v)$ Bedingungen nämlich $\xi_2 = \eta_2 = \zeta_2 = \zeta'_2 = 0$].

Diese kann man wieder ersetzen durch die Folgenden:

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_p^{-1} V_1 = -\varepsilon_p^{-2} V_2 = \dots = -\varepsilon_p^{-p} V_p \\ \varepsilon_p V_1^* = -\varepsilon_p^2 V_2^* = \dots = -\varepsilon_p^p V_p^* \\ W_1 = -W_2 = \dots = -W_p \end{array} \right\} \quad (20).$$

($V = 0$; $V^* = 0$) $W = 0$

Es sollen dabei die eingeklammerten Bedingungen nur für $p > 2$ gelten. Der Beweis ist leicht, denn berechnet man z.B. ξ_l so findet man:

$$\begin{aligned} \xi_l &= V_p (-\varepsilon_p^l + \varepsilon_p^{2l} - \dots + \varepsilon_p^{pl}) \\ &= V_p (-1 + \varepsilon_p^l) (\varepsilon_p^l + \varepsilon_p^{3l} + \dots + \varepsilon_p^{(p-1)l}) \end{aligned}$$

Der letzte Faktor ist nur von Null verschieden, wenn $2l = kp$, wo k eine ganze Zahl ist; das gibt für l zwei Möglichkeiten: $l = q$ und $l = p$. Für $l = p$ wird aber der erste Faktor Null, also nur für $l = q$ ist ξ_l von Null verschieden, wie es sein sollte. In ähnlicher Weise beweist man auch, dass (20) zu den Bedingungen $\eta_l = \zeta_l = 0$ ($l \neq q$) führt.

Auch die Schwingungen B sind leicht geometrisch zu deuten. Betrachtet man nämlich von p zusammengehörigen Punkten P_j nur diejenigen mit geradem (oder ungeradem) Index j , so sieht man, dass diese „symmetrisch“ schwingen. In der Z -Richtung schwingen die „geraden“ Punkte genau entgegengesetzt wie die „ungeraden“ Punkte. Wenn $p > 2$, so sind die Punkte auf der Z -Achse in Ruhe; in dem Fall $p = 2$ schwingen sie aber senkrecht zur Z -Achse.

C und D. Die allgemeinen Bedingungen, denen die Schwingungen in diesen Fällen genügen müssen, sind hier, nebst $\Delta_l = 0$ und $\Delta_{p-l} = 0$:

$$\left. \begin{array}{l} \xi_{l'} = \eta_{l'} = \zeta_{l'} = 0. \quad (l' \neq l; l' \neq p-l) \quad \zeta_p' = 0 \\ \text{und (nur für } l \neq 1 \text{ und } l \neq p-1): \xi_1' = \eta_{p-1}' = 0 \end{array} \right\} \quad (21)$$

Wir werden zeigen, dass man diese Gleichungen durch die Folgenden ersetzen kann:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{V_1}{\lambda_1 \varepsilon_p^{l+1} + \lambda_2 \varepsilon_p^{-l+1}} = \dots = \frac{V_j}{\lambda_1 \varepsilon_p^{j(l+1)} + \lambda_2 \varepsilon_p^{j(-l+1)}} = \dots = \frac{V_p}{\lambda_1 \varepsilon_p^{p(l+1)} + \lambda_2 \varepsilon_p^{p(-l+1)}} \\ \frac{V_1^*}{\mu_1 \varepsilon_p^{l-1} + \mu_2 \varepsilon_p^{-l-1}} = \dots = \frac{V_j^*}{\mu_1 \varepsilon_p^{j(l-1)} + \mu_2 \varepsilon_p^{j(-l-1)}} = \dots = \frac{V_p^*}{\mu_1 \varepsilon_p^{p(l-1)} + \mu_2 \varepsilon_p^{p(-l-1)}} \\ \frac{W_1}{\nu_1 \varepsilon_p^l + \nu_2 \varepsilon_p^{-l}} = \dots = \frac{W_j}{\nu_1 \varepsilon_p^{jl} + \nu_2 \varepsilon_p^{-jl}} = \dots = \frac{W_p}{\nu_1 \varepsilon_p^{pl} + \nu_2 \varepsilon_p^{-pl}} \end{array} \right\} \quad (22).$$

($V=0, V^*=0$); $W=0$

Die Grössen $\lambda_1, \lambda_2, \mu_1, \mu_2, \nu_1$ und ν_2 sind beliebige Parameter; sie sind wie die Vektoren V_j usw. mit einem Index z behaftet zu denken, der aber konsequent fortgelassen ist. Weil es jedesmal nur auf die Verhältnisse $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \frac{\mu_1}{\mu_2}$ und $\frac{\nu_1}{\nu_2}$ ankommt, gibt es im Ganzen $3m$ Parameter. Die eingeklammerten Bedingungen $V=0$ und $V^*=0$ gelten nur wenn l nicht gleich 1 oder $(p-1)$ ist. Wir überzeugen uns zuerst, dass die Anzahl der Gleichungen (22) stimmt. Man findet zunächst $3m(p-1) + 3h_v$ Gleichungen. Diese enthalten aber $3m$ Parameter. Werden diese letzteren eliminiert, so behält man nur noch $3(p-2)m + 3h_v$ Gleichungen, in Übereinstimmung mit der Anzahl der Gleichungen (21)¹⁾. Es hat das System (22) die Eigenschaft, dass es ungeändert bleibt, wenn man l durch $(p-l)$ ersetzt, denn dies hat nur den Einfluss, dass die Parameter λ_1 und λ_2, μ_1 und μ_2, ν_1 und ν_2 vertauscht werden. Nach der Elimination dieser Parameter muss also dasselbe Ergebnis wie vorher herauskommen. Es haben daher die

¹⁾ Für $l=1$ oder $l=p-1$ findet man in beiden Fällen $2h_v$ Gleichungen weniger, also stimmt es da auch.

Gleichungen (22) jedesmal für ein bestimmtes *Wertsystem* ($l, p-l$) Gültigkeit, wie es auch nach (21) sein soll. Berechnen wir nun z.B. ξ_r aus (22) und (12):

$$\begin{aligned}\xi_{l'} &= \sum_{j=1}^p V_j \frac{\lambda_1 \varepsilon_p^{j(l+1)} + \lambda_2 \varepsilon_p^{j(-l+1)}}{\lambda_1 \varepsilon_p^{j(l+1)} + \lambda_2 \varepsilon_p^{j(-l+1)}} \cdot \varepsilon_p^{j(l'-1)} = \\ &= \frac{V_p}{\lambda_1 + \lambda_2} \left[\lambda_1 \sum_{j=1}^p \varepsilon_p^{j(l'+l)} + \lambda_2 \sum_{j=1}^p \varepsilon_p^{j(l'-l)} \right].\end{aligned}$$

Das ist tatsächlich immer Null, ausgenommen für $l' = l$ und $l' = p-l$. Im ersten Fall gilt nämlich:

$$\xi_l = p \lambda_2 \frac{V_p}{\lambda_1 + \lambda_2} = p \lambda_2 \frac{V_j}{\lambda_1 \varepsilon_p^{j(l+1)} + \lambda_2 \varepsilon_p^{j(-l+1)}} \cdot \cdot \quad (23)$$

Im zweiten Fall:

$$\xi_{p-l} = p \lambda_1 \frac{V_p}{\lambda_1 + \lambda_2} = p \lambda_2 \frac{V_j}{\lambda_1 \varepsilon_p^{j(l+1)} + \lambda_2 \varepsilon_p^{j(-l+1)}} \cdot \quad (24)$$

Ebenso kann man zeigen: $\eta_r = \zeta_r = 0$ für $l' \neq l$ und $l' \neq p-l$. Damit ist aber die Gleichwertigkeit der Systeme (22) und (21) bewiesen.

Aus (23) und (24), und den analogen Formeln für $\eta_l, \eta_{p-l}, \zeta_l$ und ζ_{p-l} leitet man schliesslich die folgenden Formeln ab, die später Anwendung finden werden:

$$\varepsilon_p^{j(-l+1)} \xi_l + \varepsilon_p^{j(l+1)} \xi_{p-l} = p V_j \cdot \cdot \cdot \quad (25a)$$

$$\varepsilon_p^{j(-l-1)} \eta_l + \varepsilon_p^{j(l-1)} \eta_{p-l} = p V_j^* \cdot \cdot \cdot \quad (25b)$$

$$\varepsilon_p^{-jl} \zeta_l + \varepsilon_p^{jl} \zeta_{p-l} = p W_j \cdot \cdot \cdot \quad (25c)$$

Die Formeln (23), (24) und (25a, b, c) gelten nur für die Doppelfrequenzen; man muss also immer $l = p$ oder $l = q$ ausschliessen.

Man könnte versuchen, den Doppelschwingungen auch eine geometrische Deutung beizulegen; indessen lehrt ein Blick auf die Gleichungen (22), dass die Verhältnisse hier wesentlich verwickelter sind als bei den Einzelschwingungen A und B , und demnach eine *allgemeine einfache* Beschreibung der Schwingungsform nicht wie dort möglich ist. Das hängt natürlich unmittelbar zusammen mit der Tatsache, dass wir hier jedesmal

unendlich viele Schwingungsmöglichkeiten berücksichtigen müssen¹⁾. Auch gibt es in diesem Fall unter diesen verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten keine, die durch besondere Einfachheit ausgezeichnet sind. Wir wollen uns daher mit den folgenden Bemerkungen begnügen: Für die Schwingungen D sind die singulären Punkte P auf der Z -Achse in Ruhe, bei den Schwingungen C schwingen sie senkrecht zur Z -Achse. Ist p gerade, so gilt:

$$\frac{V_j}{\lambda_1 \varepsilon_p^{j(l+1)} + \lambda_2 \varepsilon_p^{j(-l+1)}} = \frac{V_{j+q}}{\lambda_1 \varepsilon_p^{(j+q)(l+1)} + \lambda_2 \varepsilon_p^{(j+q)(-l+1)}}$$

Das ergibt für $l = \text{gerade}$: $V_j = -V_{j+q}$, und für $l = \text{ungerade}$: $V_j = V_{j+q}$, und ebenso findet man in diesem Fall für $l = \text{gerade}$: $V_j^* = -V_{j+q}^*$; $W_j = W_{j+q}$ und für $l = \text{ungerade}$: $V_j^* = V_{j+q}^*$; $W_j = -W_{j+q}$.

Bei sämtlichen Doppelschwingungen schwingen also, wenn p gerade ist, zwei zur Symmetrieachse spiegelbildlich gelegene Punkte immer so, dass entweder die Komponenten senkrecht zu dieser Achse gleich sind und die Komponenten parallel zur Z -Achse entgegengesetzt, oder gerade umgekehrt, je nachdem l ungerade oder gerade ist. In dem Fall C , wo ja $l = 1$ ist, gilt also das erstgenannte.

Wir wollen jetzt das *elektrische Moment* bestimmen für die Schwingungen A , B , C und D . Die elektrische Ladung der Punkte P_j werde mit e bezeichnet, die der Punkte P mit e' . Die Indices x und x' sind wieder fortgelassen, und es sollen im Folgenden auch die Summenzeichen, die sich auf diese Indices beziehen, unterbleiben.

A. (Symmetrische Schwingungen). Es gilt nach (2), (9), (10) und (19):

¹⁾ Das folgt bekanntlich aus der allgemeinen Theorie (Seite 9). Auch in dem speziellen Fall, den wir hier betrachten, überzeugt man sich davon sehr leicht, denn $A_l = 0$ und $A_{p-l} = 0$ geben beide, für die Schwingungen D , $3m - 1$ Gleichungen, das wird, zusammen mit (21) oder (22): $6m - 2 + 3(p - 2)m + 3h_p = 3(pm + h_p) - 2$ Gleichungen, für die $3(pm + h_p) - 1$ Verhältnisse der Amplitudenkomponenten. Dasselbe findet man für die Schwingungen C .

$$M_x = \sum_{k=1}^s e_k U_{kx} = e \sum_{j=1}^p U_{jx} + e' U_x = \frac{1}{2} e \sum_{j=1}^p (V_j + V_j^*) + \\ + \frac{1}{2} e' (V + V^*) = \frac{1}{2} e (V_p \sum_{j=1}^p \varepsilon_p^j + V_p^* \sum_{j=1}^p \varepsilon_p^{-j}) = 0.$$

Ebenso findet man:

$$M_y = 0; M_z = e \sum_{j=1}^p U_{jz} + e' U_z = p e W_p + e' W.$$

Dies ist im allgemeinen von Null verschieden. Deshalb gilt für die symmetrischen Schwingungen: $M_x = M_y = 0; M_z \neq 0$.

$$B. M_x = \frac{1}{2} e (V_p \sum_{j=1}^p \varepsilon_p^{j(q+1)} + V_p^* \sum_{j=1}^p \varepsilon_p^{-j(q+1)} + \frac{1}{2} e' (V + V^*)).$$

Für $p > 2$ sind beide Teile Null, für $p = 2$ aber von Null verschieden. Dasselbe gilt für M_y .

Für M_z findet man:

$$M_z = e \sum_{j=1}^p W_j = e W_1 (1 - 1 + 1, \dots - 1) = 0.$$

Deshalb gilt für die Schwingungen B: $M_x = M_y = M_z = 0$, wenn $p > 2$. Ist $p = 2$ so ist nur $M_z = 0$ und M_x und M_y von Null verschieden.

C und D.

$$M_x = \frac{1}{2} e \sum_{j=1}^p (V_j + V_j^*) + \frac{1}{2} e' (V + V^*) = \\ = \frac{1}{2} e V_p \sum_{j=1}^p \frac{\lambda_1 \varepsilon_p^{j(l+1)} + \lambda_2 \varepsilon_p^{j(-l+1)}}{\lambda_1 + \lambda_2} + \\ + \frac{1}{2} e V_p^* \sum_{j=1}^p \frac{\mu_1 \varepsilon_p^{j(l-1)} + \mu_2 \varepsilon_p^{j(-l-1)}}{\mu_1 + \mu_2} + \frac{1}{2} e' (V + V^*)$$

Nun sind ersichtlich sämtliche Grössen auf der rechten Seite dieser Gleichung gleich Null, wenn l nicht gleich 1 oder $(p - 1)$ ist. Ist aber l gleich 1 oder $(p - 1)$, so sind sie von Null verschieden. Für $l = 1$ findet man nämlich:

$$M_x = \frac{1}{2} e p V_p \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} + \frac{1}{2} e p V_p^* \frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2} + \frac{1}{2} e' (V + V^*).$$

und das ist im allgemeinen nicht Null. Ähnliches findet man für M_y . Schliesslich ist:

$$M_z = e \sum_{j=1}^p W_j + e' W = e \frac{W_p}{\nu_1 + \nu_2} \sum_{j=1}^p (\nu_1 \varepsilon_p^{j,l} + \nu_2 \varepsilon_p^{-j,l}),$$

und das ist für die hier zulässigen Werte von l ($l \neq p, l \neq q$) immer Null.

Zusammenfassend können wir sagen: Die $3(p m + h_e)$ Schwingungen des hier betrachteten Systems lassen sich nach ihrer Art in 4 Gruppen zerlegen:

- A. $(3 m + h_e)$ aktive Einzelschwingungen mit einem elektrischen Moment parallel zur Symmetrieachse.
- B. (nur für p gerade) $3 m$ inaktive Einzelschwingungen. [Nur für $p = 2$ sind diese Schwingungen aktiv, mit einem Moment senkrecht zur Symmetrieachse; die Anzahl beträgt in diesem Fall $3 m + 2 h_e$.]
- C. (nur für $p > 2$) $3 m + h_e$ aktive Doppelschwingungen mit Moment senkrecht zur Achse, übrigens beliebig.
- D. (nur für $p > 2$) $\frac{p-4}{2} 3 m$ oder $\frac{p-3}{2} 3 m$ (je nachdem p gerade oder ungerade ist) inaktive Doppelschwingungen.

Zu den hier aufgezählten Schwingungen gehören aber auch die 6 singulären Nullfrequenzen. Will man die Anzahl gewöhnlicher Schwingungen bekommen, so müssen diese Nullfrequenzen in Rechnung gesetzt werden. Dazu braucht man nur zu bedenken, dass: 1) Die Translation parallel zur Z-Achse und die Rotation um die Z-Achse zum „symmetrischen“ Typus A gehören. 2) Die Translationen in die X- und Y-Richtungen und die Rotationen um die X- und um die Y-Achse für $p > 2$ als eine „Doppelschwingung“ vom Typus C betrachtet werden müssen. Ist $p = 2$ so gehören sie alle 4 zur Gruppe B.

Man braucht also, wenn $p > 2$, in den Gruppen A und C nur $(3 m + h_e - 2)$ zu setzen statt $(3 m + h_e)$ um das gesuchte Resultat zu erhalten. Ist $p = 2$, so findet man $(3 m + h_e - 2)$ Schwingungen A und $(3 m + 2 h_e - 4)$ Schwingungen B.

§ 4. SYSTEME MIT EINER p -ZÄHLIGEN SYMMETRIEACHSE UND p SYMMETRIEEBENEN DURCH DIESE ACHSE.¹⁾

Wie in § 3 teilt man den ganzen Raum durch p Halbebenen in p gleiche Gebiete $R_1 \dots R_j \dots R_p$. Das Achsensystem wird so gewählt, dass die Z -Achse mit der Symmetrieachse zusammenfällt, und die YZ -Ebene das Gebiet R_p halbiert. Es sei diese Ebene eine der p Symmetrieebenen des Punktsystems. Man überzeugt sich leicht, dass sowohl für $p = \text{gerade}$ wie für $p = \text{ungerade}$ die p Halbebenen, wenn zu ganzen Ebenen ergänzt, zu den Symmetrieebenen gehören. Wir wollen nun annehmen, dass es in der Hälfte $x > 0$

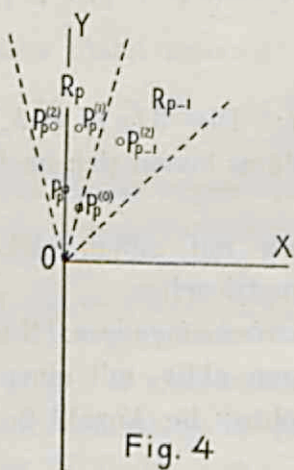


Fig. 4

des Gebietes R_p m Punkte $P_p^{(1)}$ gibt, die nicht in einer Symmetrieebene liegen. Aus jedem dieser Punkte gehen durch Rotationen um die Z -Achse die Punkte $P_j^{(1)}$ hervor. Zu jedem Punkte $P_j^{(1)}$ gehört ein zweiter Punkt $P_j^{(2)}$, den man aus $P_j^{(1)}$ ableiten kann durch Spiegelung an der das Gebiet R_j halbiierenden Symmetrieebene. In der Halbebene $x = 0, y > 0$ mögen sich k_v Punkte P_p befinden, in der R_p und R_{p-1} trennenden Halbebene $k_v^{(0)}$ Punkte $P_p^{(0)}$, auf der Z -Achse h_v Punkte $P^{(2)}$. Da sämtliche Deckoperationen der für dieses System charakteristischen Gruppe sich aus einer elementaren Drehung D_p und einer Spiegelung an einer bestimmten Symmetrieebene, z.B. $x = 0$, ableiten lassen, genügt es, nur diese eine Spiegelung in Betracht zu ziehen. Ist also das allgemeine Gleichungssystem invariant gegenüber den Substitutionen, die mit der Drehung D_p und dieser speziellen Spiegelung zusammenhängen, so ist es ohne Weiteres auch invariant gegenüber den Substitutionen, die den anderen Spiegelungen entsprechen. Wir führen wieder, wie in § 3 dieses Kapitels, die Variablen (12) ein, nur mit einem Index versehen, um die Variablen,

¹⁾ SCHÖNFLIES: C_p^v .

²⁾ Vgl. die Bemerkung Seite 11.

die sich auf die Punkte $P_j^{(1)}$, $P_j^{(2)}$, P_j und $P_j^{(0)}$ beziehen, unterscheiden zu können. Das führt ganz ungezwungen zu den Bezeichnungen: $\xi_j^{(1)}$, $\xi_j^{(2)}$, ξ_j , $\xi_j^{(0)}$, ξ_j' und ähnlich für η und ζ , deren Bedeutung wohl ohne Weiteres klar ist. Die Invarianzbedingungen für Drehungen $D_p^{(n)}$ führen, wie im allgemeinen Fall, (§ 3), eine Spaltung des Systems S in p Teilsysteme $S_1 \dots S_p$ herbei. Die Bedingungen dafür, dass diese Teilsysteme auch gegenüber der Spiegelung an der YZ -Ebene invariant sein müssen, führt nun zu neuen Spaltungen. Bei dieser Spiegelung wird nämlich:

$$\begin{aligned} U_{jx}^{(1)} &\rightarrow U_{j'x}^{(2)}; U_{jy}^{(1)} \rightarrow U_{j'y}^{(2)}; U_{jz}^{(1)} \rightarrow U_{j'z}^{(2)}; U_{jx} \rightarrow -U_{j'x}; U_{jy} \rightarrow U_{j'y}, \\ U_{jz} &\rightarrow U_{j'z}; U_{jx}^{(0)} \rightarrow -U_{(j'+1)x}^{(0)}; U_{jy}^{(0)} \rightarrow U_{(j'+1)y}^{(0)}; U_{jz}^{(0)} \rightarrow U_{(j'+1)z}^{(0)}, \\ U_x &\rightarrow -U_x; U_y \rightarrow U_y; U_z \rightarrow U_z. \end{aligned}$$

wo $j+j'=p$. Dabei ist es möglich, dass die Zahlen j und j' sich < 1 oder $> p$ ergeben. Man bedenke aber, dass $j \equiv j+p$, $j' \equiv j'+p \pmod{p}$.¹⁾ Untersuchen wir jetzt den Einfluss der obigen Substitutionen auf die Variablen V , V^* und W . Offenbar findet man:

$$\begin{aligned} V_j^{(1)} &\rightarrow -V_{j'}^{*(2)}; V_{j'}^{*(1)} \rightarrow -V_j^{(2)}; W_j^{(1)} \rightarrow W_{j'}^{(2)}; V_j \rightarrow -V_{j'}^*; \\ W_j &\rightarrow W_{j'}; V_j^{(0)} \rightarrow -V_{j'+1}^{*(0)}; W_j^{(0)} \rightarrow W_{j'+1}^{(0)}; V \rightarrow -V^*; W \rightarrow W. \end{aligned}$$

Schliesslich soll das Verhalten der Variablen ξ , η , ζ diesen Substitutionen gegenüber ermittelt werden. Es ist definitions-gemäss:

$$\xi_j^{(1)} = V_1^{(1)} \varepsilon_p^{j-1} + V_2^{(1)} \varepsilon_p^{2(j-1)} + \dots + V_j^{(1)} \varepsilon_p^{j(j-1)} + \dots + V_p^{(1)} \varepsilon_p^{p(j-1)}$$

Das verwandelt sich nun in:

$$-(V_{p-1}^{*(2)} \varepsilon_p^{j-1} + V_{p-2}^{*(2)} \varepsilon_p^{2(j-1)} + \dots + V_{p-j}^{*(2)} \varepsilon_p^{j(j-1)} + \dots + V_p^{*(2)}).$$

Nach einer kleinen Umformung stellt sich aber heraus, dass dies gleich $-\eta_{p-1}^{(2)}$ ist. Für die anderen Variablen bekommt man in ähnlicher Weise ein analoges Resultat. Etwas verschieden verhalten sich die Variablen mit dem Index ⁽⁰⁾.

¹⁾ Vgl. die Bemerkung auf S. 21.

Betrachten wir z.B.: $\xi_l^{(0)} = \sum_{j=1}^p V_j^{(0)} \varepsilon_p^{j(l-1)}$. Diese Form verwandelt sich in:

$$\begin{aligned} - \sum_{j=1}^p V_{p-j+1}^{*(0)} \varepsilon_p^{j(l-1)} &= - \sum_{j=1}^p V_{p-j+1}^{*(0)} \varepsilon_p^{l-1} \varepsilon_p^{(p-j+1)(-l+1)} = \\ &= - \varepsilon_p^{l-1} \sum_{j^*=1}^{j^*=p} V_{j^*}^{*(0)} \varepsilon_p^{j^*(-l+1)} = - \varepsilon_p^{l-1} \eta_{p-l}^{(0)}. \end{aligned}$$

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Gleichungen der Systeme $S_1 \dots S_p$ gegenüber folgenden Substitutionen invariant sein müssen:

$$\left. \begin{array}{lll} \xi_l^{(1)} \rightarrow -\eta_{p-l}^{(2)} & \eta_l^{(1)} \rightarrow -\xi_{p-l}^{(2)} & \zeta_l^{(1)} \rightarrow \zeta_{p-l}^{(2)} \\ \xi_l \rightarrow -\eta_{p-l} & \zeta_l \rightarrow \zeta_{p-l} & \\ \xi_l^{(0)} \rightarrow -\varepsilon_p^{l-1} \eta_{p-l}^{(0)} & \zeta_l^{(0)} \rightarrow \varepsilon_p^l \zeta_{p-l}^{(0)} & \\ \xi_1 \rightarrow -\eta_{p-1} & \zeta_p \rightarrow \zeta_p & \end{array} \right\} (26).$$

Daraus geht hervor, dass die Variablen eines Systems S_l , multipliziert mit einem Faktor, übergehen in die Variablen des konjugierten Systems S_{p-l} . Für $l=p$ und $l=q$ findet eine Vertauschung der Variablen innerhalb eines Systems statt.

Wir müssen jetzt untersuchen, welchen Einfluss die in (26) enthaltenen Bedingungen auf die Schwingungen A , B , C und D (§ 3 dieses Kapitels) ausüben.

A. Für diese symmetrischen Schwingungen gilt: $\Delta_p = 0$. Die Variablen des Teilsystems S_p sind hier: $\xi_p^{(1)}$, $\xi_p^{(2)}$, ξ_p , $\xi_p^{(0)}$, dasselbe für η und ζ und schliesslich ζ_p' . Betrachtet man nun diejenigen der Bedingungen (26), die sich auf diese Variablen beziehen, so erweist es sich als zweckmässig, neue Variablen einzuführen, nämlich die $3m + 2(k_p + k_p^{(0)}) + h_p$ Grössen:

$$\xi_p^{(1)} - \eta_p^{(2)}, \xi_p^{(2)} - \eta_p^{(1)}, \zeta_p^{(1)} + \zeta_p^{(2)}, \xi_p - \eta_p, \zeta_p, \xi_p^{(0)} - \varepsilon_p^{-1} \eta_p^{(0)}, \zeta_p^{(0)}, \zeta_p',$$

die das Vorzeichen behalten, und die $3m + k_p + k_p^{(0)}$ Grössen:

$$\xi_p^{(1)} + \eta_p^{(2)}, \xi_p^{(2)} + \eta_p^{(1)}, \zeta_p^{(1)} - \zeta_p^{(2)}, \xi_p + \eta_p, \xi_p^{(0)} + \varepsilon_p^{-1} \eta_p^{(0)},$$

die das Vorzeichen wechseln bei den Substitutionen (26). Das führt, wie wir es schon mehrfach gesehen haben, zu einer Spaltung des Systems S_p in zwei Teilsysteme, und damit

hängt auch eine Spaltung der diesen Systemen genügenden Lösungen zusammen. Demnach findet man:

A_1 : $3m + 2(k_v + k_v^{(0)}) + h_v$ Schwingungen, die charakterisiert sind durch die Beziehungen:

$$\xi_p^{(1)} = -\eta_p^{(2)}, \quad \xi_p^{(2)} = -\eta_p^{(1)}, \quad \zeta_p^{(1)} = \zeta_p^{(2)}, \quad \xi_p = -\eta_p, \quad \xi_p^{(0)} = -\varepsilon_p^{-1} \eta_p^{(0)}$$

Daraus leitet man ab, nach (12) und (19):

$$V_p^{(1)} = -V_p^{*(2)}, \quad W_p^{(1)} = W_p^{(2)}, \quad V_p = -V_p^*, \quad V_p^{(0)} = -\varepsilon_p^{-1} V_p^{*(0)} = -V_1^{*(0)}.$$

Dazu kommen natürlich noch die allgemeinen Bedingungen (19). Man sieht hieraus, dass diese Schwingungen symmetrisch zur YZ -Ebene erfolgen, und demnach auch symmetrisch zu den $(p-1)$ anderen Symmetrieebenen. Die Amplitudenkomponenten senkrecht zur Z -Achse der Punkte P_j und $P_j^{(0)}$ sind radial gerichtet. Die hier gefundenen Schwingungen (A_1) sind im allgemeinen *aktiv*. ($M_z \neq 0$).

A_2 : $3m + k_v + k_v^{(0)}$ Schwingungen, welche durch die folgenden Bedingungen charakterisiert sind:

$$\xi_p^{(1)} = \eta_p^{(2)}, \quad \xi_p^{(2)} = \eta_p^{(1)}, \quad \zeta_p^{(1)} = -\zeta_p^{(2)}, \quad \xi_p = \eta_p, \quad \zeta_p = 0, \\ \xi_p^{(0)} = \varepsilon_p^{-1} \eta_p^{(0)}, \quad \zeta_p^{(0)} = 0, \quad \zeta_p' = 0.$$

Das ergibt aber:

$$V_p^{(1)} = V_p^{*(2)}, \quad W_p^{(1)} = -W_p^{(2)}, \quad V_p = V_p^*, \quad W_p = 0, \\ V_p^{(0)} = V_1^{*(0)}, \quad W_p^{(0)} = 0, \quad W = 0.$$

Es schwingen also die Punkte P_j und $P_j^{(0)}$ tangentiell; die Punkte P sind in Ruhe, die Z -Komponenten zweier zusammengehöriger Punkte sind entgegengesetzt gerichtet. Daraus folgt aber $M_z = 0$. Es sind diese Schwingungen (A_2) also *inaktiv*.

B . Es war hier (S. 24) $\Delta_q = 0$. In dem System S_q treten die folgenden Variablen auf: $\xi_q^{(1)}$, $\xi_q^{(2)}$, ξ_q , $\xi_q^{(0)}$, und dasselbe für η und ζ . Ist $p=2$, so kommen noch die Variablen ξ_1' und η_1' hinzu. Die Bedingungen (26), soweit sie sich auf diesen Fall beziehen, veranlassen wie bei den Schwingungen (A) die Einführung neuer Variablen, und das führt zu einer Spaltung der Schwingungen B in zwei Gruppen B_1 und B_2 .

B_1 : $3m + 2k_v + k_v^{(0)}$ Schwingungen für welche gilt:

$$\xi_q^{(1)} = -\eta_q^{(2)}, \quad \xi_q^{(2)} = -\eta_q^{(1)}, \quad \zeta_q^{(1)} = \zeta_q^{(2)}, \quad \xi_q = -\eta_q, \quad \xi_q^{(0)} = \varepsilon_p^{-1} \eta_q^{(0)}, \quad \zeta_q^{(0)} = 0.$$

[Für $p=2$ kommen noch die Bedingungen $\xi'_1 = -\eta'_1$ hinzu; die Anzahl beträgt in diesem Fall $3m + 2k_v + k_v^{(0)} + h_v$]. Geometrisch bedeutet das: Symmetrie zur YZ -Ebene und zu den $\frac{p}{2} - 1$ Symmetrieebenen, die durch Drehung um $\frac{2\pi n}{p}$ daraus entstehen. Die Punkte $P_j^{(0)}$ schwingen in einer Ebene senkrecht zur Symmetrieachse, und zwar tangentiell; die Punkte P_j schwingen radial, aber mit einer im allgemeinen von Null verschiedenen Z -Komponente der Amplitude. Die Punkte auf der Z -Achse sind in Ruhe, nur wenn $p=2$ schwingen sie parallel zur Y -Achse. Im letzten Falle ist auch die Y -Komponente des elektrischen Moments von Null verschieden, während sonst immer $|M|=0$.

B_2 : $3m + k_v + 2k_v^{(0)}$ Schwingungen, für welche gilt:

$$\xi_q^{(1)} = \eta_q^{(2)}, \xi_q^{(2)} = \eta_q^{(1)}, \zeta_q^{(1)} = -\zeta_q^{(2)}, \xi_q = \eta_q, \zeta_q = 0, \xi_q^{(0)} = -\varepsilon_p^{-1} \eta_q^{(0)}.$$

[für $p=2$ kommen die Bedingungen $\xi'_1 = \eta'_1$ hinzu; in diesem Fall gibt es $3m + k_v + 2k_v^{(0)} + h_v$ Schwingungen].

Geometrisch bedeutet das Symmetrie zu den $p/2$ Trennungsebenen der Raumwinkel R_j ¹⁾ Die Punkte P_j schwingen tangentiell, die Punkte $P_j^{(0)}$ schwingen mit einer Amplitude deren Komponente senkrecht zur Z -Achse radial gerichtet ist. Die Punkte auf der Z -Achse ruhen, ausgenommen wenn $p=2$: dann schwingen sie parallel zur X -Achse. Dementsprechend ist in diesem Fall im allgemeinen $M_x \neq 0$.

C und D. Es gilt für diese Doppelschwingungen: $\Delta_l = 0$ mit $\Delta_{p-l} = 0$, wo $l \neq p$ und $l \neq q$. Es soll nun auch hier

¹⁾ Man sieht das sehr leicht wenn man die Amplitudenvektoren in einer Figur zeichnet. Auch algebraisch lässt es sich sofort verstehen. Aus $\xi_q^{(1)} = \eta_q^{(2)}$ folgt nämlich $V_p^{(1)} = V_p^{*(2)}$, und nach (20) kann man dafür setzen:

$$V_p^{(1)} = -\varepsilon_p^{-1} V_{p-1}^{*(2)} \text{ oder } \varepsilon_p^{1/2} V_p^{(1)} = -\varepsilon_p^{-1/2} V_{p-1}^{*(2)} = -(\varepsilon_p^{1/2} V_{p-1}^{(2)})^*.$$

Wenn man also die Vektoren $V_p^{(1)}$ und $V_{p-1}^{(2)}$ um $\frac{\pi}{p}$ dreht, werden sie symmetrisch zur YZ -Ebene, d.h. in Wirklichkeit sind sie symmetrisch zu der Ebene, die durch Drehung um $-\frac{\pi}{p}$ aus dieser Ebene entsteht.

Invarianz dieser Gleichungen gegenüber den Substitutionen (26), soweit diese sich auf diesen Fall beziehen, gefordert werden. Man sieht nun sofort, dass die Verhältnisse hier anders liegen wie bei den Schwingungen A und B , denn hier vertauschen sich die Variablen des einen Systems S_l mit den Variablen des anderen Systems S_{p-l} , während bisher nur von Vertauschung innerhalb eines Systems die Rede war. Damit hängt nun, wie wir sogleich sehen werden, die Tatsache zusammen, dass bei diesen Doppelschwingungen *keine Spaltung* gefunden wird. Wir können nämlich ganz allgemein die Systeme S_l und S_{p-l} darstellen durch:

$$\sum_k a_{kl} x_k = 0 \text{ und } \sum_k b_{kl} y_k = 0$$

wo k und l soviel Werte durchlaufen, wie die betrachteten Systeme Gleichungen haben. Die charakteristischen Substitutionen lassen sich bei geeigneter Wahl der Variablen x_k und y_k immer durch $x_k \leftrightarrow y_k$ darstellen. Es müssen also die Systeme $\sum_k b_{kl} x_k = 0$ nebst $\sum_k a_{kl} y_k = 0$ mit den vorigen verträglich sein. Löst man daher das System $\sum_k b_{kl} x_k = 0$, so müssen für die Verhältnisse der Variablen x_k dieselben Werte herauskommen, die man auch durch Betrachtung des Systems $\sum_k a_{kl} x_k = 0$ erhält. Daraus folgt aber auch, dass die Verhältnisse der Variablen y_k aus dem System $\sum_k b_{kl} y_k = 0$, den Verhältnissen der Variablen x_k aus $\sum_k a_{kl} x_k = 0$ gleich sein müssen, dass also:

$$\frac{x_1}{y_1} = \frac{x_2}{y_2} = \dots = \frac{x_k}{y_k} = \dots = \lambda. \quad (27)$$

wo λ ein Parameter ist, der, rein algebraisch gesprochen, jeden beliebigen Wert annehmen kann. Wenn wir nun für x_k und y_k wieder die Variablen $\xi_l^{(1)}$ usw. einführen, so lässt sich (27) schreiben in der Form:

$$\begin{aligned} \frac{\xi_l^{(1)}}{\eta_{p-l}^{(2)}} &= \frac{\eta_l^{(1)}}{\xi_{p-l}^{(2)}} = \dots = \frac{\zeta_l^{(1)}}{\zeta_{p-l}^{(2)}} = \frac{\xi_l}{\eta_{p-l}} = \\ &= \frac{\zeta_l}{\zeta_{p-l}} = \frac{\xi_l^{(0)}}{\eta_{p-l}^{(0)}} = \frac{\zeta_l^{(0)}}{\zeta_{p-l}^{(0)}} = \left(\frac{\xi_1}{\eta_{p-1}} \right). \end{aligned} \quad (27a)$$

Damit ist gezeigt worden, dass die Invarianzbedingungen zwangsläufig zu den Gleichungen (27a) führen. Umgekehrt gilt auch: wenn die Koeffizienten der Systeme S_l und S_{p-l} so beschaffen sind, dass die Beziehungen (27a) gelten, so wird den Invarianzbedingungen genügt. Die Gleichungen (27a) sind deshalb notwendig und genügend zur Erfüllung der Invarianzbedingungen: von einer Spaltung der Systeme S_l und S_{p-l} ist gar nicht die Rede. Aus den folgenden Betrachtungen wird der physikalische Grund für dieses Verhalten der Doppelschwingungen deutlich werden.

Zunächst bemerken wir, dass mit Hilfe der Gleichungen (27a) die Lösungen des Systems S_{p-l} direkt aus denjenigen des Systems S_l bestimmt werden können. Man kann also das System S_{p-l} durch (27a) ersetzen. Für jeden bestimmten Wert des Parameters λ liefern dann S_l , (27a) und die allgemeinen Bedingungen (21) eine bestimmte Schwingungsform. Da λ aber beliebig ist, bekommt man unendlich viele Schwingungsformen, wie immer wenn es sich um mehrfache Schwingungen handelt.¹⁾ Wichtig ist aber dass man in diesem Fall diese unendlich vielen Schwingungen direkt von dem Parameter λ abhängig gemacht hat und dadurch imstande ist, indem man diesem Parameter verschiedene Werte beilegt, einige spezielle Schwingungsformen näher zu studieren.

Zunächst wollen wir den Fall $\lambda = \pm 1$ betrachten. Das gibt, nach (27a):

$$\left. \begin{aligned} \xi_l^{(1)} &= \mp \eta_{p-l}^{(2)}, \quad \eta_l^{(1)} = \mp \xi_{p-l}^{(2)}, & \zeta_l^{(1)} &= \pm \zeta_{p-l}^{(2)}, & \xi_l &= \mp \eta_{p-l} \\ \zeta_l &= \pm \zeta_{p-l}, \quad \xi_l^{(0)} &= \mp \varepsilon_p^{l-1} \eta_{p-l}^{(0)}, & \zeta_l^{(0)} &= \pm \varepsilon_p^{l-1} \zeta_{p-l}^{(0)}, & (\xi_1' &= \mp \eta_{p-1}') \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

(Die letzte Gleichung gilt nur für die Schwingungen C). Um nun z.B. die geometrische Bedeutung der beiden ersten Gleichungen zu finden, ziehen wir die Beziehungen (25a) und (25b) heran. Danach gilt für die hier betrachteten Schwingungen:

$$\begin{aligned} \varepsilon_p^{j(-l+1)} \xi_l^{(1)} + \varepsilon_p^{j(l+1)} \xi_{p-l}^{(1)} &= p V_j^{(1)} \\ \varepsilon_p^{-j(-l-1)} \eta_l^{(2)} + \varepsilon_p^{-j(l-1)} \eta_{p-l}^{(2)} &= p V_{p-j}^{*(2)} \end{aligned}$$

¹⁾ Vgl. das Theorem auf S. 9.

Indem wir nun diese Gleichungen addieren bzw. subtrahieren je nachdem wir in (28) die oberen oder die unteren Vorzeichen ins Auge fassen, so finden wir:

$$V_j^{(1)} = \mp V_{p-j}^{*(2)}$$

In ähnlicher Weise leitet man mit Hilfe der Gleichung (25c) ab:

$$W_j^{(1)} = \pm W_{p-j}^{(2)}$$

Auch überzeugt man sich leicht von der Richtigkeit der Beziehungen:

$$V_j = \mp V_{p-j}^*, W_j = \pm W_{p-j}, V_j^{(0)} = \mp V_{(p-j+1)}^{*(0)}, W_j^{(0)} = \pm W_{(p-j+1)}^{(0)} \\ (V = \mp V^*).$$

Es gehören offenbar jedesmal zwei symmetrisch zur YZ -Ebene liegende Punkte zusammen. Wenn wir in den obigen Gleichungen die oberen Vorzeichen wählen, so bedeutet das, dass die Y - und Z -Komponenten von zwei solchen Punkten gleich, die X -Komponenten entgegengesetzt sind; für die unteren Vorzeichen findet man das Umgekehrte. Das sind also genau die zwei Typen, die wir in § 2 bei der allgemeinen Betrachtung der Systeme mit einer Symmetrieebene gefunden haben.

Ein allgemeinerer Fall ergibt sich, wenn wir $\lambda = \pm \varepsilon_p^{kl}$ setzen, wo k eine ganze Zahl ist. (Der vorige Ansatz $\lambda = \pm 1$ ist darin als Spezialfall für $k=0$ mitenthalten).

Die Gleichungen (27) schreiben sich jetzt:

$$\left. \begin{aligned} \xi_l^{(1)} &= \mp \varepsilon_p^{kl} \eta_{p-l}^{(2)}; \eta_l^{(1)} = \mp \varepsilon_p^{kl} \xi_{p-l}^{(2)}; \zeta_l^{(1)} = \pm \varepsilon_p^{kl} \zeta_{p-l}^{(2)} \\ \xi_l &= \mp \varepsilon_p^{kl} \eta_{p-l}; \zeta_l = \pm \varepsilon_p^{kl} \zeta_{p-l}; \xi_l^{(0)} = \mp \varepsilon_p^{kl+l-1} \eta_{p-l}^{(0)} \\ \zeta_l^{(0)} &= \pm \varepsilon_p^{kl+l} \zeta_{p-l}^{(0)}; (\xi_l' = \mp \varepsilon_p^{kl} \eta_{p-l}'). \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Auch hier gelingt es mit Hilfe der Gleichungen (25a, b, c) leicht, den Inhalt dieser Beziehungen geometrisch zu veranschaulichen. Nach (25a) gilt z.B.:

$$p V_j^{(1)} = \varepsilon_p^{j(-l+1)} \xi_l^{(1)} + \varepsilon_p^{j(l+1)} \xi_{p-l}^{(1)}$$

Das kann man aber in diesem Fall folgendermassen umformen:

$$\varepsilon_p^{j(-l+1)} \xi_l^{(1)} + \varepsilon_p^{j(l+1)} \xi_{p-l}^{(1)} = \mp \varepsilon_p^{j(-l+1)+kl} \eta_{p-l}^{(2)} \mp \varepsilon_p^{j(l+1)-kl} \eta_l^{(2)} = \\ = \mp \varepsilon_p^k (\varepsilon_p^{j-k} (-l+1) \eta_{p-l}^{(2)} + \varepsilon_p^{j-k} (l+1) \eta_l^{(2)}) = \mp p \varepsilon_p^k V_{p-j+k}^{*(2)}.$$

Damit haben wir gezeigt dass:

$$p V_j^{(1)} = \mp p \varepsilon_p^k V_{p-j+k}^{*(2)} \text{ oder } \mp \varepsilon_p^{-k} V_j^{(1)} = V_{p-j+k}^{*(2)}$$

Die Zahlen $\mp \varepsilon_p^{-k} V_j^{(1)}$ und $V_{p-j+k}^{(2)}$ sind demnach konjugiert.

Multiplizieren wir die erste mit $\varepsilon_p^{\frac{k}{2}}$, die zweite mit $\varepsilon_p^{-\frac{k}{2}}$, so muss man wiederum konjugierte Zahlen bekommen. Es ist also:

$$\mp \varepsilon_p^{-\frac{k}{2}} V_j^{(1)} = \left(\varepsilon_p^{-\frac{k}{2}} V_{p-j+k}^{(2)} \right)^* \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

In ähnlicher Weise beweist man die Gültigkeit der Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} W_j^{(1)} &= \pm W_{p-j+k}^{(2)}; \mp \varepsilon_p^{-\frac{k}{2}} V_j = \left(\varepsilon_p^{-\frac{k}{2}} V_{p-j+k} \right)^*; \\ W_j &= \pm W_{p-j+k}; \mp \varepsilon_p^{-\frac{k}{2}} V_j^{(0)} = \left(\varepsilon_p^{-\frac{k}{2}} V_{p-j+k+1}^{(0)} \right)^*; \\ W_j^{(0)} &= \pm W_{p-j+k+1}^{(0)}; \mp \varepsilon_p^{-\frac{k}{2}} V = \left(\varepsilon_p^{-\frac{k}{2}} V \right)^* \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Die geometrische Deutung dieser Gleichungen ist nunmehr sehr leicht. Zu dem Zweck betrachten wir die Symmetrieebene, die durch eine Drehung um $\pi k/p$ aus der YZ -Ebene entsteht. Die Punkte $P_j^{(1)}$ und $P_{p-j+k}^{(2)}$ liegen spiegelbildlich zu dieser Ebene. Die Gleichungen (30) und (31) besagen nun, dass diese Punkte relativ zu dieser Ebene genau so schwingen wie im vorher betrachteten Falle ($\lambda = \pm 1$) die Punkte P_j und P_{p-j} relativ zur YZ -Ebene.

Sämtliche Formen, die nach der Theorie für Punktsysteme mit einer Symmetrieebene (§ 2 dieses Kapitels) möglich sein müssen, kommen also bei diesen Doppelschwingungen als Spezialfälle zum Vorschein, indem man dem Parameter λ geeignete Werte beilegt. Dadurch wird nun auch physikalisch verständlich, warum hier keine Spaltung der Gleichungssysteme auftrat.

Interessant ist das Verhalten des elektrischen Moments bei den Schwingungen C . Hier ist $l=1$ und demnach sind die Werte des Parameters λ durch $\lambda = \pm \varepsilon_p^k$ darzustellen, wo k vorläufig noch eine ganze Zahl ist. Betrachten wir zuerst das obere Vorzeichen, also $\lambda = \varepsilon_p^k$. Die Schwingung wird dann,

wie wir gesehen haben, symmetrisch zu der Symmetrieebene, die durch eine Drehung um $k\pi/p$ aus der YZ -Ebene entsteht. Das elektrische Moment liegt also in dieser Ebene, und zwar, wie immer bei den Doppelschwingungen, senkrecht zur Z -Achse. *Das elektrische Moment dreht sich also gleichmässig mit der Grösse k :* immer ist der Winkel zwischen M und der Y -Achse gleich $k\pi/p$. Allerdings gilt das vorläufig nur für ganzzahlige Werte von k . Indessen kann man sich leicht überzeugen, dass es auch für beliebige reelle Werte von k gültig bleibt.

Die Werte $\lambda = -\varepsilon_p^k$ liefern nun nichts Neues, denn man kann diese offenbar ersetzen durch $\lambda = +\varepsilon_p^{k+\frac{p}{2}}$ und sie damit auf den vorigen Fall zurückführen. Zusammenfassend kann man sagen, dass die unendlich vielen Schwingungsformen vom Typus C durch die unendlich vielen *reellen* Werte des Parameters k in $\lambda = \varepsilon_p^k$ bestimmt sind. Der Vektor M bildet mit der Y -Achse einen Winkel ϑ der gegeben ist durch die Beziehung: $\vartheta = \frac{k\pi}{p}$. Ist k gleich $\frac{n}{2}$, wo n eine ganze Zahl ist,

so bekommt man spezielle Schwingungsformen, die den in § 2 dieses Kapitels gefundenen Formen entsprechen.

Wenn wir nun zum Schluss die verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten noch einmal zusammenfassen, so bekommen wir:

A_1 : $3m + 2(k_v + k_v^{(0)}) + h_v$ aktive Schwingungen, mit Moment parallel zur Z -Achse.

A_2 : $3m + k_v + k_v^{(0)}$ inaktive Schwingungen.

B_1 : (nur wenn p gerade ist) $3m + 2k_v + k_v^{(0)}$ inaktive Schwingungen, wenn $p > 2$. Für $p = 2$ findet man aber $3m + 2k_v + k_v^{(0)} + h_v$ aktive Schwingungen mit Moment parallel zur Y -Achse.

B_2 : (nur für p gerade) $3m + k_v + 2k_v^{(0)}$ inaktive Schwingungen, wenn $p > 2$. Für $p = 2$ gibt es aber $3m + k_v + 2k_v^{(0)} + h_v$ aktive Schwingungen mit Moment parallel zur X -Achse.

C : (nur für $p > 2$) $6m + 3k_v + 3k_v^{(0)} + h_v$ aktive Doppelschwingungen. Das Moment kann eine beliebige Richtung senkrecht zur Z -Achse haben.

D : (nur für $p > 2$) $\frac{p-4}{2} (6m + 3k_v + 3k_v^{(0)})$ oder $\frac{p-3}{2} (6m + 3k_v + 3k_v^{(0)})$ inaktive Doppelschwingungen.

(je nachdem p gerade oder ungerade ist).

Will man nun die 6 Nullfrequenzen berücksichtigen, so muss man bedenken, dass die entsprechenden Translationen und Rotationen zu den folgenden Schwingungsformen gehören:

Die Translation parallel zur Z -Achse zu A_1

Die Translation parallel zur Y -Achse zu C (für $p = 2$ zu B_1)

Die Translation parallel zur X -Achse zu C (für $p = 2$ zu B_2)

Die Rotation um die Z -Achse zu A_2

Die Rotation um die Y -Achse zu C (für $p = 2$ zu B_2)

Die Rotation um die X -Achse zu C (für $p = 2$ zu B_1)

Man muss also, wenn $p > 2$, die unter A_1 und A_2 angegebenen Zahlen um 1, die unter C stehende Zahl um 2 verringern, um das gesuchte Resultat zu erhalten. Ist $p = 2$ so nimmt man die sich auf diesen Fall beziehenden Zahlen unter B_1 und B_2 um zwei Einheiten kleiner.

§ 5. SYSTEME MIT EINER p -ZÄHLIGEN SYMMETRIEACHSE UND p ZWEIZÄHLIGE SYMMETRIEACHSEN SENKRECHT DAZU.¹⁾

Dieser Fall ist dem vorigen sehr ähnlich, und die Rechnungen unterscheiden sich nur wenig; wir können uns deshalb kürzer fassen wie dort. Wir nehmen wiederum die p -zählige Achse als Z -Achse; die Y -Achse wählen wir zusammenfallend mit einer der p zweizähligen Achsen. Die Einteilung des Raumes in p Gebiete R_j erfolgt auch hier so, dass die Ebene YZ das Gebiet R_p in zwei gleiche Teile zerlegt.

Wir nehmen an, dass es in der Hälfte $x > 0$ dieses Gebietes m Punkte $P_p^{(1)}$ gibt, die nicht zu einer Symmetrieachse gehören. Durch Rotationen um die Z -Achse gehen daraus die Punkte $P_j^{(1)}$ hervor. Aus jedem Punkte $P_j^{(1)}$ entsteht durch Umklappung um

¹⁾ SCHÖNFLIES: D_p . Die Gruppe von Deckoperationen ist eine Diedergruppe.

die in dem Gebiet R_j verlaufende zweizählige Achse ein Punkt $P_j^{(2)}$. Auf der positiven Y -Achse mögen h_h Punkte P_p liegen, auf der Halbachse die daraus durch Drehung um $-\frac{\pi}{p}$ entsteht $h_h^{(0)}$ Punkte $P_p^{(0)}$, auf der $+Z$ -Achse h_v Punkte $P^{(1)}$, und auf der $-Z$ -Achse die daraus durch Umklappung um eine der p zweizähligen Achsen entstehenden Punkte $P^{(2)}$. Schliesslich kann im Koordinatenursprung O ein Punkt P liegen. Es ist bequem, die „Anzahl der Punkte P “ in den Formeln durch einen Buchstaben δ anzudeuten. Dabei ist aber zu beachten, dass δ nur gleich 0 oder 1 sein kann.

Die Variablen, die hier eine Rolle spielen, werden angedeutet mit $\xi_l^{(1)}$, $\xi_l^{(2)}$, ξ_l , $\xi_l^{(0)}$, $\xi_l^{(1)}$, $\xi_l^{(2)}$, ξ_l' und ähnlich für η und ζ , eine konsequente Weiterbildung der Bezeichnungen, die wohl ohne Weiteres klar ist. Es sei nur noch darauf hingewiesen, dass die Variable ξ_l' (die übrigens nur für $l=1$ einen Sinn hat) sich hier auf den Punkt P bezieht, im Gegensatz zum vorigen Fall, wo sie auf einen beliebigen Punkt der Z -Achse Beziehung hatte. Eine Verwechslung kann dadurch nicht entstehen, weil die Punkte auf der Z -Achse hier mit den Indices $^{(1)}$ und $^{(2)}$ versehen werden mussten, und dementsprechend auch die sich hierauf beziehenden Variablen $\xi_l^{(1)}$ und $\xi_l^{(2)}$.

Bei einer Umklappung um die Y -Achse finden nun die folgenden Verwechslungen zwischen den Amplitudenkomponenten statt:

$$\begin{array}{lll}
 U_{jx}^{(1)} \rightarrow -U_{j'x}^{(2)}; & U_{jy}^{(1)} \rightarrow U_{j'y}^{(2)}; & U_{jz}^{(1)} \rightarrow -U_{j'z}^{(2)} \\
 U_{jx} \rightarrow -U_{j'x}; & U_{jy} \rightarrow U_{j'y}; & U_{jz} \rightarrow -U_{j'z} \\
 U_{jx}^{(0)} \rightarrow -U_{(j'+1)x}^{(0)}; & U_{jy}^{(0)} \rightarrow U_{(j'+1)y}^{(0)}; & U_{jz}^{(0)} \rightarrow -U_{(j'+1)z}^{(0)} \\
 U_x^{(1)} \rightarrow -U_x^{(2)}; & U_y^{(1)} \rightarrow U_y^{(2)}; & U_z^{(1)} \rightarrow -U_z^{(2)} \\
 U_x \rightarrow -U_x; & U_y \rightarrow U_y; & U_z \rightarrow -U_z
 \end{array}$$

Es ist dabei $j+j'=p$ ¹⁾. Ähnlich wie in § 4 kann man hieraus die charakteristischen Substitutionen ableiten, gegenüber welchen die Gleichungssysteme $S_1 \dots S_p$ invariant sein müssen. Man findet:

¹⁾ Siehe übrigens Seite 33.

$$\begin{array}{lll}
\xi_l^{(1)} \rightarrow -\eta_{p-l}^{(2)}; & \eta_l^{(1)} \rightarrow -\xi_{p-l}^{(2)}; & \zeta_l^{(1)} \rightarrow -\zeta_{p-l}^{(2)}; \\
\xi_l \rightarrow -\eta_{p-l}; & \zeta_l \rightarrow -\zeta_{p-l}; & \\
\xi_l^{(0)} \rightarrow -\varepsilon_p^{l-1} \eta_{p-l}^{(0)}; & \zeta_l^{(0)} \rightarrow -\varepsilon_p^l \zeta_{p-l}^{(0)} & \\
\xi_1^{(1)} \rightarrow -\eta_{p-1}^{(2)}; & \xi_1^{(2)} \rightarrow -\eta_{p-1}^{(1)}; & \zeta_p^{(1)} \rightarrow -\zeta_p^{(2)} \\
\xi_1 \rightarrow -\eta_{p-1}; & \zeta_p \rightarrow -\zeta_p &
\end{array}$$

Daraus leitet man wieder eine Spaltung der Schwingungen A und B ab, und findet:

A_1 : $3m + h_h + h_h^{(0)} + h_v$ Schwingungen, die charakterisiert sind durch:

$$\begin{array}{l}
\xi_p^{(1)} = -\eta_p^{(2)}; \eta_p^{(1)} = -\xi_p^{(2)}; \zeta_p^{(1)} = -\zeta_p^{(2)}; \xi_p = -\eta_p; \zeta_p = 0; \\
\xi_p^{(0)} = -\varepsilon_p^{-1} \eta_p^{(0)}; \zeta_p^{(0)} = 0; \zeta_p^{(1)} = -\zeta_p^{(2)}; \zeta_p' = 0
\end{array}$$

Demnach schwingen zwei Punkte, die durch Umklappung um die Y -Achse in einander übergehen, so, dass die Y -Komponenten gleich, die X - und Z -Komponenten entgegengesetzt sind. Die Punkte P_j und $P_j^{(0)}$ schwingen senkrecht zur Z -Achse, und radial.

Weil im allgemeinen für Schwingungen vom Typus A gilt $M_x = M_y = 0$, und hier ausserdem noch $M_z = 0$ (da doch von den Z -Komponenten je zwei entgegengesetzt sind) sind diese Schwingungen inaktiv.

A_2 : $3m + 2h_h + 2h_h^{(0)} + h_v + \delta$ Schwingungen, für welche gilt:

$$\xi_p^{(1)} = \eta_p^{(2)}; \eta_p^{(1)} = \xi_p^{(2)}; \zeta_p^{(1)} = \zeta_p^{(2)}; \xi_p = \eta_p; \xi_p^{(0)} = \varepsilon_p^{-1} \eta_p^{(0)}; \zeta_p^{(1)} = \zeta_p^{(2)}$$

Hier sind für zwei zusammengehörende Punkte die X - und Z -Komponenten gleich, die Y -Komponenten entgegengesetzt. Im allgemeinen sind diese Schwingungen also aktiv: $M_z \neq 0$.

B_1 : (wenn $p > 2$) $3m + h_h + 2h_h^{(0)}$ Schwingungen mit:

$$\begin{array}{l}
\xi_q^{(1)} = -\eta_q^{(2)}; \xi_q^{(2)} = -\eta_q^{(1)}; \zeta_q^{(1)} = -\zeta_q^{(2)}; \xi_q = -\eta_q; \zeta_q = 0; \\
\xi_q^{(0)} = \varepsilon_p^{-1} \eta_q^{(0)}
\end{array}$$

Das bedeutet Symmetrie zur Y -Achse, und zu den $\frac{p}{2} - 1$

Achsen, die daraus durch Drehungen um $\frac{2\pi n}{p}$ ($n =$ ganze Zahl) entstehen. Es gilt $|M| = 0$. Wenn $p = 2$, so bekommt

man $3m + h_h + 2h_h^{(0)} + 2h_e + \delta$ Schwingungen, die denselben Bedingungen genügen wie oben, und ausserdem: $\xi_1^{(1)} = -\eta_{p-1}^{(2)}$; $\xi_1^{(2)} = -\eta_{p-1}^{(1)}$; $\xi_1' = -\eta_{p-1}'$. In diesem Fall sind die Schwingungen aktiv: $M_y \neq 0$.

B_2 : (wenn $p > 2$): $3m + 2h_h + h_h^{(0)}$ Schwingungen, charakterisiert durch:

$$\xi_q^{(1)} = \eta_q^{(2)}; \quad \xi_q^{(2)} = \eta_q^{(1)}; \quad \zeta_q^{(1)} = \zeta_q^{(2)}; \quad \xi_q = \eta_q; \quad \xi_q^{(0)} = -\varepsilon_p^{-1} \eta_q^{(0)}; \\ \zeta_q^{(0)} = 0.$$

Das bedeutet Symmetrie zu den $\frac{p}{2}$ Symmetrieachsen, die aus der Y -Achse durch Drehungen um $\left(\frac{2\pi n}{p} + \frac{\pi}{p}\right)$ entstehen ($n = \text{ganze Zahl}$). Auch hier ist $|M| = 0$. Für $p = 2$ aber findet man $3m + 2h_h + h_h^{(0)} + 2h_e + \delta$ aktive Schwingungen, mit einem elektrischen Moment parallel zur X -Achse. In diesem Falle gelten neben den vorigen Bedingungen auch die folgenden:

$$\xi_1^{(1)} = \eta_{p-1}^{(2)}; \quad \xi_1^{(2)} = \eta_{p-1}^{(1)}; \quad \xi_1' = \eta_{p-1}'.$$

Bei den Doppelschwingungen C und D tritt keine Spaltung auf, genau wie im vorigen Falle. Die dort angestellten Untersuchungen über das Verhalten des Vektors M in Abhängigkeit von dem Parameter λ haben auch hier, mit sehr geringen Änderungen, volle Gültigkeit; es wäre also überflüssig, das hier zu wiederholen.

Es gibt, wenn $p > 2$, $6m + 3h_h + 3h_h^{(0)} + 2h_e + \delta$ aktive Schwingungen C , und $\frac{p-4}{2} (6m + 3h_h + 3h_h^{(0)})$ oder $\frac{p-3}{2} (6m + 3h_h + 3h_h^{(0)})$ inaktive Schwingungen D (je nachdem p gerade oder ungerade ist).

Die Nullfrequenzen werden in gleicher Weise berücksichtigt, wie in § 4 geschehen ist, jedoch mit dem Unterschied, dass hier die Translation parallel zur Z -Achse zu A_2 gehört.

Wir wollen, speziell für den Fall $p = 2$, das Ergebnis etwas näher betrachten. Wir haben in diesem Fall nämlich drei zu einander senkrecht stehende Symmetrieachsen. Unter diesen spielt die Z -Achse keine besondere Rolle: sie ist den

beiden anderen gleichwertig. Die Transformationsgruppe, die das Punktsystem hier zulässt, ist die bekannte Vierergruppe. Diese Gleichwertigkeit der drei Symmetrieachsen muss auch in den Lösungen zum Ausdruck kommen. Am besten sieht man das, wenn man für die Anzahl Punkte $P^{(1)}$ auf der positiven Z -Achse h_z statt h_v setzt, und entsprechend h_x und h_y statt $h_h^{(0)}$ und h_h . Man bekommt dann:

A_1 : $3m + h_x + h_y + h_z$ inaktive Schwingungen. Alle Punkte auf einer der drei Symmetrieachsen schwingen in der Richtung der betreffenden Achse. Der Punkt P , wenn vorhanden, ist in Ruhe. Zwei symmetrisch zu O liegende Punkte schwingen entgegengesetzt.

A_2 : $3m + 2h_x + 2h_y + h_z + \delta$ aktive Schwingungen mit einem elektrischen Moment in der Richtung der Z -Achse.

B_1 : $3m + 2h_z + 2h_x + h_y + \delta$ aktive Schwingungen mit Moment parallel zur Y -Achse.

B_2 : $3m + 2h_y + 2h_z + h_x + \delta$ aktive Schwingungen mit Moment parallel zur X -Achse.

Die Nullfrequenzen werden in der Weise berücksichtigt, dass man die Zahlen unter A_2 , B_1 und B_2 um 2 verkleinert. Man sieht, dass das Ergebnis wirklich mit der Gleichwertigkeit der drei Achsen in Übereinstimmung ist. Diese Punktsysteme, die die Operationen der Vierergruppe als Deckoperationen zulassen, sind, wie wir später (Kap. II) sehen werden, besonders wichtig für die Behandlung der Punktsysteme regulärer Symmetrie.

§ 6. SYSTEME MIT EINER p -ZÄHLIGEN SYMMETRIEACHSE UND EINER SYMMETRIEEBENE SENKRECHT ZU DIESER ACHSE. ¹⁾

Wir nehmen die Z -Achse als p -zählige Symmetrieachse, die XOY -Ebene als Symmetrieebene. Ein beliebiger Punkt in der Hälfte $z > 0$ des Gebietes R , wird mit $P_j^{(1)}$ angedeutet. Es gibt m solche Punkte. Zu jedem Punkt $P_j^{(1)}$ gehört ein Punkt $P_j^{(2)}$, der daraus durch Spiegelung an der XOY -Ebene entsteht. In dieser Ebene $z = 0$ liegen im zu R gehörenden Gebiet k_h Punkte P , auf der positiven Z -Achse h_v Punkte $P^{(1)}$, auf

¹⁾ SCHÖNFLIES: C_p^h .

der negativen Z -Achse die zugehörigen Punkte $P^{(2)}$, in O δ Punkte P ($\delta = 0$ oder 1).

Die hier auftretenden Variablen sind: $\xi_l^{(1)}, \xi_l^{(2)}, \xi_p, \xi_l'^{(1)}, \xi_l'^{(2)}, \xi_l'$ und ähnlich für η und ζ . Es handelt sich wieder um die Invarianz der Gleichungssysteme $S_1 \dots S_p$ gegenüber den Substitutionen, die einer Spiegelung an der XOY -Ebene entsprechen. Diese sind hier sehr einfach. Die Übergänge zwischen den Amplitudenkomponenten sind nämlich:

$$\begin{aligned} U_{jx}^{(1)} &\rightarrow U_{jx}^{(2)}; U_{jy}^{(1)} \rightarrow U_{jy}^{(2)}; U_{jz}^{(1)} \rightarrow -U_{jz}^{(2)} \\ U_{jx} &\rightarrow U_{jx}; U_{jy} \rightarrow U_{jy}; U_{jz} \rightarrow -U_{jz} \\ U_x^{(1)} &\rightarrow U_x^{(2)}; U_y^{(1)} \rightarrow U_y^{(2)}; U_z^{(1)} \rightarrow -U_z^{(2)} \\ U_x &\rightarrow U_x; U_y \rightarrow U_y; U_z \rightarrow -U_z \end{aligned}$$

Und hieraus leitet man sofort die gesuchten charakteristischen Substitutionen ab:

$$\begin{aligned} \xi_l^{(1)} &\rightarrow \xi_l^{(2)}; \eta_l^{(1)} \rightarrow \eta_l^{(2)}; \zeta_l^{(1)} \rightarrow -\zeta_l^{(2)} \\ \xi_l &\rightarrow \xi_l; \eta_l \rightarrow \eta_l; \zeta_l \rightarrow -\zeta_l \\ \xi_1^{(1)} &\rightarrow \xi_1^{(2)}; \eta_{p-1}^{(1)} \rightarrow \eta_{p-1}^{(2)}; \zeta_p^{(1)} \rightarrow -\zeta_p^{(2)} \\ \xi_1' &\rightarrow \xi_1'; \eta_{p-1}' \rightarrow \eta_{p-1}'; \zeta_p' \rightarrow -\zeta_p' \end{aligned}$$

Demnach findet in jedem System S_l eine Spaltung der Variablen statt, und also auch eine Spaltung der betreffenden Lösungen. Man bekommt nun folgende Schwingungen:

$A_1: 3m + 2k_h + h_v$ inaktive Schwingungen, gegeben durch:

$$\begin{aligned} \xi_p^{(1)} &= \xi_p^{(2)}; \eta_p^{(1)} = \eta_p^{(2)}; \zeta_p^{(1)} = -\zeta_p^{(2)}; \zeta_p = 0; \\ \zeta_p^{(1)} &= -\zeta_p^{(2)}; \zeta_p' = 0 \end{aligned}$$

Diese erfolgen offenbar symmetrisch zur XOY -Ebene.

$A_2: 3m + k_h + h_v + \delta$ aktive Schwingungen, für welche gilt:

$$\xi_p^{(1)} = -\xi_p^{(2)}; \eta_p^{(1)} = -\eta_p^{(2)}; \zeta_p^{(1)} = \zeta_p^{(2)}; \zeta_p^{(1)} = \zeta_p^{(2)}$$

Zwei zusammengehörende Punkte schwingen in der Z -Richtung gleich, in den X - und Y -Richtungen entgegengesetzt.

$B_1: 3m + 2k_h$ inaktive Schwingungen (für $p > 2$), gegeben durch:

$$\xi_q^{(1)} = \xi_q^{(2)}; \eta_q^{(1)} = \eta_q^{(2)}; \zeta_q^{(1)} = -\zeta_q^{(2)}; \zeta_q = 0.$$

Das bedeutet wiederum Symmetrie zur XOY -Ebene. Ist

$p=2$, so bekommt man $3m + 2k_h + 2h_v + 2\delta$ aktive Schwingungen. Für jede dieser Schwingungen hat das elektrische Moment eine bestimmte Richtung senkrecht zur Z-Achse. Es ist $\xi_1^{(1)} = \xi_1^{(2)}$; $\eta_{p-1}^{(1)} = \eta_{p-1}^{(2)}$.

B_2 : $3m + k_h$ inaktive Schwingungen (wenn $p > 2$), für welche gilt:

$$\xi_q^{(1)} = -\xi_q^{(2)}; \eta_q^{(1)} = -\eta_q^{(2)}; \zeta_q^{(1)} = \zeta_q^{(2)}; \xi_q = 0; \eta_q = 0.$$

Ist $p=2$, so kommen $3m + k_h + 2h_v$ Schwingungen heraus, die ebenfalls inaktiv sind.

$$\text{Es ist: } \xi_1^{(1)} = -\xi_1^{(2)}; \eta_{p-1}^{(1)} = -\eta_{p-1}^{(2)}.$$

C_1 : $3m + 2k_h + h_v + \delta$ aktive Doppelschwingungen, charakterisiert durch:

$$\xi_1^{(1)} = \xi_1^{(2)}; \xi_{p-1}^{(1)} = \xi_{p-1}^{(2)}; \eta_1^{(1)} = \eta_1^{(2)}; \eta_{p-1}^{(1)} = \eta_{p-1}^{(2)}; \zeta_1^{(1)} = -\zeta_1^{(2)}; \\ \zeta_{p-1}^{(1)} = -\zeta_{p-1}^{(2)}; \zeta_1 = \zeta_{p-1} = 0; \xi_1^{(1)} = \xi_1^{(2)}; \eta_{p-1}^{(1)} = \eta_{p-1}^{(2)}$$

Auch hier bedeutet das, wie man mit Hilfe der Gleichungen (25 a. b. c) leicht nachweist, Symmetrie zur Ebene XOY.

C_2 : $3m + k_h + h_v$ inaktive Doppelschwingungen, mit:

$$\xi_1^{(1)} = -\xi_1^{(2)}; \xi_{p-1}^{(1)} = -\xi_{p-1}^{(2)}; \eta_1^{(1)} = -\eta_1^{(2)}; \eta_{p-1}^{(1)} = -\eta_{p-1}^{(2)}; \\ \zeta_1^{(1)} = \zeta_1^{(2)}; \zeta_{p-1}^{(1)} = \zeta_{p-1}^{(2)}; \xi_1 = \xi_{p-1} = \eta_1 = \eta_{p-1} = 0; \\ \xi_1^{(1)} = -\xi_1^{(2)}; \eta_{p-1}^{(1)} = -\eta_{p-1}^{(2)}; \xi_1 = \eta_{p-1} = 0.$$

D_1 : $\frac{p-4}{2} (3m + 2k_h)$ oder $\frac{p-3}{2} (3m + 2k_h)$ inaktive Doppelschwingungen (je nachdem p gerade oder ungerade ist), symmetrisch zur Symmetrieebene.

D_2 : $\frac{p-4}{2} (3m + k_h)$ oder $\frac{p-3}{2} (3m + k_h)$ inaktive Doppelschwingungen.

Was die Nullfrequenzen betrifft, diese gehören zu den folgenden Typen¹⁾:

Die Translation parallel zur Z-Achse zu A_2

Die Translation parallel zur Y-Achse zu $C_1 (B_1)$

¹⁾ Die eingeklammerten Buchstaben beziehen sich auf den Fall $p=2$.

Die Translation parallel zur X -Achse zu $C_1 (B_1)$

Die Rotation um die Z -Achse zu A_1

Die Rotation um die Y -Achse zu $C_2 (B_2)$

Die Rotation um die X -Achse zu $C_2 (B_2)$

§ 7. SYSTEME MIT EINER p -ZÄHLIGEN SYMMETRIEACHSE, p SYMMETRIE-
EBENEN DURCH DIESE ACHSE, UND SENKRECHT ZU DIESEN,
EINE SYMMETRIEEBENE, WELCHE p ZWEIZÄHLIGE
SYMMETRIEACHSEN ENTHÄLT. ¹⁾

In diesen Systemen treten neben der p -zähligen Symmetrieachse die charakteristischen Symmetrieelemente aus den drei vorigen Paragraphen zusammen auf. Diese sind aber nicht von einander unabhängig, denn durch die p -zählige Symmetrieachse, zusammen mit zwei anderen, von einander unabhängigen Symmetrieelementen, ist die ganze hier auftretende Gruppe von Deckoperationen bestimmt. Wir können deshalb eine dieser drei neben der p -zähligen Achse auftretenden Symmetriearten ausser Betracht lassen, und nur mit den beiden anderen rechnen. Am einfachsten ist es wohl, als solche die p Symmetrieebenen durch die p -zählige Achse, und die Symmetrieebene senkrecht zu dieser Achse zu wählen. Die Frage gestaltet sich nun so, dass untersucht werden muss, welchen Einfluss eine Symmetrieebene senkrecht zur p -zähligen Achse auf den in § 4 dieses Kapitels behandelten Punktsystemen ausübt.

Es soll also in Figur 4 die XOY -Ebene eine Symmetrieebene des Punktsystems sein. Die Punkte $P_j^{(1)}$, $P_j^{(2)}$, P_j , $P_j^{(0)}$ und P in dem Gebiet $z > 0$ bezeichnen wir jetzt mit dem unteren Index ₍₁₎, also $P_{j(1)}^{(1)}$, $P_{j(1)}^{(2)}$, $P_{j(1)}$, $P_{j(1)}^{(0)}$, $P_{(1)}$, zur Unterscheidung von den symmetrisch liegenden Punkten $P_{j(2)}^{(1)}$, $P_{j(2)}^{(2)}$, $P_{j(2)}$, $P_{j(2)}^{(0)}$ und $P_{(2)}$ in dem Gebiet $z < 0$, während die ursprünglichen Bezeichnungen $P_j^{(1)}$, $P_j^{(2)}$, P_j , $P_j^{(0)}$ und P für die Punkte in der Ebene $z = 0$ benutzt werden. Es gibt m Punkte $P_{p(1)}^{(1)}$, k_v Punkte $P_{p(1)}$, $k_v^{(0)}$ Punkte $P_{p(1)}^{(0)}$, h_v Punkte $P_{(1)}$, k_h Punkte $P_p^{(1)}$, h_h Punkte P_p , $h_h^{(0)}$ Punkte $P_p^{(0)}$ und δ Punkte P . ($\delta = 0$ oder 1).

Die Lösung der oben erwähnten Frage wird nun auch hier

¹⁾ SCHÖNFLIES D_p^h .

in sehr einfacher Weise erhalten, indem man Invarianz der Gleichungssysteme ¹⁾ fordert gegenüber denjenigen Substitutionen, die der Spiegelung an der XOY -Ebene entsprechen. Wegen der grossen Analogie mit dem im vorigen Paragraphen behandelten Falle wird es genügen diese charakteristischen Substitutionen ohne Weiteres hinzuschreiben:

$$\begin{array}{llll} \xi_{l(1)}^{(1)} \rightarrow \xi_{l(2)}^{(1)}; & \eta_{l(1)}^{(1)} \rightarrow \eta_{l(2)}^{(1)}; & \zeta_{l(1)}^{(1)} \rightarrow -\zeta_{l(2)}^{(1)}; & \xi_{l(1)}^{(2)} \rightarrow \xi_{l(2)}^{(2)}; \text{ usw.} \\ \xi_{l(1)}^{(2)} \rightarrow \xi_{l(2)}^{(2)}; & \eta_{l(1)}^{(2)} \rightarrow \eta_{l(2)}^{(2)}; & \zeta_{l(1)}^{(2)} \rightarrow -\zeta_{l(2)}^{(2)}; & \xi_{l(1)}^{(0)} \rightarrow \xi_{l(2)}^{(0)}; \text{ usw.} \\ \xi_{1(1)}' \rightarrow \xi_{1(2)}'; & \eta_{(p-1)(1)}' \rightarrow \eta_{(p-1)(2)}'; & \zeta_{p(1)}' \rightarrow -\zeta_{p(2)}'; & \xi_1' \rightarrow \xi_1'; \text{ usw.} \\ \xi_l^{(1)} \rightarrow \xi_l^{(1)}; & \eta_l^{(1)} \rightarrow \eta_l^{(1)}; & \zeta_l^{(1)} \rightarrow -\zeta_l^{(1)}; & \xi_l^{(2)} \rightarrow \xi_l^{(2)}; \text{ usw.} \\ \xi_l \rightarrow \xi_l; & \eta_l \rightarrow \eta_l; & \zeta_l \rightarrow -\zeta_l; & \xi_l^{(0)} \rightarrow \xi_l^{(0)}; \text{ usw.} \end{array}$$

Dadurch werden die in § 4 gefundenen Schwingungsformen A_1, A_2, B_1, B_2, C und D wiederum gespalten in zwei Gruppen, deren eine nur Schwingungen enthält, die symmetrisch zur XOY -Ebene erfolgen, während die Schwingungen der anderen Gruppe so beschaffen sind, dass zwei symmetrisch zu dieser Ebene liegende Punkte mit gleichen Z -Komponenten, aber entgegengesetzten X - und Y -Komponenten schwingen. Wir werden das kurz als „nicht-symmetrisch“ bezeichnen ²⁾.

Man findet nun folgende Schwingungsmöglichkeiten:

A_1' : $3m + 2k_v + 2k_v^{(0)} + h_v + 2k_h + h_h + h_h^{(0)}$ inaktive, symmetrische Schwingungen.

A_1'' : $3m + 2k_v + 2k_v^{(0)} + h_v + k_h + h_h + h_h^{(0)} + \delta$ aktive, nicht-symmetrische Schwingungen. ($M_z \neq 0$).

A_2' : $3m + k_v + k_v^{(0)} + 2k_h + h_h + h_h^{(0)}$ inaktive symmetrische Schwingungen.

A_2'' : $3m + k_v + k_v^{(0)} + k_h$ inaktive, nicht-symmetrische Schwingungen.

B_1' : (wenn $p > 2$) $3m + 2k_v + k_v^{(0)} + 2k_h + h_h + h_h^{(0)}$ inaktive, symmetrische Schwingungen.

¹⁾ Hier sind gemeint die Systeme, die in § 4 dieses Kapitels durch Spaltung der Systeme $S_1 \dots S_p$ erhalten wurden.

²⁾ Wir benutzen also hier die Worte «symmetrisch» und «nicht-symmetrisch» nicht in der allgemeinen Bedeutung (Seite 26), aber nur um das Verhalten gegenüber der Symmetrieebene $\pi = 0$ anzudeuten.

(wenn $p = 2$): $3 m + 2 k_v + k_v^{(0)} + h_v + 2 k_h + h_h + h_h^{(0)} + \delta$
 aktive, symmetrische Schwingungen. ($M_y \neq 0$).

B'_1 : ($p > 2$): $3 m + 2 k_v + k_v^{(0)} + k_h + h_h$ inaktive, nicht-symmetrische Schwingungen.

($p = 2$): $3 m + 2 k_v + k_v^{(0)} + h_v + k_h + h_h$ inaktive, nicht-symmetrische Schwingungen.

B'_2 : ($p > 2$): $3 m + k_v + 2 k_v^{(0)} + 2 k_h + h_h + h_h^{(0)}$ inaktive, symmetrische Schwingungen.

($p = 2$): $3 m + k_v + 2 k_v^{(0)} + h_v + 2 k_h + h_h + h_h^{(0)} + \delta$
 aktive, symmetrische Schwingungen. ($M_x \neq 0$).

B''_2 : ($p > 2$): $3 m + k_v + 2 k_v^{(0)} + k_h + h_h^{(0)}$ inaktive, nicht-symmetrische Schwingungen.

($p = 2$): $3 m + k_v + 2 k_v^{(0)} + h_v + k_h + h_h^{(0)}$ inaktive, nicht-symmetrische Schwingungen.

C : $6 m + 3 k_v + 3 k_v^{(0)} + h_v + 4 k_h + 2 h_h + 2 h_h^{(0)} + \delta$ aktive, symmetrische Doppelschwingungen.

C'' : $6 m + 3 k_v + 3 k_v^{(0)} + h_v + 2 k_h + h_h + h_h^{(0)}$ inaktive, nicht-symmetrische Doppelschwingungen.

D' : $\frac{p-3}{2} (6 m + 3 k_v + 3 k_v^{(0)} + 4 k_h + 2 h_h + 2 h_h^{(0)})$ oder

$$\frac{p-4}{2} (6 m + 3 k_v + 3 k_v^{(0)} + 4 k_h + 2 h_h + 2 h_h^{(0)})$$

inaktive symmetrische Doppelschwingungen (je nachdem p ungerade oder gerade ist).

D'' : $\frac{p-3}{2} (6 m + 3 k_v + 3 k_v^{(0)} + 2 k_h + h_h + h_h^{(0)})$ oder

$$\frac{p-4}{2} (6 m + 3 k_v + 3 k_v^{(0)} + 2 k_h + h_h + h_h^{(0)})$$

inaktive nicht-symmetrische Doppelschwingungen. (je nachdem p ungerade oder gerade ist).

Auch hier sind die Schwingungen B nur vorhanden, wenn p gerade ist, und die unter C' , C'' , D' und D'' angegebenen Zahlen gelten nur wenn p mindestens gleich 3 ist.

Die 6 Nullfrequenzen gehören zu den folgenden Typen:

Die Translation parallel zur Z -Achse zu A''_1

Die Translation parallel zur Y -Achse zu C' (B'_1)

Die Translation parallel zur X -Achse zu C' (B'_2)

Die Rotation um die Z -Achse zu A'_2

Die Rotation um die Y -Achse zu C'' (B''_2)

Die Rotation um die X -Achse zu C'' (B''_1)

Die eingeklammerten Buchstaben beziehen sich wieder auf den Fall $p = 2$.

§ 8. SYSTEME MIT EINER p -ZÄHLIGEN DREHSPIEGELUNGSACHSE. ¹⁾

Die grundlegende Deckoperation wird bei den Systemen dieser Art gebildet von einer Drehung D_p um die Drehspiegelungsachse, zusammen mit einer Spiegelung an einer Ebene senkrecht zu dieser Achse. Die allgemeine Operation der für diese Systeme charakteristischen Gruppe wird von einer n -maligen Wiederholung dieser elementaren Operation gebildet. Wir können uns beschränken auf den Fall wo p gerade ist, denn man sieht leicht, dass der Fall $p = \text{ungerade}$ zu einer Betrachtung der Gruppe C_p^h führt, die schon in § 6 dieses Kapitels erledigt wurde.

Man könnte nun diesen Fall der p -zähligen Achse zusammengesetzter Symmetrie (wo $p = 2q$) als Spezialfall eines Systems mit einer q -zähligen Achse einfacher Symmetrie auffassen, und die Untersuchung nach den verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten entsprechend gestalten. Das ist auch sehr gut möglich, jedoch nicht empfehlenswert. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass man mit einer Betrachtung von Symmetrieebenen, Achsen einfacher Symmetrie und Symmetriezentren nicht auskommt und dass es durchaus nötig ist, die Achse zusammengesetzter Symmetrie als neues Symmetrieelement hinzuzufügen. Es ist deshalb besser, die Drehspiegelungsachse nicht aufzufassen als ein der Achse einfacher Symmetrie untergeordnetes Symmetrieelement, sondern diese beiden Achsen einfacher und zusammengesetzter Symmetrie als unabhängig und gleichberechtigt anzusehen. Das kommt auch sehr schön in den Rechnungen zum Ausdruck, die sich dadurch viel übersichtlicher gestalten, und die diese Auffassung durch ihre

¹⁾ SCHÖNFLIES: S_p .

grosse Ähnlichkeit mit den in § 3 dieses Kapitels angestellten Überlegungen durchaus bestätigen.

Es sei also die Z -Achse eine p -zählige Drehspiegelungsachse ($p = 2q$); die Spiegelungen werden an der XOY -Ebene vorgenommen. Durch p Halbebenen durch die Z -Achse, welche man wieder so wählen kann, dass sie ausser den Punkten auf der Z -Achse keine Punkte des Systems enthalten, teilt man den Raum in p Gebiete $R_1 \dots R_j \dots R_p$. Die m Punkte im Gebiet R_j bezeichnen wir mit P_j ; die Punkte P_{j+1} in R_{j+1} entstehen daraus durch die elementare Drehspiegelung, usw. Auf der positiven Z -Achse liegen h_v Punkte $P^{(1)}$, und auf der negativen Z -Achse h_v entsprechende Punkte $P^{(2)}$, die durch eine einfache Drehspiegelung, das heisst in diesem Falle eine Spiegelung an der XOY -Ebene, aus den Punkten $P^{(1)}$ entstehen. Schliesslich kann man in O δ Punkte P annehmen ($\delta = 0$ oder 1).

Man führt nun auch hier zuerst die Variablen V_j, V_j^* und W_j ein, definiert durch (9), und ausserdem, den Punkten $P^{(1)}, P^{(2)}$ und P entsprechend, die Variablen $V^{(1)}, V^{*(1)}, W^{(1)}; V^{(2)}, V^{*(2)}, W^{(2)}; V, V^*$ und W . Dann werden die folgenden linearen Kombinationen dieser Grössen als neue Variablen eingeführt:

$$\left. \begin{aligned} \xi_l &= \sum_{j=1}^p V_j \varepsilon_p^{j(l-1)}; \eta_l = \sum_{j=1}^p V_j^* \varepsilon_p^{j(l+1)}; \zeta_l = \sum_{j=1}^p W_j \varepsilon_p^{j(l+q)} \\ \xi'_1 &= V^{(1)} + V^{(2)}; \eta'_{p-1} = V^{*(1)} + V^{*(2)}; \zeta'_p = W^{(1)} - W^{(2)} \\ \xi'_{q+1} &= V^{(1)} - V^{(2)}; \eta'_{q-1} = V^{*(1)} - V^{*(2)}; \zeta'_q = W^{(1)} + W^{(2)} \\ \xi''_1 &= V; \eta''_{p-1} = V^*; \zeta''_q = W \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Das sind $3pm + 6h_v + 3\delta = 3s$ Variablen, wie es nach der allgemeinen Theorie sein muss. Die Bezeichnungen sind wiederum so gewählt, dass jede Variable mit dem Index l bei der reduzierten Drehspiegelung mit ε_p^l multipliziert wird. Das führt nun, genau wie in § 3, zu einer Spaltung des allgemeinen Gleichungssystems in p Teilsysteme $S_1 \dots S_l \dots S_p$, deren jedes nur die Variablen mit dem bestimmten Index l enthält. Wir schreiben diese mit den zugehörigen Variablen in einem Schema zusammen und bekommen, für $p > 4$:

System:	S_1	S_l	S_{q-1}	S_q	S_{q+1}	S_{p-l}	S_{p-1}	S_p
Variablen:	$\xi_1 \eta_1$ $\zeta_1 \xi'_1$ ξ''_1	$\xi_l \eta_l$ ζ_l	$\xi_{q-1} \eta_{q-1}$ $\zeta_{q-1} \eta'_{q-1}$	$\xi_q \eta_q$ $\zeta_q \zeta'_q$ ζ''_q	$\xi_{q+1} \eta_{q+1}$ $\zeta_{q+1} \xi'_{q+1}$	$\xi_{p-l} \eta_{p-l}$ ζ_{p-l}	$\xi_{p-1} \eta_{p-1}$ $\zeta_{p-1} \eta'_{p-1}$ η''_{p-1}	$\xi_p \eta_p$ $\zeta_p \zeta'_p$
Anzahl der Variablen:	$3m+h$ $+\delta$	$3m$	$3m+h$	$3m+h$ $+\delta$	$3m+h$	$3m$	$3m+h$ $+\delta$	$3m+h$

Ist aber $p=4$ oder $p=2$, so sind diese Systeme nicht alle verschieden und man bekommt:

	$p=4$				$p=2$	
System:	S_1	S_2	S_3	S_4	S_1	S_2
Variablen:	$\xi_1 \eta_1 \zeta_1$ $\xi'_1 \xi''_1 \eta'_1$	$\xi_2 \eta_2 \zeta_2$ $\zeta'_2 \zeta''_2$	$\xi_3 \eta_3 \zeta_3$ $\zeta'_3 \eta'_3 \zeta''_3$	$\xi_4 \eta_4 \zeta_4$ ζ'_4	$\xi_1 \eta_1 \zeta_1$ $\xi'_1 \xi''_1 \zeta'_1$ $\zeta'_1 \eta'_1 \eta''_1$	$\xi_2 \eta_2 \zeta_2$ $\zeta'_2 \xi'_2 \eta'_2$
Anzahl der Variablen:	$3m+2h$ $+\delta$	$3m+h$ $+\delta$	$3m+2h$ $+\delta$	$3m+h$	$3m+3h$ $+\delta$	$3m+3h$

Um diese Fälle $p=4$ und $p=2$ nicht immer gesondert berücksichtigen zu müssen, geben wir vorläufig nur die Resultate für $p>4$ an, und erst nachher das Ergebnis für $p=4$ und $p=2$.

Die Lösungen der Gleichungssysteme $S_1 \dots S_p$ spalten nun, genau wie in § 3, in verschiedene Gruppen, deren einige aus einfachen, andere aus Doppelschwingungen bestehen, und man findet folgende Möglichkeiten:

A. $3m+h_v$ symmetrische Schwingungen ¹⁾. Diese genügen, wie man leicht nachrechnet, den Bedingungen:

¹⁾ Symmetrisch in der allgemeinen, auf Seite 26 definierten Bedeutung.

$$\left. \begin{aligned}
 \varepsilon_p^{-1} V_1 &= \dots = \varepsilon_p^{-j} V_j = \dots = \varepsilon_p^{-p} V_p \\
 \varepsilon_p V_1^* &= \dots = \varepsilon_p^j V_j^* = \dots = \varepsilon_p^p V_p^* \\
 + W_1 &= -W_2 = \dots = -W_p \\
 V^{(1)} &= V^{(2)} = V^{*(1)} = V^{*(2)} = V = V^* = W = 0 \\
 W^{(1)} &= -W^{(2)}
 \end{aligned} \right\} \dots (33)$$

Diese Schwingungen sind, wie man sofort sieht, inaktiv.

- B. $3m + h_v + \delta$ Schwingungen, die charakterisiert sind durch folgende Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned}
 \varepsilon_p^{-1} V_1 &= -\varepsilon_p^{-2} V_2 = \dots = -\varepsilon_p^{-p} V_p \\
 \varepsilon_p V_1^* &= -\varepsilon_p^2 V_2^* = \dots = -\varepsilon_p^p V_p^* \\
 W_1 &= W_2 = \dots = W_p \\
 V^{(1)} &= V^{(2)} = V^{*(1)} = V^{*(2)} = V = V^* = 0 \\
 W^{(1)} &= W^{(2)}.
 \end{aligned} \right\} \dots (34)$$

Diese sind optisch aktiv; das Moment hat die Richtung der Z-Achse.

- C. $3m + h_v + \delta$ aktive Doppelschwingungen. Hier gilt:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{V_j}{\lambda_1 \varepsilon_p^{2j} + \lambda_2} &= \text{konst.}; ^1) \quad \frac{V_j^*}{\mu_1 + \varepsilon_p^{-2j} \mu_2} = \text{konst.}; \\
 \frac{W_j}{\nu_1 \varepsilon_p^{j(q+1)} + \nu_2 \varepsilon^{-j(q+1)}} &= \text{konst.}
 \end{aligned} \right\} (35)$$

$$V^{(1)} = V^{(2)}; V^{*(1)} = V^{*(2)}; W^{(1)} = W^{(2)} = W = 0.$$

Das elektrische Moment steht senkrecht zur Z-Achse.

- D. $3m + h_v$ inaktive Doppelschwingungen, für welche gilt:

$$\begin{aligned}
 \frac{V_j}{\lambda_1 \varepsilon_p^{jq} + \lambda_2 \varepsilon^{-j(q-2)}} &= \frac{V_j \varepsilon_p^{jq}}{\lambda_1 + \lambda_2 \varepsilon_p^{2j}} = \text{konst.}; \\
 \frac{V_j^* \varepsilon_p^{jq}}{\mu_1 \varepsilon_p^{-2j} + \mu_2} &= \text{konst.}; \quad \frac{W_j}{\nu_1 \varepsilon_p^{-j} + \nu_2 \varepsilon_p^j} = \text{konst.}; \\
 W^{(1)} &= W^{(2)} = W = V = V^* = 0; \\
 V^{(1)} &= -V^{(2)}; V^{*(1)} = -V^{*(2)}.
 \end{aligned}$$

¹⁾ Mit «konstant» wird hier gemeint: unabhängig von j .

E. $\frac{p-6}{2}$ 3 m inaktive Doppelschwingungen:

$$\frac{V_j}{\lambda_1 \varepsilon_p^{j(l+1)} + \lambda_2 \varepsilon_p^{j(-l+1)}} = \text{konst.};$$

$$\frac{V_j^*}{\mu_1 \varepsilon_p^{j(l-1)} + \mu_2 \varepsilon_p^{j(-l-1)}} = \text{konst.}$$

$$\frac{W_j}{\nu_1 \varepsilon_p^{j(l+q)} + \nu_2 \varepsilon_p^{-j(l+q)}} = \frac{W_j \varepsilon_p^{jq}}{\nu_1 \varepsilon_p^{jl} + \nu_2 \varepsilon_p^{-jl}} = \text{konst.}$$

$$W^{(1)} = W^{(2)} = W = V^{(1)} = V^{(2)} = V^{*(1)} = V^{*(2)} = V = V^* = 0.$$

Zur geometrischen Deutung der Doppelschwingungen ist noch zu bemerken, dass für $l = \text{gerade}$ gilt:

$$V_j = -V_{(j+q)}; \quad V_j^* = -V_{(j+q)}^*;$$

für $l = \text{ungerade}$ ist

$$V_j = V_{j+q}; \quad V_j^* = V_{j+q}^*;$$

und schliesslich gilt $W_j = \pm W_{(j+q)}$, je nachdem $(l+q)$ gerade oder ungerade ist. Die Deutung der Schwingungen A und B dürfte nach dem in § 3 Ausgeführten ohne Weiteres klar sein.

Die Gleichungen (25a) und (25b) gelten hier auch; statt (25c) bekommt man aber jetzt:

$$\varepsilon_p^{-j(l+q)} \zeta_l + \varepsilon_p^{j(l+q)} \zeta_{p-l} = p W_j \dots \dots (25c')$$

Wie gesagt, sind die Möglichkeiten $p=4$ und $p=2$ bis jetzt nicht in Betracht gezogen. Wir werden nun dazu übergehen diese beiden Fälle zu behandeln, und fangen an mit $p=4$. Aus dem für diesen Fall gültigen Schema (Seite 54) liest man sofort ab, dass man hier finden muss:

- A. $3m + h_v$ inaktive, symmetrische Schwingungen, die den Bedingungen (33), für $p=4$ genommen, genügen.
- B. $3m + h_v + \delta$ aktive Schwingungen, charakterisiert durch die Gleichungen (34), für $p=4$. Das elektrische Moment hat, wie im allgemeinen Fall, die Richtung der Z-Achse.
- C. $3m + 2h_v + \delta$ aktive Doppelschwingungen, welche den Gleichungen (35) genügen, und ausserdem noch den

Gleichungen: $W^{(1)} = W^{(2)} = W = 0$ (aber *nicht*, wie im allgemeinen Fall $V^{(1)} = V^{(2)}$ oder $V^{*(1)} = V^{*(2)}$). Das elektrische Moment steht senkrecht zur Z -Achse.

Während also, wie man hieraus sieht, der Fall $p = 4$ nur wenig abweicht von dem allgemeinen Fall ($p \geq 6$), finden wir bei $p = 2$ erhebliche Unterschiede. Das liesse sich auch erwarten, denn eine zweizählige Drehspiegelungsachse ist ja nichts anderes als ein gewöhnliches Symmetriezentrum. Da man aber jede Gerade durch ein Symmetriezentrum als zweizählige Drehspiegelungsachse auffassen kann, muss sich hier die Sonderstellung der Z -Achse als eine scheinbare erweisen. Das gibt nun natürlich Verhältnisse, die von den vorigen wesentlich verschieden sind.

Aus dem für $p = 2$ gültigen Schema (Seite 54) liest man nun sofort ab, dass man hier zwei Lösungssysteme bekommt:

- A. $3m + 3h_v$ symmetrische Lösungen, für welche gilt:
 $V_1 = -V_2$; $V_1^* = -V_2^*$; $W_1 = -W_2$; $V^{(1)} = -V^{(2)}$;
 $V^{*(1)} = -V^{*(2)}$; $W^{(1)} = -W^{(2)}$; $V = V^* = W = 0$.

Es ist also der Punkt P in Ruhe, und je zwei symmetrisch zu O liegende Punkte schwingen entgegengesetzt. Es ist klar, dass diese Schwingungen inaktiv sind.

- B. $3m + 3h_v + 3\delta$ aktive Schwingungen, gegeben durch:
 $V_1 = V_2$; $V_1^* = V_2^*$; $W_1 = W_2$; $V^{(1)} = V^{(2)}$; $V^{*(1)} = V^{*(2)}$;
 $W^{(1)} = W^{(2)}$. Das bedeutet, dass je zwei zu O symmetrisch liegende Punkte mit gleicher Amplitude schwingen.

Man sieht, dass der Unterschied zwischen den Punkten P_j und $P^{(1)}$ oder $P^{(2)}$ völlig verschwunden ist, was wir auch erwarteten. Setzt man $m + h_v = m'$, so findet man also für Systeme mit Symmetriezentrum, die gebildet sind aus $2m' + \delta$ Punkte ($\delta = 0$ oder 1):

- A) $3m$ inaktive-, und B) $3m' + 3\delta$ aktive Schwingungen. Über die Richtung des elektrischen Moments bei diesen aktiven Schwingungen lässt sich nichts Allgemeines sagen.

Die Nullfrequenzen gehören zu den folgenden Gruppen:

	$p \geq 6$	$p=4$	$p=2$
Die Translation parallel zur Z -Achse zu	B	B	B
Die Translation parallel zur Y -Achse zu	C	C	B
Die Translation parallel zur X -Achse zu	C	C	B
Die Rotation um die Z -Achse zu . . .	A	A	A
Die Rotation um die Y -Achse zu . . .	D	C	A
Die Rotation um die X -Achse zu . . .	D	C	A

§ 9. SYSTEME MIT EINER p -ZÄHLIGEN DREHSPIEGELUNGSACHSE, q SYMMETRIEEBENEN DURCH DIESE ACHSE, UND q ZWEIZÄHLIGEN ACHSEN EINFACHER SYMMETRIE SENKRECHT ZU DER ERSTEN ACHSE. ¹⁾

Diese Symmetrieelemente können nur dann vorhanden sein, wenn p gerade ist, und wir wollen uns denn auch wie im vorigen Paragraphen auf diesen Fall beschränken. Zweitens werden wir den Fall $p=2$ ausschliessen, weil der in § 6 dieses Kapitels erledigt wurde.

Es sei nun die Z -Achse die p -zählige Drehspiegelungsachse; an der XOY -Ebene werden die Spiegelungen vorgenommen. Durch den Koordinatenursprung O gehen q zweizählige Symmetrieachsen, senkrecht zur Z -Achse; eine dieser Achsen nehmen wir als Y -Achse des Koordinatensystems. Weiter gibt es q Symmetrieebenen durch die Z -Achse. Diese teilen den Raum in p Gebiete R_j , die wir so numerieren, dass das Gebiet R_p die $+Y$ -Achse enthält. Das System sei nun aus folgenden Punkten gebildet: m Punkte $P_p^{(1)}$ in der Hälfte von R_p , wo $x > 0$, nicht in einer Symmetrieebene; daraus entstehen durch Drehspiegelungen die Punkte $P_j^{(1)}$. In jedem Gebiet R_j gehört zu $P_j^{(1)}$ ein Punkt $P_j^{(2)}$, der aus dem vorigen hervorgeht durch Umklappung um die zweizählige Symmetrieachse, die in dem betreffenden Gebiet verläuft. Auf der $+Y$ -Achse befinden sich h_h Punkte P_p ; in der Halbebene, die die Gebiete R_{p-1} und R_p trennt, k_e Punkte $P_p^{(0)}$; auf der $+Z$ -Achse h_e

¹⁾ SCHÖNFLIES: S_p^u .

Punkte $P^{(1)}$, mit den zugehörigen Punkten $P^{(2)}$ auf der — Z -Achse, und δ Punkte in O . ($\delta = 0$ oder 1).

Jede Deckoperation der für diese Punktsysteme charakteristischen Gruppe lässt sich als Produkt einer Umklappung um die Y -Achse mit einer gewissen Potenz der elementaren Drehspeigelung auffassen. Wir brauchen also nur Invarianz der Gleichungssysteme aus § 8 gegenüber den Substitutionen zu fordern, die einer Umklappung um die Y -Achse entsprechen. Dabei vertauschen sich die Amplitudenkomponenten wie folgt:

$$\begin{array}{lll} U_{jx}^{(1)} \rightarrow -U_{j'x}^{(2)} & ; & U_{jy}^{(1)} \rightarrow U_{j'y}^{(2)} & ; & U_{jz}^{(1)} \rightarrow -U_{j'z}^{(2)} \\ U_{jx}^{(2)} \rightarrow -U_{j'x}^{(1)} & ; & U_{jy}^{(2)} \rightarrow U_{j'y}^{(1)} & ; & U_{jz}^{(2)} \rightarrow -U_{j'z}^{(1)} \\ U_{jx}^{(0)} \rightarrow -U_{(j'+1)x}^{(0)} & ; & U_{jy}^{(0)} \rightarrow U_{(j'+1)y}^{(0)} & ; & U_{jz}^{(0)} \rightarrow -U_{(j'+1)z}^{(0)} \\ U_x^{(1)} \rightarrow -U_x^{(2)} & ; & U_y^{(1)} \rightarrow U_y^{(2)} & ; & U_z^{(1)} \rightarrow -U_z^{(2)} \\ U_x \rightarrow -U_x & ; & U_y \rightarrow U_y & ; & U_z \rightarrow -U_z \end{array}$$

(Es ist $j + j' = p$). Die charakteristischen Substitutionen werden nun:

$$\begin{array}{lll} \xi_l^{(1)} \rightarrow -\eta_{p-l}^{(2)} & \eta_l^{(1)} \rightarrow -\xi_{p-l}^{(2)} & \zeta_l^{(1)} \rightarrow -\zeta_{p-l}^{(2)} \\ \xi_l^{(2)} \rightarrow -\eta_{p-l}^{(1)} & \zeta_l^{(2)} \rightarrow -\zeta_{p-l}^{(1)} & \\ \xi_l^{(0)} \rightarrow -\varepsilon_p^{l-1} \eta_{p-l}^{(0)} & \zeta_l^{(0)} \rightarrow +\varepsilon_p^l \zeta_{p-l}^{(0)} & \\ \xi_1' \rightarrow -\eta_{p-1}' & \zeta_p' \rightarrow +\zeta_p' & \\ \xi_{q+1}' \rightarrow +\eta_{q-1}' & \zeta_q' \rightarrow -\zeta_q' & \\ \xi_1'' \rightarrow -\eta_{p-1}'' & \zeta_q'' \rightarrow -\zeta_q'' & \end{array}$$

Dadurch werden nun wieder einige Spaltungen hervorgehoben in den in § 8 gefundenen Schwingungsformen und wir finden:

A_1 : $3m + h_h + 2k_v + h_v$ inaktive Schwingungen, gegeben durch:

$$\begin{array}{l} \xi_p^{(1)} = -\eta_p^{(2)}; \quad \xi_p^{(2)} = -\eta_p^{(1)}; \quad \zeta_p^{(1)} = -\zeta_p^{(2)}; \quad \xi_p = -\eta_p; \\ \zeta_p = 0; \quad \xi_p^{(0)} = -\varepsilon_p^{-1} \eta_p^{(0)}. \end{array}$$

Diese sind vom „symmetrischen“ Typus.

A_2 : $3m + 2h_h + k_v$ inaktive Schwingungen, gekennzeichnet durch:

$$\begin{array}{l} \xi_p^{(1)} = \eta_p^{(2)}; \quad \xi_p^{(2)} = \eta_p^{(1)}; \quad \zeta_p^{(1)} = \zeta_p^{(2)}; \quad \xi_p = \eta_p; \quad \xi_p^{(0)} = \varepsilon_p^{-1} \eta_p^{(0)}; \\ \zeta_p^{(0)} = 0; \quad \zeta_p' = 0 \end{array}$$

B_1 : $3m + h_h + k_v$ inaktive Schwingungen, für welche gilt:

$$\xi_q^{(1)} = -\eta_q^{(2)}; \xi_q^{(2)} = -\eta_q^{(1)}; \zeta_q^{(1)} = -\zeta_q^{(2)}; \xi_q = -\eta_q; \zeta_q = 0;$$

$$\xi_q^{(0)} = \varepsilon_p^{-1} \eta_q^{(0)}; \zeta_q^{(0)} = 0; \zeta_q' = 0; \zeta_q'' = 0.$$

B_2 : $3m + 2h_h + 2k_v + h_v + \delta$ aktive Schwingungen, charakterisiert durch:

$$\xi_q^{(1)} = \eta_q^{(2)}; \xi_q^{(2)} = \eta_q^{(1)}; \zeta_q^{(1)} = \zeta_q^{(2)}; \xi_q = \eta_q; \xi_q^{(0)} = -\varepsilon_p^{-1} \eta_q^{(0)}.$$

Es ist $M_z \neq 0$.

C : $6m + 3h_h + 3k_v + h_v + \delta$ aktive Doppelschwingungen. (aber für $p=4$ wird die Anzahl: $6m + 3h_h + 3k_v + 2h_v + \delta$). Das elektrische Moment steht senkrecht zur Z -Achse, und kann übrigens jede beliebige Richtung haben. Man kann auch hier eine einfache Beziehung finden zwischen der Richtung dieses Moments und einem Parameter λ , der das Verhältnis der Variablen aus S_1 und S_{p-1} darstellt, alles genau wie in §§ 4 und 5; wir brauchen das hier also nicht weiter auszuführen.

D : (nur für $p \geq 6$) $6m + 3h_h + 3k_v + h_v$ inaktive Doppelschwingungen aus den Systemen S_{q-1} und S_{q+1} .

E : (nur für $p \geq 6$) $\frac{p-6}{2} (6m + 3h_h + 3k_v)$ inaktive Doppelschwingungen.

Man sieht, dass auch hier bei den Doppelschwingungen C , D und E keine Spaltungen herauskommen.

Die Nullfrequenzen gehören zu den folgenden Gruppen:

Die Translation parallel zur Z -Achse zu B_2

Die Translation parallel zur Y -Achse zu C

Die Translation parallel zur X -Achse zu C

Die Rotation um die Z -Achse zu A_2

Die Rotation um die Y -Achse zu D (C)

Die Rotation um die X -Achse zu D (C)

Die eingeklammerten Buchstaben gelten für den Fall $p=4$.

KAPITEL II.

Endliche Punktsysteme regulärer Symmetrie.

§ 1. SYSTEME MIT DEN DER TETRAEDERGRUPPE ENTSPRECHENDEN SYMMETRIEELEMENTEN. ¹⁾

Es gibt bekanntlich fünf Symmetrieklassen, die dem regulären System angehören. Diese sind alle gekennzeichnet durch vier dreizählige und drei zweizählige Achsen einfacher Symmetrie. Wir werden diese im folgenden als „die regulären Symmetrieelemente“ bezeichnen. Die entsprechende Gruppe von Deckoperationen ist die Tetraedergruppe. Sie ist für die in diesem Paragraphen zu besprechenden Punktsysteme die Hauptgruppe, in den vier anderen Fällen ist sie eine Untergruppe einer anderen, mehr Operationen umfassenden Gruppe. Jedenfalls ist aber die Tetraedergruppe für das ganze reguläre System massgebend. Man sieht nun sehr leicht, dass die Methode des vorigen Kapitels hier wenig Erfolg verspricht. Denn dort war nur von Systemen die Rede, die *eine* Hauptachse aufwiesen, oder wenigstens ohne jeden Zwang als solche aufgefasst werden konnten ²⁾. Bei den Systemen regulärer Symmetrie gibt es aber drei zu einander senkrecht stehende zweizählige Symmetrieachsen, und vier dreizählige Symmetrieachsen, die mit den vorigen gleiche Winkel bilden. Dadurch wird schon nahe gelegt, die drei zweizähligen Achsen als Achsen des rechtwinkligen Koordinatensystems zu wählen, und die Rechnungen so zu gestalten, dass die Gleichwertigkeit dieser Achsen dadurch auch zum Ausdruck gebracht wird.

¹⁾ SCHÖNFLIES: *T*.

²⁾ Die Gruppen D_2 , D_2^h und S_2 sind nämlich nicht durch eine ausgezeichnete Achse charakterisiert.

In der nebenstehenden Figur, die eine stereographische

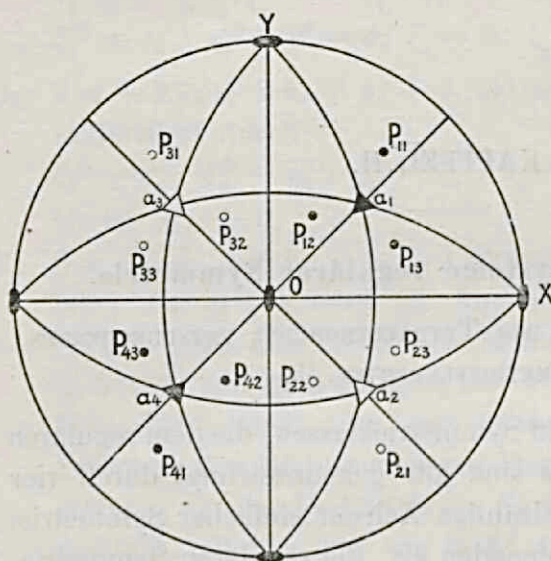


Fig. 5.

Projektion des Punktsystems darstellt, sind also die X -, Y - und Z -Achse die zweizähligen Symmetrieachsen¹⁾. Die Geraden $x=y=z$, $x=-y=-z$, $-x=y=-z$ und $-x=-y=z$ sind die dreizähligen Achsen, die wir der Reihe nach mit a_1 , a_2 , a_3 und a_4 bezeichnen.

Es ist nun für das Folgende bequem, den ganzen Raum, mit Ausnahme der Punkte auf

den drei Koordinatenachsen, in vier Gebiete R_k ($k = 1, 2, 3$ oder 4) einzuteilen. Diese Einteilung kann noch in hohem Masse willkürlich erfolgen, nur soll den folgenden Bedingungen genügt werden:

1. Jeder nicht auf einer der Koordinatenachsen liegender Punkt, gehört zu einem der Gebiete R_k .
2. Aus einem Punkt in R_1 entstehen durch Umklappungen um die X -, Y - und Z -Achse Punkte in R_2 , R_3 bzw. R_4 .
3. Durch die Operationen $A_1^{(n)} \left(\frac{2\pi}{3} \right)$, d.h. durch Drehungen um ganzzahlige Vielfache von 120° um die Achse a_1 entstehen aus jedem Punkt in R_1 Punkte, die ebenfalls zu R_1 gehören.

Man leitet aus diesen Bedingungen zunächst ab, dass jeder Punkt der Achse a_k , ausgenommen der Koordinatenursprung,

¹⁾ Die Schnittpunkte der Z -Achse mit der Kugeloberfläche, die bei dieser Projektion eine Rolle spielt, sind als Projektionszentra gewählt, die XOY -Ebene als Projektionsebene. Deshalb ist die Z -Achse in der Figur nicht sichtbar, und nur durch den Punkt O vertreten.

zum Gebiet R_k gehört. Eine für die jetzt zu betrachtenden Punktsysteme vernünftige Definition wäre z.B.: Man rechnet die Gesamtheit der Punkte:

$(x > 0, y > 0, z > 0)$; $(x < 0, y < 0, z < 0)$; $(x = 0, y > 0, z > 0)$, $(y = 0, x > 0, z > 0)$, und $(z = 0, x > 0, y > 0)$ zu R_1 , und die daraus durch Spiegelung an der X -, Y - und Z -Achse entstehenden Punkte zu R_2 , R_3 bzw. R_4 . Damit wird den oben aufgestellten Bedingungen genügt. In manchen anderen Fällen erweist sich jedoch eine etwas allgemeinere Definition als zweckmässiger.

Es sei nun P_{11} ein beliebiger Punkt des Systems im Gebiet R_1 . Durch die Drehungen $A_1 \left(\frac{2\pi}{3} \right)$ und $A_1^{(2)} \left(\frac{2\pi}{3} \right)$ entstehen hieraus die Punkte P_{12} und P_{13} , ebenfalls in R_1 . (Der erste Index in P_{11} , P_{12} und P_{13} bedeutet, dass die betreffenden Punkte zu R_1 gehören). In Bezug auf das Vorzeichen der Drehungen A_k bestimmen wir Folgendes: Wir nennen die Hälfte $x = y = z > 0$ der Achse a_1 positiv, und ebenso die daraus durch die Umklappungen um die Achsen X , Y und Z entstehenden Hälften der Achsen a_2 , a_3 und a_4 . Eine Drehung A_k um die Achse a_k soll nun positiv sein, wenn man, von O aus nach der positiven Richtung der Achse a_k blickend, eine Rechtsdrehung wahrnimmt. — Wenn wir nun jeden Punkt P_{1j} ($j = 1, 2, 3$) den Operationen der Vierergruppe unterwerfen, so entstehen daraus bei Umklappungen um die X -, Y -, und Z -Achse die Punkte P_{2j} , P_{3j} und P_{4j} . Die 12 Punkte P_{kj} bilden ein gegenüber den Operationen der Tetraedergruppe invariantes System, da bekanntlich jede dieser Operationen als Produkt einer Drehung $A_1^{(n)}$ und einer Umklappung um eine der zweizähligen Achsen zu betrachten ist.

Nach den obigen Festsetzungen über das Vorzeichen der Drehungen A_k ist noch zu bemerken, dass für jedes k bei der Drehung $+A_k$ die Punkte P_{kj} in der Reihenfolge $P_{k1} \rightarrow P_{k2} \rightarrow P_{k3} \rightarrow P_{k1}$ ineinander übergehen. Wenn wir schliesslich mit k' die Werte 2, 3 und 4 andeuten, mit der Bestimmung, dass $k' + 3n$ ($n = \text{ganze Zahl}$) dasselbe bedeutet wie k' , so kann man leicht einsehen, dass bei der Drehung

A_1 ein Punkt $P_{k'j}$ übergeht in den Punkt $P_{(k'+1)(j+1)}$. Dabei muss man auch für die Indices j den cyclischen Charakter dadurch zum Ausdruck bringen, dass man bestimmt: $j \equiv j+3 \pmod{3}$.

Wir wollen annehmen, dass es m Punkte P_{11} gibt, also $12m$ „allgemeine“ Punkte. Ausserdem können aber auf den Symmetrieachsen Punkte liegen, nämlich: h_3 Punkte ¹⁾ P_1 auf der Achse a_1 (nicht im Koordinatenursprung O), und entsprechend auf jeder Achse a_k die Punkte P_k ; auf der positiven X -Achse h_x Punkte P_x , entsprechend auf der negativen X -Achse h_x Punkte $P_{(-x)}$, auf der $+Y$ -Achse h_y Punkte P_y , usw.; schliesslich im Koordinatenursprung δ Punkte P ($\delta = 0$ oder 1).

Die Amplitudenkomponenten, die als Variablen in den $3(12m + 4h_3 + 6h_x + \delta)$ Gleichungen (1) auftreten, werden mit $U_{k j x}$, $U_{k x}$, $U_{y x}$, U_x , usw. bezeichnet ²⁾. Die Untersuchung der verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten wird nun darauf hinauslaufen, dass man von diesem Gleichungssystem (1) Invarianz fordert gegenüber den Substitutionen, die den Operationen der Tetraedergruppe entsprechen. Man macht das am besten in der Weise, dass man zuerst nur die Operationen der Vierergruppe in Betracht zieht, und nachher auch die Operationen $A_1^{(n)}$ berücksichtigt.

Bei der Umklappung um die X -Achse finden folgende Verwechslungen statt ³⁾:

¹⁾ Wie im vorigen Kapitel bezieht sich h immer auf Punkte auf einer Symmetrieachse; h_3 gilt für Punkte auf einer dreizähligen Achse. Die Anzahl Punkte auf den Koordinatenachsen wird mit h_x angedeutet, und nicht mit h_z , weil dieselben Achsen auch vierzählig sein können, und es nicht zweckmässig ist, dieselbe Anzahl in den verschiedenen Fällen verschieden zu bezeichnen.

²⁾ In den Symbolen U_{zx} , $U_{(-x)x}$, U_{yx} , $U_{(-y)x}$, usw. deutet der erste Index immer den Punkt an, der zweite deutet an, welche Komponente der Amplitude gemeint ist.

³⁾ Die für die Punkte P_{xy} usw. geltenden Verwechslungen sind nicht alle hingeschrieben; für beide Indices gilt, dass x das Vorzeichen behält, während y und z das Vorzeichen wechseln.

$$\begin{array}{lll}
U_{1jx} \rightarrow U_{2jx} & U_{1jy} \rightarrow -U_{2jy} & U_{1jz} \rightarrow -U_{2jz} \\
U_{3jx} \rightarrow U_{4jx} & U_{3jy} \rightarrow -U_{4jy} & U_{3jz} \rightarrow -U_{4jz} \\
U_{1x} \rightarrow U_{2x} & U_{1y} \rightarrow -U_{2y} & U_{1z} \rightarrow -U_{2z} \\
U_{3x} \rightarrow U_{4x} & U_{3y} \rightarrow -U_{4y} & U_{3z} \rightarrow -U_{4z} \\
U_{xx} \rightarrow U_{xx} & U_{xy} \rightarrow -U_{xy} & U_{xz} \rightarrow -U_{xz} \\
U_{yx} \rightarrow U_{(-y)x} & U_{yy} \rightarrow -U_{(-y)y} & U_{yz} \rightarrow -U_{(-y)z} \\
U_x \rightarrow U_x & U_y \rightarrow -U_y & U_z \rightarrow -U_z
\end{array}$$

Wenn man die Summen und Differenzen dieser Variablen als neue Variablen einführt, wird dadurch in bekannter Weise das allgemeine Gleichungssystem in zwei andere gespalten. Nun müssen aber diese Gleichungssysteme wiederum invariant sein gegenüber den einer Umklappung um die Y-Achse entsprechenden Substitutionen, welche gegeben sind durch:

$$U_{1jx} \rightarrow -U_{3jx}; U_{1jy} \rightarrow U_{3jy}; U_{1jz} \rightarrow -U_{3jz}; U_{2jx} \rightarrow -U_{4jx}, \text{ usw.}$$

Dadurch wird jedes System noch einmal gespalten, und man bekommt vier Gleichungssysteme, die wir mit S_1 , S_2 , S_3 und S_4 bezeichnen. Das System S_1 enthält die folgenden Variablen:

S_1

$$\begin{aligned}
\xi_{1j} &= U_{1jx} + U_{2jx} - U_{3jx} - U_{4jx} \\
\eta_{1j} &= U_{1jy} - U_{2jy} + U_{3jy} - U_{4jy} \\
\zeta_{1j} &= U_{1jz} - U_{2jz} - U_{3jz} + U_{4jz} \\
\xi_1 &= U_{1x} + U_{2x} - U_{3x} - U_{4x} \\
\eta_1 &= U_{1y} - U_{2y} + U_{3y} - U_{4y} \\
\zeta_1 &= U_{1z} - U_{2z} - U_{3z} + U_{4z} \\
\xi'_x &= U_{xx} - U_{(-x)x} \\
\eta'_y &= U_{yy} - U_{(-y)y} \\
\zeta'_z &= U_{zz} - U_{(-z)z}
\end{aligned}$$

Ebenso findet man für die Systeme S_2 , S_3 und S_4 :

S_2	S_3	S_4
$U_{1ix} + U_{2jx} + U_{3jx} + U_{4jx}$	$U_{1jx} - U_{2jx} - U_{3jx} + U_{4jx}$	$U_{1jx} - U_{2jx} + U_{3jx} - U_{4jx}$
$U_{1jy} - U_{2jy} - U_{3jy} + U_{4jy}$	$U_{1jy} + U_{2jy} + U_{3jy} + U_{4jy}$	$U_{1jy} + U_{2jy} - U_{3jy} - U_{4jy}$
$U_{1jz} - U_{2jz} + U_{3jz} - U_{4jz}$	$U_{1jz} + U_{2jz} - U_{3jz} - U_{4jz}$	$U_{1jz} + U_{2jz} + U_{3jz} + U_{4jz}$
$U_{1x} + U_{2x} + U_{3x} + U_{4x}$	$U_{1x} - U_{2x} - U_{3x} + U_{4x}$	$U_{1x} - U_{2x} + U_{3x} - U_{4x}$
$U_{1y} - U_{2y} - U_{3y} + U_{4y}$	$U_{1y} + U_{2y} + U_{3y} + U_{4y}$	$U_{1y} + U_{2y} - U_{3y} - U_{4y}$
$U_{1z} - U_{2z} + U_{3z} - U_{4z}$	$U_{1z} + U_{2z} - U_{3z} - U_{4z}$	$U_{1z} + U_{2z} + U_{3z} + U_{4z}$
$\xi_x = U_{xx} + U_{(-x)x}$	$\eta_x = U_{xy} + U_{(-x)y}$	$\zeta_x = U_{xz} + U_{(-x)z}$
$\xi_y = U_{yx} + U_{(-y)x}$	$\eta_y = U_{yy} + U_{(-y)y}$	$\zeta_y = U_{yz} + U_{(-y)z}$
$\xi_z = U_{zx} + U_{(-z)x}$	$\eta_z = U_{zy} + U_{(-z)y}$	$\zeta_z = U_{zz} + U_{(-z)z}$
$\eta'_z = U_{zy} - U_{(-z)y}$	$\zeta'_x = U_{xz} - U_{(-x)z}$	$\xi'_y = U_{yx} - U_{(-y)x}$
$\zeta'_y = U_{yz} - U_{(-y)z}$	$\xi'_z = U_{zx} - U_{(-z)x}$	$\eta'_x = U_{xy} - U_{(-x)y}$
$\xi = U_x$	$\eta = U_y$	$\zeta = U_z$

Wir werden die Variablen der drei ersten Zeilen mit ξ_{kj} , η_{kj} und ζ_{kj} andeuten, die der drei folgenden Zeilen mit ξ_k , η_k und ζ_k . Der Index k bedeutet, dass die Variable zu S_k gehört; übrigens enthält jede Variable, die nur aus X -Komponenten der Amplituden gebildet ist, ein ξ , und ebenso bedeutet η und ζ , dass die betreffende Variable sich nur aus Y - oder Z -Komponenten zusammensetzt.

Es ist nun nicht nötig, Bedingungen zu suchen für die Invarianz der Systeme S_k gegenüber den Substitutionen, die der dritten, von der Identität verschiedenen Operation der Vierergruppe entsprechen, denn weil diese Operation (die Umklappung um die Z -Achse) von den vorigen abhängig ist, sind diese Bedingungen sowieso erfüllt. Wenn wir die Umklappungen um die X -, Y - und Z -Achse mit X , Y und Z andeuten, so ist es ja auch klar, dass z.B. eine Variable aus S_1 , die bei X und Y das Vorzeichen behält, auch bei der Operation Z das Vorzeichen behalten muss, auf Grund der Beziehung:

$$X Y Z = 1$$

Das vollständige Schema der Vorzeichenwechselungen, wodurch

sich die Variablen der Systeme S_k von einander unterscheiden, ist, wie man leicht sieht:

	S_1	S_2	S_3	S_4
X	+	+	-	-
Y	+	-	+	-
Z	+	-	-	+

Sowohl aus diesem Schema, wie aus Anzahl und Art der Variablen sieht man deutlich, dass das System S_1 sich ganz anders verhält wie die drei anderen; das ist, wie wir gleich sehen werden, der Grund für die Spaltung der Schwingungen in inaktive- und dreifache Schwingungen. Dazu müssen jetzt die Drehungen $A_1^{(n)}$ berücksichtigt werden ¹⁾, was bekanntlich auch genügt, da die anderen Drehungen $A_{k'}^{(n)}$ aus den vorigen und den Operationen der Vierergruppe abgeleitet werden können. Bei der Drehung A_1 wird nun:

$$P_{1j} \rightarrow P_{1(j+1)}; P_{k'j} \rightarrow P_{(k'+1)(j+1)}; P_1 \rightarrow P_1; P_{k'} \rightarrow P_{k'+1}; \\ P_x \rightarrow P_y \rightarrow P_z \rightarrow P_x; P_{(-x)} \rightarrow P_{(-y)} \rightarrow P_{(-z)} \rightarrow P_{(-x)}; P \rightarrow P.$$

und dadurch finden die folgenden Verwechslungen zwischen den Amplitudenkomponenten statt:

$$U_{1jx} \rightarrow U_{1(j+1)y}; U_{k'jx} \rightarrow U_{(k'+1)(j+1)y} \\ U_{1x} \rightarrow U_{1y}; U_{k'x} \rightarrow U_{(k'+1)y} \\ U_{xx} \rightarrow U_{yy}; U_{xy} \rightarrow U_{yz}; U_x \rightarrow U_y \text{ usw.}$$

Dazu kommen noch diejenigen Übergänge, die daraus durch

¹⁾ Wir wollen nebenbei darauf hinweisen, dass, ohne diese Drehungen, hier ein Sonderfall des auf Seite 46 besprochenen Systems, mit der Gruppe D_2 , vorliegt, nämlich der Fall $h_x = h_y = h_z$. Wenn man die verschiedene Bedeutung der Grösse m in geeigneter Weise berücksichtigt, kommt man tatsächlich zu demselben Ergebnis.

zyklische Vertauschung von x , y und z hervorgehen. Wir müssen jetzt untersuchen, welchen Einfluss diese Substitutionen auf die Variablen der Systeme S_k haben. Man findet folgende Übergänge:

$$\begin{array}{lll} \xi_{1j} \rightarrow \eta_{1(j+1)}; & \xi_{k'j} \rightarrow \eta_{(k'+1)(j+1)}; & \xi_y \rightarrow \eta_z \\ \xi_1 \rightarrow \eta_1 & ; \xi_{k'} \rightarrow \eta_{k'+1} & ; \eta'_z \rightarrow \zeta'_x \\ \xi'_x \rightarrow \eta'_y & ; \xi_x \rightarrow \eta_y & ; \xi \rightarrow \eta \end{array}$$

und alle durch zyklische Vertauschung der Symbole ξ, η, ζ oder der Indices x, y, z daraus hervorgehenden Substitutionen. Man sieht hieraus erstens, dass die Variablen von S_1 sich untereinander vertauschen, zweitens, dass die Variablen von S_2 übergehen in die Variablen von S_3 und diese wieder in die Variablen von S_4 , während die letzteren sich wieder in die Variablen des Systems S_2 umwandeln.

Wir können nun abkürzenderweise die Gleichungen der Systeme S_2 , S_3 und S_4 darstellen durch:

$$\sum_k a_{kl} x_k = 0; \quad \sum_k b_{kl} y_k = 0; \quad \sum_k c_{kl} z_k = 0$$

wo k und l soviel Werte annehmen können wie die Anzahl der Gleichungen in jedem System $S_{k'}$ beträgt (also $9m + 3h_3 + 5h_x + \delta$). Das Ganze soll nun verträglich sein mit den Gleichungen, die man bekommt, indem man die Variablen x_k , y_k und z_k zyklisch vertauscht. Daraus leitet man aber sofort ab, dass die Systeme:

$$\sum_k a_{kl} x_k = 0; \quad \sum_k b_{kl} x_k = 0; \quad \sum_k c_{kl} x_k = 0$$

gleichwertig sein müssen, d. h., dass sie dieselben Lösungen für die Verhältnisse der Unbekannten x_k ergeben. Wenn man nun aber in dem zweiten dieser Systeme die x_k durch y_k , in dem letzten durch z_k ersetzt, so ändert sich dadurch nichts Wesentliches: die Lösungen bleiben dieselben. Damit ist also gezeigt, dass die Systeme dieselben Lösungen haben. Auch ist es klar, dass dies nur möglich ist, wenn die Determinanten der Koeffizienten a_{kl} , b_{kl} und c_{kl} , alle Funktionen von ω^2 , dieselben Wurzeln für ω^2 besitzen. Jede dieser Wurzeln ist demnach für das ganze System als *dreifach* zu be-

trachten, und entsprechend sind die zugehörigen Schwingungen von zwei Parametern abhängig. Als solche kann man am besten die Verhältnisse der Variablen x_k , y_k und z_k wählen.

Setzt man z.B. $\frac{x_k}{y_k} = \lambda$; $\frac{y_k}{z_k} = \mu$, so ist klar, dass für jeden beliebigen reellen Wert der Parameter λ und μ den Systemen S_3 und S_4 genügt wird, wenn ω^2 und die Verhältnisse der x_k so gewählt sind, dass sie eine Lösung von S_2 bilden. Übergehend zu den wirklichen Variablen, kann man hierfür auch schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\xi_{2j}}{\eta_{3(j+1)}} = \frac{\eta_{2j}}{\zeta_{3(j+1)}} = \dots = \frac{\xi_2}{\eta_3} = \dots = \frac{\xi_y}{\eta_z} = \dots = \lambda \\ \frac{\xi_{3j}}{\eta_{4(j+1)}} = \frac{\eta_{3j}}{\zeta_{4(j+1)}} = \dots = \frac{\xi_3}{\eta_4} = \dots = \frac{\eta_z}{\zeta_x} = \dots = \mu \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Jedes Wertepaar (λ, μ) bestimmt eine einfache Schwingungsform, die gegeben ist durch die Gleichungen (36) und die Forderung, dass die Variablen in S_1 alle Null sind. Im allgemeinen sind diese Schwingungen aktiv.

Setzt man $\frac{1}{\lambda} = 0$ und $\frac{1}{\mu} = 0$, so werden in diesem Spezialfall sämtliche Variablen der Systeme S_3 und S_4 Null. Ausserdem waren die Variablen in S_1 gleich Null zu setzen. Für diese Schwingungen gilt:

$$\begin{aligned} U_{1jx} &= U_{2jx} = U_{3jx} = U_{4jx}; \\ U_{1jy} &= -U_{2jy} = -U_{3jy} = U_{4jy}; \\ U_{1jz} &= -U_{2jz} = U_{3jz} = -U_{4jz}; \\ U_{1x} &= U_{2x} = U_{3x} = U_{4x}, \text{ usw.}; \\ U_{xx} &= U_{(-x)x}; \quad U_{xy} = -U_{(-x)y}; \\ U_{xz} &= -U_{(-x)z}; \quad U_y = U_z = 0, \text{ usw.} \end{aligned}$$

Man sieht leicht, dass $M_y = M_z = 0$, aber im allgemeinen $M_x \neq 0$. Zwei ähnliche Schwingungen findet man, wenn man $\lambda = 0$, $\frac{1}{\mu} = 0$, oder $\lambda = 0$, $\mu = 0$ setzt. Das elektrische Moment der ersten Schwingung ist parallel zur Y -Achse, für

die zweite parallel zur Z -Achse. Setzt man $\lambda = 1$, $\mu = 1$, so bekommt man eine Schwingung mit elektrischem Moment parallel zur Achse a_1 , und überhaupt kann man durch geeignete Wahl der Parameter λ und μ jede beliebige Richtung des Moments im Raume erreichen.

Es müssen jetzt diejenigen Schwingungen noch näher betrachtet werden, die durch Nullsetzen der Determinante der Koeffizienten von S_1 und der Variablen aus S_k gefunden werden. Wir sahen schon, dass S_1 invariant sein muss gegenüber den Substitutionen $\xi_{1j} \rightarrow \eta_{1(j+1)}$; $\xi_1 \rightarrow \eta_1$; $\xi'_x \rightarrow \eta'_y$, usw., die der Drehung A_1 entsprechen. Man kann also die Variablen von S_1 in Gruppen zu je 3 Variablen einteilen, die sich bei der erwähnten Drehung zyklisch miteinander vertauschen, z.B. $(\xi_{1j} \eta_{1(j+1)} \zeta_{1(j+2)})$ usw. Die Variablen einer solchen Gruppe werden wir abkürzend mit X_l , Y_l und Z_l bezeichnen, wo $l = 1, 2, \dots, n$. Dann ist also $3n = 9m + 3h_3 + 3h_x$ die Anzahl der Variablen im System S_1 . Es sei nun irgendeine Gleichung ¹⁾ aus S_1 :

$$\sum_{l=1}^n (a_{li} X_l + b_{li} Y_l + c_{li} Z_l) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Wenn man nun die Variablen X_l , Y_l und Z_l zyklisch vertauscht, so bekommt man neben (37) zwei andere Gleichungen, die — das ist nun die Forderung — mit S_1 verträglich sein müssen. Man kann also je drei Gleichungen aus S_1 darstellen durch:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{l=1}^n (a_{li} X_l + b_{li} Y_l + c_{li} Z_l) &= 0 \\ \sum_{l=1}^n (a_{li} Y_l + b_{li} Z_l + c_{li} X_l) &= 0 \\ \sum_{l=1}^n (a_{li} Z_l + b_{li} X_l + c_{li} Y_l) &= 0 \end{aligned} \right\} . \quad . \quad (38)$$

Wir führen nun ein System neuer Variablen ein, definiert durch:

$$\left. \begin{aligned} X_l + Y_l + Z_l &= 3x_l \\ X_l + \varepsilon_3 Y_l + \varepsilon_3^2 Z_l &= 3y_l \\ X_l + \varepsilon_3^2 Y_l + \varepsilon_3 Z_l &= 3z_l \end{aligned} \right\} \quad \text{oder} \quad \left. \begin{aligned} X_l &= x_l + y_l + z_l \\ Y_l &= x_l + \varepsilon_3^2 y_l + \varepsilon_3 z_l \\ Z_l &= x_l + \varepsilon_3 y_l + \varepsilon_3^2 z_l \end{aligned} \right\}$$

¹⁾ Der Index i deutet auf eine bestimmte der $3n$ Gleichungen hin.

wo $\varepsilon_3 = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{-3}$. Die Gleichungen (38) lassen sich nun nach einer kleinen Umformung wie folgt schreiben:

$$\sum_{l=1}^n \{x_l(a_{li} + b_{li} + c_{li}) + y_l(\varepsilon_3^2 a_{li} + \varepsilon_3 b_{li} + c_{li}) + z_l(\varepsilon_3 a_{li} + \varepsilon_3^2 b_{li} + c_{li})\} = 0$$

$$\sum_{l=1}^n \{x_l(a_{li} + b_{li} + c_{li}) + y_l(\varepsilon_3^2 a_{li} + \varepsilon_3 b_{li} + c_{li}) + z_l(\varepsilon_3 a_{li} + \varepsilon_3^2 b_{li} + c_{li})\} = 0$$

$$\sum_{l=1}^n \{x_l(a_{li} + b_{li} + c_{li}) + y_l(\varepsilon_3 a_{li} + \varepsilon_3^2 b_{li} + c_{li}) + z_l(\varepsilon_3^2 a_{li} + \varepsilon_3 b_{li} + c_{li})\} = 0$$

Setzt man abkürzend:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{l=1}^n (a_{li} + b_{li} + c_{li}) x_l &= A \\ \sum_{l=1}^n (\varepsilon_3^2 a_{li} + \varepsilon_3 b_{li} + c_{li}) y_l &= B \\ \sum_{l=1}^n (\varepsilon_3 a_{li} + \varepsilon_3^2 b_{li} + c_{li}) z_l &= C \end{aligned} \right\}$$

so findet man:

$$\left. \begin{aligned} A + B + C &= 0 \\ A + \varepsilon_3^2 B + \varepsilon_3 C &= 0 \\ A + \varepsilon_3 B + \varepsilon_3^2 C &= 0 \end{aligned} \right\}$$

und weil die Determinante

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & \varepsilon_3^2 & \varepsilon_3 \\ 1 & \varepsilon_3 & \varepsilon_3^2 \end{vmatrix}$$

von Null verschieden ist, wird: $A = B = C = 0$, also:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{l=1}^n (a_{li} + b_{li} + c_{li}) x_l &= 0 \\ \sum_{l=1}^n (\varepsilon_3^2 a_{li} + \varepsilon_3 b_{li} + c_{li}) y_l &= 0 \\ \sum_{l=1}^n (\varepsilon_3 a_{li} + \varepsilon_3^2 b_{li} + c_{li}) z_l &= 0 \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad (39)$$

Das System S_1 ist daher gespalten in drei Teilsysteme, die wir der Reihe nach mit S'_1 , S''_1 und S'''_1 bezeichnen werden. Wir bemerken zunächst, dass die Koeffizienten und die Varia-

belen aus S_1'' und S_1''' konjugiert sind. Genau wie auf Seite 24 kann man hieraus auf das Vorhandensein von *Doppelwurzeln* schliessen. Für diese sind die Variablen aus S_1' gleich Null, also $x_i = 0$ und demzufolge

$$X_i + Y_i + Z_i = 0$$

Das System S_1' gibt einfache Wurzeln, die durch das Verschwinden der Variablen y_i und z_i gekennzeichnet sind. Aus $y_i = 0$ und $z_i = 0$ folgt aber:

$$X_i = Y_i = Z_i.$$

In den ursprünglichen Variablen geschrieben, lautet nun das Ergebnis, dass die $(3m + h_3 + h_x)$ einfachen Schwingungen charakterisiert sind durch:

$$\xi_{1j} = \eta_{1(j+1)} = \zeta_{1(j+2)}; \quad \xi_1 = \eta_1 = \zeta_1; \quad \xi'_x = \eta'_y = \zeta'_z$$

und die $(3m + h_3 + h_x)$ Doppelschwingungen durch:

$$\xi_{1j} + \eta_{1(j+1)} + \zeta_{1(j+2)} = 0; \quad \xi_1 + \eta_1 + \zeta_1 = 0; \quad \xi'_x + \eta'_y + \zeta'_z = 0$$

Ausserdem verschwinden für beide Arten sämtliche Variablen der Systeme S_k . Letzteres gibt die für beide gültigen Beziehungen:

$$\begin{aligned} U_{1jx} &= U_{2jx} = -U_{3jx} = -U_{4jx}; \\ U_{1jy} &= -U_{2jy} = U_{3jy} = -U_{4jy}; \\ U_{1jz} &= -U_{2jz} = -U_{3jz} = U_{4jz}; \\ U_{1x} &= U_{2x} = -U_{3x} = -U_{4x}, \text{ usw.} \\ U_{xx} &= -U_{(-x)x}; \quad U_{yy} = -U_{(-y)y}; \\ U_{zz} &= -U_{(-z)z}; \quad U_{xy} = 0, \text{ usw.} \end{aligned}$$

die man leicht geometrisch deuten kann. Beide Arten sind inaktiv, wie aus diesen Bedingungen sofort deutlich ist. Für die einfachen Schwingungen gilt nun ausserdem:

$$U_{1jx} = U_{1(j+1)y} = U_{1(j+2)z}; \quad U_{1x} = U_{1y} = U_{1z}; \quad U_{xx} = U_{yy} = U_{zz}$$

das heisst, dass diese Schwingungen einen „symmetrischen

Charakter" haben. Die Doppelschwingungen dagegen sind gegeben durch:

$$U_{1jx} + U_{1(j+1)y} + U_{1(j+2)z} = 0; \quad U_{1x} + U_{1y} + U_{1z} = 0;$$

$$U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$$

Die zweite Bedingung bedeutet, dass die Punkte P_k senkrecht zur Achse a_k schwingen. Die Punkte P_{kj} und P_k mit einem bestimmten Wert für k , schwingen immer so, dass der Vektor ihres elektrischen Moments senkrecht zur Achse a_k steht. Die Schwingung als Ganzes betrachtet, wird dadurch inaktiv, dass die vier Vektoren, die den vier Gebieten R_k entsprechen, eine Resultierende vom Betrag Null ergeben. Die hier gefundenen einfachen Schwingungen und Doppelschwingungen erinnern stark an die früher bei der Betrachtung der Systeme mit einer 3-zähligen Symmetrieachse gefundenen „symmetrischen“ Schwingungen und Doppelschwingungen. Es ist ja auch klar, dass sich die allgemeinen Gesetzmässigkeiten der Systeme mit einer 3-zähligen Symmetrieachse im regulären System bemerkbar machen müssen.

Wenn wir nun schliesslich die verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten noch einmal zusammenfassen so bekommen wir:

- A. $3m + h_3 + h_x$ einfache, inaktive, symmetrische Schwingungen.
 - B. $3m + h_3 + h_x$ inaktive Doppelschwingungen.
 - C. $9m + 3h_3 + 5h_x + \delta$ aktive, dreifache Schwingungen.
- Das elektrische Moment kann jede beliebige Richtung im Raume haben.

Die den Nullfrequenzen entsprechenden Bewegungen des Punktsystems gehören alle zu C und können also leicht berücksichtigt werden.

§ 2. SYSTEME MIT DEN DER OKTAEDERGRUPPE ENTSPRECHENDEN SYMMETRIEELEMENTEN ¹⁾.

Man erhält bekanntlich die Operationen der Oktaedergruppe indem man zu den Operationen der Tetraedergruppe die

¹⁾ SCHÖNFLIES: O.

Umklappungen um sechs zweizählige Achsen, die die Winkel zwischen den Achsen X , Y und Z halbieren, hinzufügt. Wie

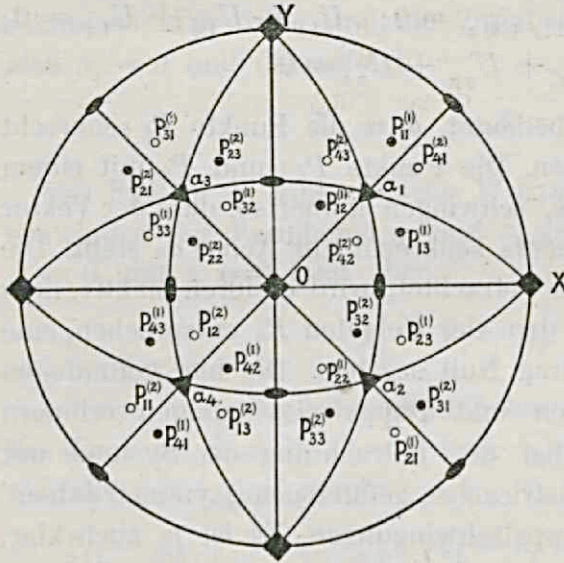


Fig. 6.

aus der nebenstehenden Figur ersichtlich, werden dadurch die ursprünglich vorhandenen drei zweizähligen Achsen in vierzählige Achsen verwandelt, und somit gehören die Drehungen um $\pi/2$ um diese Achsen auch zu den Operationen der betrachteten Oktaedergruppe, die also mit der Identität 24 Ope-

rationen enthält. Für unseren Zweck genügt es, neben den Operationen der Tetraedergruppe nur *eine* bestimmte der neuen Operationen zu betrachten, weil durch die Invarianz der Gleichungen gegenüber den dieser Operation entsprechenden Substitutionen, die Invarianz gegenüber den anderen Substitutionen notwendig bedingt ist. Diese eine neue Operation kann man beliebig wählen: wir werden im Folgenden als solche die Umklappung um die Achse $x + y = 0; z = 0$ betrachten. Durch diese Operation wird jedem der Punkte P_{kj} , die wir jetzt mit $P_{kj}^{(1)}$ bezeichnen werden, ein Punkt $P_{kj}^{(2)}$ zugeordnet. Dabei gilt, dass $k'' = 1$ oder 4 wenn $k = 1$ oder 4, und $k'' = 2$ oder 3 je nachdem k gleich 3 oder gleich 2 ist¹⁾. Ebenso findet man zu den Punkten P_k , die jetzt mit $P_k^{(1)}$ angedeutet werden, die Punkte $P_k^{(2)}$. Aus den Punkten P, P_x usw. entstehen keine neuen Punkte. Die h_2 Punkte auf der Halbachse $x = y > 0, z = 0$ bezeichnen wir mit P_{11} , die daraus durch

¹⁾ Nach dem auf Seite 62 Gesagten gilt das auch für die in den Koordinatenebenen liegenden Punkte, wenn man die Gebiete R_k entsprechend definiert.

die Operationen der Tetraedergruppe hervorgehenden Punkte mit P_{kj} . Durch Anwendung der Operationen der Oktaedergruppe bekommt man auch hier keine neuen Punkte. Es gibt also im ganzen $(24m + 8h_3 + 6h_x + 12h_2 + 3)$ Punkte. Die Amplitudenkomponenten dieser Punkte werden angedeutet mit

$$U_{k j x}^{(1)}, U_{k j x}^{(2)}, U_{k j y}, U_{k x}^{(1)}, U_{k x}^{(2)}, U_{x x}, U_{y y}, U_x, \text{ usw.}$$

Zwischen diesen Amplitudenkomponenten finden nun bei der Umklappung um die Achse $x + y = z = 0$ die folgenden Verwechslungen statt:

$$\begin{array}{lll} U_{k j x}^{(1)} \rightarrow -U_{k' j y}^{(2)} & U_{k j y}^{(1)} \rightarrow -U_{k' j x}^{(2)} & U_{k j z}^{(1)} \rightarrow -U_{k' j z}^{(2)} \\ U_{k x}^{(1)} \rightarrow -U_{k' y}^{(2)} & U_{k y}^{(1)} \rightarrow -U_{k' x}^{(2)} & U_{k z}^{(1)} \rightarrow -U_{k' z}^{(2)} \\ U_{x x} \rightarrow -U_{(-y) y} & U_{x y} \rightarrow -U_{(-y) x} & U_{z z} \rightarrow -U_{(-z) z} \\ U_{11 x} \rightarrow -U_{41 y} & U_{21 x} \rightarrow -U_{21 y} & U_{12 x} \rightarrow -U_{33 y} \\ U_{11 z} \rightarrow -U_{41 z} & U_x \rightarrow -U_y & U_z \rightarrow -U_z \end{array}$$

Es soll jetzt untersucht werden, welchen Einfluss das auf die im vorigen Paragraphen definierten Variablen ξ_{kj} , ξ_k , ξ_x , ξ'_x , ξ usw. hat. Zuerst betrachten wir die Variablen des Systems S_1 . Man findet zunächst die folgenden Übergänge:

$$\left. \begin{array}{lll} \xi_{1j}^{(1)} \rightarrow -\eta_{1j}^{(2)} & \eta_{1j}^{(1)} \rightarrow -\xi_{1j}^{(2)} & \zeta_{1j}^{(1)} \rightarrow -\zeta_{1j}^{(2)} \\ \xi_1^{(1)} \rightarrow -\eta_1^{(2)} & \eta_1^{(1)} \rightarrow -\xi_1^{(2)} & \zeta_1^{(1)} \rightarrow -\zeta_1^{(2)} \\ \xi'_x \rightarrow \eta'_y & \zeta'_z \rightarrow \zeta'_z & \\ \xi_{11} \rightarrow \eta_{11} & \xi_{12} \rightarrow -\eta_{13} & \xi_{13} \rightarrow \eta_{12} \\ \zeta_{11} \rightarrow -\zeta_{11} & \zeta_{12} \rightarrow \zeta_{13} & \end{array} \right\} (40)$$

Im System S_1 hatten wir jedoch schon eine Spaltung in einfache- und Doppelschwingungen gefunden, die durch die Einführung der Variablen x_l , y_l und z_l (Seite 70) erreicht wurde. Daher müssen wir jetzt den Einfluss der Substitutionen (40) auf diese Variablen untersuchen.

In den Definitionsgleichungen (Seite 70) wurden diese Grössen x_l , y_l , z_l als lineare Kombinationen der Variablen X_l , Y_l und Z_l eingeführt. Es empfiehlt sich daher, diese verschiedenen Gruppen von drei zusammengehörenden Variablen des Systems

S_1 noch einmal zusammenzuschreiben. Dazu muss aber noch Folgendes bemerkt werden: im vorigen Paragraphen gehörten die Variablen ξ_{1j} , $\eta_{1(j+1)}$, $\zeta_{1(j+2)}$ zusammen; da wir diese mit dem Index ⁽¹⁾ versehen haben, so müssen hier die Grössen $\xi_{1j}^{(1)}$, $\eta_{1(j+1)}^{(1)}$ und $\zeta_{1(j+2)}^{(1)}$ zusammengehören. Dasselbe gilt aber *nicht* für die entsprechenden Grössen $\xi_{1j}^{(2)}$ usw. Denn, wie aus Figur 6 ersichtlich ist, gehen die Punkte $P_{11}^{(2)}$, $P_{12}^{(2)}$ und $P_{13}^{(2)}$ durch eine *negative* Drehung um die Achse a_1 in einander über. Bei einer positiven Drehung ist die Reihenfolge also: $P_{11}^{(2)} \rightarrow P_{13}^{(2)} \rightarrow P_{12}^{(2)} \rightarrow P_{11}^{(2)}$, und dementsprechend findet man hier z.B. $\xi_{11}^{(2)}$, $\eta_{13}^{(2)}$ und $\zeta_{12}^{(2)}$ als zusammengehörende Variablen.

Die verschiedenen Gruppen der früher mit X_i , Y_i und Z_i bezeichneten Variablen sind also:

$$\left. \begin{array}{lll} \xi_{11}^{(1)} \eta_{12}^{(1)} \zeta_{13}^{(1)}, & \xi_{12}^{(2)} \eta_{11}^{(2)} \zeta_{13}^{(2)}, & \xi_{12}^{(1)} \eta_{13}^{(1)} \zeta_{11}^{(1)}, \quad \xi_{13}^{(2)} \eta_{12}^{(2)} \zeta_{11}^{(2)}; \\ \xi_{13}^{(1)} \eta_{11}^{(1)} \zeta_{12}^{(1)}, & \xi_{11}^{(2)} \eta_{13}^{(2)} \zeta_{12}^{(2)}, & \xi_1^{(1)} \eta_1^{(1)} \zeta_1^{(1)}, \quad \xi_1^{(2)} \eta_1^{(2)} \zeta_1^{(2)}; \\ \xi_{11} \eta_{12} \zeta_{13}, & \xi_{13} \eta_{11} \zeta_{12}; & \xi_{12} \eta_{13} \zeta_{11}; \quad \xi'_x \eta'_y \zeta'_z \end{array} \right\} . \quad (41)$$

Die Variablen x_i , die die einfachen Schwingungen bestimmen, werden, bis auf den Faktor $1/3$, der hier belanglos ist, von den Summen der drei Variablen aus einer solchen Gruppe gebildet. Wenden wir nun darauf die Substitutionen (40) an, so verwechseln sich, mit oder ohne Zeichenwechsel, diese Variablen untereinander oder sie gehen in sich selbst über. Die Gruppen, die sich dabei untereinander vertauschen, sind in (41) nebeneinander geschrieben und nur durch ein Komma getrennt. Man findet also eine Spaltung der einfachen Schwingungen: $A_1: 3m + h_3 + h_x + h_2$ Schwingungen, charakterisiert durch:

$$\xi_{11}^{(1)} + \eta_{12}^{(1)} + \zeta_{13}^{(1)} = -(\xi_{12}^{(2)} + \eta_{11}^{(2)} + \zeta_{13}^{(2)})$$

also, mit Rücksicht auf die im vorigen Paragraphen (S. 72) gefundenen Beziehungen:

$$\xi_{11}^{(1)} = \eta_{12}^{(1)} = \zeta_{13}^{(1)}, \text{ usw.}; \quad \xi_{11}^{(1)} = \eta_{12}^{(1)} = \zeta_{13}^{(1)} = -\xi_{12}^{(2)} = -\eta_{11}^{(2)} = -\zeta_{13}^{(2)}$$

Ebenso:

$$\xi_{12}^{(1)} = \eta_{13}^{(1)} = \zeta_{11}^{(1)} = -\xi_{13}^{(2)} = -\eta_{12}^{(2)} = -\zeta_{11}^{(2)} \text{ usw.}$$

$$\xi_1^{(1)} = \eta_1^{(1)} = \zeta_1^{(1)} = -\xi_1^{(2)} = -\eta_1^{(2)} = -\zeta_1^{(2)}; \xi_{12} = \eta_{13} = \zeta_{11} = 0.$$

Offenbar sind diese Schwingungen „symmetrisch“ im allgemeinen Sinne (Seite 26). Sämtliche Punkte auf den Symmetrieachsen schwingen in der Richtung der betreffenden Achse.

A_2 : $3 m + h_3 + 2 h_2$ Schwingungen, charakterisiert durch:

$$\xi_{11}^{(1)} = \eta_{12}^{(1)} = \zeta_{13}^{(1)} = \xi_{12}^{(2)} = \eta_{11}^{(2)} = \zeta_{13}^{(2)} \text{ usw.};$$

$$\xi_1^{(1)} = \eta_1^{(1)} = \zeta_1^{(1)} = \xi_1^{(2)} = \eta_1^{(2)} = \zeta_1^{(2)};$$

$$\xi_{11} = \eta_{12} = \zeta_{13} = -\xi_{13} = -\eta_{11} = -\zeta_{12}; \xi'_x = \eta'_y = \zeta'_z = 0$$

Diese sind nicht symmetrisch zu den 6 zweizähligen Achsen. Die Punkte auf den vierzähligen Achsen sind in Ruhe; die Punkte auf den zweizähligen Achsen schwingen senkrecht zu diesen, die Punkte auf den dreizähligen Achsen schwingen in der Richtung dieser Achsen, und zwar haben zwei auf einer solchen Achse symmetrisch zu O liegende Punkte gleiche Amplituden.

Wir wollen jetzt zu der Betrachtung der Doppelschwingungen übergehen. Diese werden bestimmt durch die mit den Variablen y_i und z_i gebildeten Gleichungen (39). Dabei ist definitionsgemäss:

$$3 y_i = X_i + \varepsilon_3 Y_i + \varepsilon_3^2 Z_i$$

$$3 z_i = X_i + \varepsilon_3^2 Y_i + \varepsilon_3 Z_i$$

Wenn wir nun beispielsweise in den beiden ersten Gruppen (41) die Grössen $\zeta_{13}^{(1)}$ und $\zeta_{13}^{(2)}$ mit den Variablen X_i identifizieren, was man ja nach Willkür festsetzen darf, so ist für die erste Gruppe:

$$3 y_i = \zeta_{13}^{(1)} + \varepsilon_3 \xi_{11}^{(1)} + \varepsilon_3^2 \eta_{12}^{(1)}$$

Das geht nun nach (40) über in:

$$-(\zeta_{13}^{(2)} + \varepsilon_3^2 \xi_{12}^{(2)} + \varepsilon_3 \eta_{11}^{(2)})$$

und das ist bis auf das Vorzeichen gleich $3 z_i$ für die zweite Gruppe. Ähnliches findet man für die anderen Gruppen. Jedesmal geht eine Variable y_i über in eine der Variablen z_i . Da

die Variablen schon in y_i und z_i gespalten sind (39), gibt das bekanntlich keine neuen Spaltungen, und man findet $(6m + 2h_3 + h_x + 3h_2)$ Doppelschwingungen ¹⁾. Für diese gilt:

$$\left. \begin{aligned} & - \frac{\zeta_{13}^{(1)} + \varepsilon_3 \xi_{11}^{(1)} + \varepsilon_3^2 \eta_{12}^{(1)}}{\zeta_{13}^{(2)} + \varepsilon_3^2 \xi_{12}^{(2)} + \varepsilon_3 \eta_{11}^{(2)}} = \dots = - \frac{\zeta_1^{(1)} + \varepsilon_3 \xi_1^{(1)} + \varepsilon_3^2 \eta_1^{(1)}}{\zeta_1^{(2)} + \varepsilon_3^2 \xi_1^{(2)} + \varepsilon_3 \eta_1^{(2)}} = \dots \\ & = + \frac{\zeta_{13} + \varepsilon_3 \xi_{11} + \varepsilon_3^2 \eta_{12}}{\zeta_{12} + \varepsilon_3^2 \xi_{13} + \varepsilon_3 \eta_{11}} = \lambda \end{aligned} \right\} (42)$$

Schliesslich wenden wir uns zu den dreifachen Schwingungen und untersuchen, wie sich die Variablen der Systeme S_k verhalten gegenüber den oben angegebenen Substitutionen. Wir werden die verschiedenen Übergänge in einem Schema zusammenschreiben. Zum Verständnis sei das Folgende bemerkt: das Schema ist gebildet aus drei Reihen, deren einzelne Terme die Variablen der Systeme S_2 , S_3 und S_4 sind. Es stehen jedesmal drei zusammengehörige Variablen unter einander. Wenn zwei Variablen ineinander übergehen, ²⁾ sind sie durch einen Strich verbunden. Ist eine Variable unterstrichen, so bedeutet das, dass sie bis auf Zeichenwechsel ungeändert bleibt.

S_2	$\xi_{2j}^{(1)}$	$\xi_{2(j+1)}^{(2)}$	$\eta_{2j}^{(1)}$	$\zeta_{2(j+1)}^{(2)}$	$\zeta_{2j}^{(1)}$	$\eta_{2(j+1)}^{(2)}$	$\xi_2^{(1)} \xi_2^{(2)}$	$\eta_2^{(1)} \eta_2^{(2)}$	$\zeta_2^{(1)} \zeta_2^{(2)}$	$\xi_2^{(1)} \eta_2^{(2)}$
S_3	$\eta_{3(j+1)}^{(1)}$	$\eta_{3j}^{(2)}$	$\zeta_{3(j+1)}^{(1)}$	$\xi_{3j}^{(2)}$	$\xi_{3(j+1)}^{(1)}$	$\zeta_{3j}^{(2)}$	$\eta_3^{(1)} \eta_3^{(2)}$	$\zeta_3^{(1)} \xi_3^{(2)}$	$\xi_3^{(1)} \zeta_3^{(2)}$	$\xi_3^{(1)} \zeta_3^{(2)}$
S_4	$\zeta_{4(j+2)}^{(1)}$	$\zeta_{4(j+2)}^{(2)}$	$\xi_{4(j+2)}^{(1)}$	$\eta_{4(j+2)}^{(2)}$	$\eta_{4(j+2)}^{(1)}$	$\xi_{4(j+2)}^{(2)}$	$\zeta_4^{(1)} \zeta_4^{(2)}$	$\xi_4^{(1)} \eta_4^{(2)}$	$\eta_4^{(1)} \xi_4^{(2)}$	$\eta_4^{(1)} \xi_4^{(2)}$

S_2	ξ_y	ξ_z	η'_z	ζ'_y	ξ_x	ξ_{22}	ξ_{23}	ξ_{21}	η_{22}	ζ_{22}	η_{23}	ζ_{21}	η_{21}	ζ_{23}	ξ
S_3	η_z	η_x	ζ'_x	ξ'_z	η_y	η_{33}	η_{31}	η_{32}	ζ_{33}	ξ_{33}	ζ_{31}	ξ_{32}	ζ_{32}	ξ_{31}	η
S_4	ζ_x	ζ_y	ξ'_y	η'_x	ζ_z	ζ_{41}	ζ_{42}	ζ_{43}	ξ_{41}	η_{41}	ξ_{42}	η_{43}	ξ_{43}	η_{42}	ζ

¹⁾ Man sieht, mit Rücksicht auf eine Bemerkung auf Seite 73, darin eine Analogie zu dem in § 5 des vorigen Kapitels erhaltenen Resultat.

²⁾ Diese Vertauschungen können mit- oder ohne Zeichenwechsel stattfinden. Letzteres wird durch ein (+) angedeutet, das sich hier immer auf alle Vertauschungen in derselben Kolonne bezieht.

Man sieht, dass die Variablen der Systeme S_2 und S_3 sich miteinander vertauschen; in S_4 finden Vertauschungen innerhalb dieses Systems statt. Es sieht so aus, als ob das System S_4 hier den beiden anderen gegenüber eine besondere Rolle spielt. Indessen ist diese Ungleichwertigkeit nur scheinbar und kommt nur dadurch zustande, dass wir die Substitutionen betrachtet haben, die einer Umklappung um die Achse $x + y = z = 0$ entsprechen, welche Achse relativ zum Gebiet R_4 eine andere Stellung einnimmt als zu den Gebieten R_2 und R_3 . Es stellt sich denn auch sofort heraus, dass die sich ergebenden Spaltungen in den Systemen S_2 , S_3 und S_4 gleichwertig sind. Zuerst betrachten wir S_4 ; hier finden wir:

C_1 : $9m + 3h_3 + 2h_x + 4h_2$ Lösungen für welche gilt:

$$\begin{aligned} \zeta_{4j}^{(1)} &= -\zeta_{4j}^{(2)}; \quad \xi_{4j}^{(1)} = -\eta_{4j}^{(2)}; \quad \eta_{4j}^{(1)} = -\xi_{4j}^{(2)}; \quad \zeta_4^{(1)} = -\zeta_4^{(2)}; \\ \xi_4^{(1)} &= -\eta_4^{(2)}; \quad \eta_4^{(1)} = -\xi_4^{(2)}; \quad \zeta_x = \zeta = \zeta_{41} = 0; \quad \zeta_x = -\zeta_y; \\ \xi'_y &= \eta'_x; \quad \zeta_{42} = -\zeta_{43}; \quad \xi_{41} = \eta_{41}; \quad \xi_{42} = \eta_{43}; \quad \xi_{43} = -\eta_{42}. \end{aligned}$$

C_2 : $9m + 3h_3 + 3h_x + 5h_2 + \delta$ Lösungen, für welche gilt:

$$\begin{aligned} \zeta_{4j}^{(1)} &= \zeta_{4j}^{(2)}; \quad \xi_{4j}^{(1)} = \eta_{4j}^{(2)}; \quad \eta_{4j}^{(1)} = \xi_{4j}^{(2)}; \quad \zeta_4^{(1)} = \zeta_4^{(2)}; \quad \xi_4^{(1)} = \eta_4^{(2)}; \quad \eta_4^{(1)} = \xi_4^{(2)}; \\ \zeta_x &= \zeta_y; \quad \xi'_y = -\eta'_x; \quad \zeta_{42} = \zeta_{43}; \quad \xi_{41} = -\eta_{41}; \quad \xi_{42} = -\eta_{43}; \\ \xi_{43} &= \eta_{42}. \end{aligned}$$

Nun haben wir gefunden, dass die Systeme S_2 und S_3 genau dieselben Lösungen haben wie S_4 und also vollkommen gleichwertig sind. Man kann sich etwa diese Systeme S_2 und S_3 mit denselben Koeffizienten versehen denken wie S_4 . Daraus sieht man sofort, dass dieselbe Spaltung, welche bei S_4 gefunden wird, auch bei S_2 und S_3 auftreten muss. Umgekehrt genügt das aber auch, um die Invarianz der Gleichungen gegenüber sämtlichen in dem obigen Schema enthaltenen Substitutionen zu gewährleisten. Denn S_2 ist gespalten in zwei Systeme, deren eines (S'_2) die Variablen $(\xi_{2j}^{(1)} - \xi_{2(j+1)}^{(2)}), \dots, (\eta'_x + \zeta'_y)$ usw. und das andere (S''_2) die Variablen $(\xi_{2j}^{(1)} + \xi_{2(j+1)}^{(2)}), \dots, (\eta'_x - \zeta'_y), \dots, \xi, \dots$ usw. enthält. Ebenso ist S_3 zerlegt in ein Teilsystem S'_3 mit den Variablen $(\eta_{3(j+1)}^{(1)} - \eta_{3j}^{(2)}), \dots, (\zeta'_x + \xi'_y), \dots$ usw., und ein Teilsystem S''_3 mit den Variablen $(\eta_{3(j+1)}^{(1)} + \eta_{3j}^{(2)}), \dots, (\zeta'_x - \xi'_y), \dots, \eta, \dots$,

usw., und zwar haben S'_2 und S'_3 dieselben Koeffizienten, und gleichfalls S''_2 und S''_3 . Durch die in dem Schema angegebenen Substitutionen geht nun $(\xi_{2j}^{(1)} - \xi_{2(j+1)}^{(2)})$ über in $(\eta_{3(j+1)}^{(1)} - \eta_{3j}^{(2)})$, und ebenso $(\eta_z + \zeta'_y)$ in $(\zeta'_x + \xi'_z)$, das heisst: die Variablen aus S'_2 gehen ohne weiteres über in die Variablen von S'_3 . Ebenso findet man, dass die Variablen aus S'_2 mit Zeichenwechsel in die Variablen des Systems S''_3 übergehen. Auf Grund der soeben erwähnten Gleichheit der Koeffizienten in S'_2 und S'_3 , und in S''_2 und S''_3 sieht man aber sofort, dass hier den Invarianzbedingungen genügt wird. (Der Vorzeichenwechsel bei den Variablen aus S'_2 ist natürlich belanglos da die Gleichungen homogen sind). Damit ist gezeigt, dass die Spaltungen, die wir bei der Betrachtung des Systems S_4 als notwendig erkannten, auch genügen um die Gleichungen gegenüber sämtlichen Substitutionen des Schemas invariant zu machen.

Damit ist also eine Spaltung der dreifachen Schwingungen gefunden, nämlich:

C_1 : $9m + 3h_3 + 2h_x + 4h_2$ Schwingungen, die neben den oben schon angegebenen Bedingungen: $\zeta_{4j}^{(1)} = -\zeta_{4j}^{(2)}$ usw. auch den Bedingungen: $\xi_{2j}^{(1)} = -\xi_{2(j+1)}^{(2)}$; $\eta_{3(j+1)}^{(1)} = -\eta_{3j}^{(2)}$ usw. genügen. Man sieht sofort, dass diese Schwingungen inaktiv sind.

C_2 : $9m + 3h_3 + 3h_x + 5h_2 + \delta$ Schwingungen, die gegeben sind durch: $\zeta_{4j}^{(1)} = \zeta_{4j}^{(2)}$; $\xi_{2j}^{(1)} = \xi_{2(j+1)}^{(2)}$; $\eta_{3(j+1)}^{(1)} = \eta_{3j}^{(2)}$, usw. Diese sind alle aktiv.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es bei den Punktsystemen dieser Art folgende Schwingungsmöglichkeiten gibt:

A_1 : $3m + h_3 + h_x + h_2$ inaktive, einfache Schwingungen.

A_2 : $3m + h_3 + 2h_2$ inaktive, einfache Schwingungen.

B : $6m + 2h_3 + h_x + 3h_2$ inaktive Doppelschwingungen.

C_1 : $9m + 3h_3 + 2h_x + 4h_2$ inaktive dreifache Schwingungen.

C_2 : $9m + 3h_3 + 3h_x + 5h_2 + \delta$ aktive dreifache Schwingungen.

Die den sechs Nullfrequenzen entsprechenden Bewegungen gehören alle zum Typus C_2 , und können also leicht berücksichtigt werden.

§ 3. SYSTEME MIT DEN „REGULÄREN SYMMETRIEELEMENTEN“ UND SECHS SYMMETRIEEBENEN ¹⁾.

Wenn wir den regulären Symmetrieelementen die sechs

Ebenen durch je zwei dreizählige Achsen als Symmetrieebenen hinzufügen, so bilden die entsprechenden Operationen eine neue, aus 24 Elementen zusammengesetzte Gruppe. Jede der neu hinzugefügten Operationen ²⁾ ist das Produkt einer Operation der Tetraedergruppe mit einer der neuen Operationen, z.B. mit der Spiegelung an der

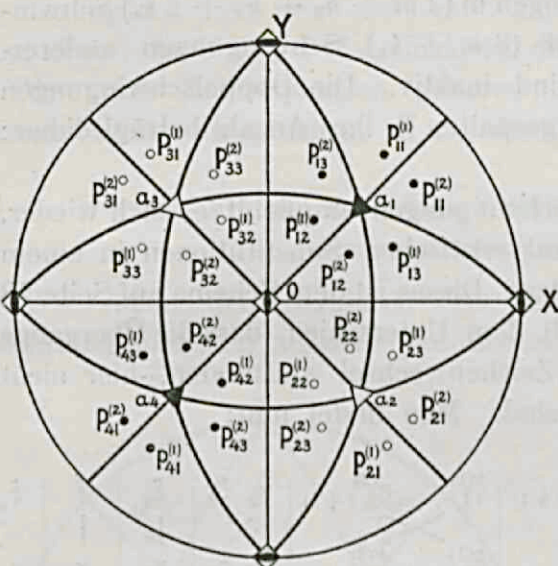


Fig. 7.

Ebene $x + y = 0$. Es genügt daher, nur diese bestimmte Spiegelung zu betrachten. Aus den Punkten P_{kj} des § 1, jetzt mit $P_{kj}^{(1)}$ angedeutet, entstehen dadurch die m Punkte $P_{k'j}^{(2)}$, wo k' die Werte 4, 2, 3, 1 annimmt wenn k gleich 1, 2, 3 oder 4 ist.

Wie im vorigen Paragraphen liegen diese Punkte $P_{kj}^{(2)}$ so, dass sie durch eine positive Drehung um die Achse α_1 in der Reihenfolge

$$P_{1j}^{(2)} \rightarrow P_{1(j+2)}^{(2)} \rightarrow P_{1(j+1)}^{(2)} \rightarrow P_{1j}^{(2)} \text{ und } P_{k'j}^{(2)} \rightarrow P_{(k'+1)(j+2)}^{(2)} \rightarrow P_{(k'+2)(j+1)}^{(2)} \rightarrow P_{k'j}^{(2)}$$

in einander übergeführt werden. Aus den Punkten P_k , P_x , P , usw. entstehen keine neuen Punkte. In der Halbebene

¹⁾ SCHÖNFLIES: T^4 .

²⁾ Das sind also die 6 Spiegelungen, und ausserdem 6 Drehspiegelungen um die Koordinatenachsen, die hier vierzählige Drehspiegelungsachsen geworden sind.

A_1 : $3m + h_3 + h_x + 2k_v$ inaktive, einfache Schwingungen.

A_2 : $3m + k_v$ inaktive, einfache Schwingungen.

B : $6m + h_3 + h_x + 3k_v$ inaktive Doppelschwingungen.

C_1 : $9m + 2h_3 + 3h_x + 5k_v + \delta$ aktive, dreifache Schwingungen.

C_2 : $9m + h_3 + 2h_x + 4k_v$ inaktive, dreifache Schwingungen.

Von den Nullfrequenzen gehören die drei, welche den Translationen entsprechen, zu C_1 , die übrigen zu C_2 .

§ 4. SYSTEME MIT DEN REGULÄREN SYMMETRIEELEMENTEN UND DREI SYMMETRIEEBENEN ¹⁾.

Wir fügen den regulären Symmetrieelementen die drei Koordinatenebenen als neue Symmetrieebenen hinzu. Dadurch

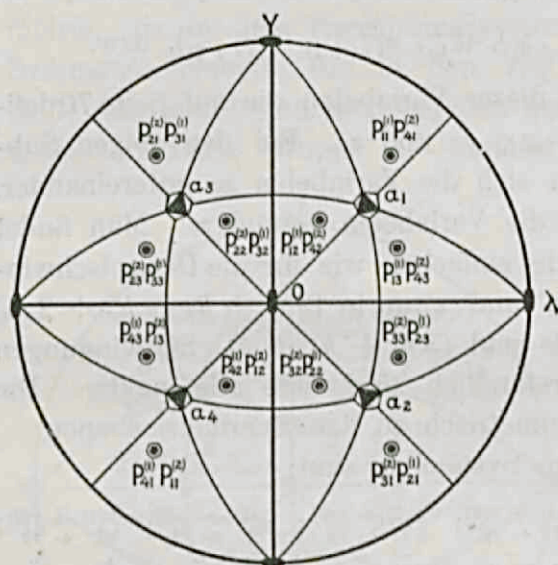


Fig. 8.

entsteht ausserdem noch ein Symmetriezentrum, wie aus der Figur leicht ersichtlich ist. Die Achsen α_k sind jetzt als sechszählige Drehspiegelsachsen aufzufassen. Alle neuen Operationen werden durch Multiplikation der Spiegelung an der XOY -Ebene mit einer Operation der Tetraedergruppe erhalten. Durch diese

Spiegelung entstehen aus den $12m$ Punkten P_{kj} des § 1, die jetzt mit $P_{kj}^{(1)}$ bezeichnet werden, die Punkte $P_{k''j}^{(2)}$. Dabei ist $k'' = 4, 3, 2, 1$ wenn $k = 1, 2, 3, 4$. Bei der positiven Drehung um α_1 gehen die Punkte $P_{kj}^{(2)}$ in derselben Reihenfolge in einander über wie die Punkte $P_{kj}^{(1)}$, also:

$$P_{1j}^{(2)} \rightarrow P_{1(j+1)}^{(2)}, \quad P_{k''j}^{(2)} \rightarrow P_{(k''+1)(j+1)}^{(2)}$$

¹⁾ SCHÖNFLIES T^3 .

Aus den $4h_3$ Punkten P_k , die jetzt mit $P_k^{(1)}$ bezeichnet werden, entstehen ebensoviel Punkte $P_k^{(2)}$; aus den Punkten P_x , P , usw. entstehen keine neuen Punkte. Schliesslich wollen wir h_h Punkte P_{11} im Gebiet $z=0$, $x>0$, $y>0$ annehmen.

Die charakteristischen Substitutionen sind hier für die Variablen des Systems S_1 :

$$\begin{aligned} \xi_{1j}^{(1)} \rightarrow -\xi_{1j}^{(2)}; \eta_{1j}^{(1)} \rightarrow -\eta_{1j}^{(2)}; \zeta_{1j}^{(1)} \rightarrow -\zeta_{1j}^{(2)}; \xi_1^{(1)} \rightarrow -\xi_1^{(2)}; \eta_1^{(1)} \rightarrow -\eta_1^{(2)}; \\ \zeta_1^{(1)} \rightarrow -\zeta_1^{(2)}; \xi'_x \rightarrow \xi'_x; \eta'_y \rightarrow \eta'_y; \zeta'_z \rightarrow \zeta'_z; \xi_{11} \rightarrow \xi_{11}; \xi_{12} \rightarrow -\xi_{12}; \\ \xi_{13} \rightarrow \xi_{13}; \eta_{11} \rightarrow \eta_{11}; \eta_{12} \rightarrow \eta_{12}; \eta_{13} \rightarrow -\eta_{13}; \zeta_{11} \rightarrow -\zeta_{11}; \zeta_{12} \rightarrow \zeta_{12}; \\ \zeta_{13} \rightarrow \zeta_{13}. \end{aligned}$$

Man bildet nun wieder die verschiedenen Gruppen von drei, bei der Drehung A_1 in einander übergehenden Variablen, z.B.:

$$(\xi_{1j}^{(1)}, \eta_{1(j+1)}^{(1)}, \zeta_{1(j+2)}^{(1)}), (\xi_{1j}^{(2)}, \eta_{1(j+1)}^{(2)}, \zeta_{1(j+2)}^{(2)}), \text{ usw.}$$

und bildet aus je drei dieser Variablen die auf Seite 70 definierten Veränderlichen x_l , y_l und z_l . Bei den obigen Substitutionen vertauschen sich die Variablen x_l untereinander, und dasselbe gilt für die Variablen y_l und z_l . Man findet demnach sowohl für die einfachen wie für die Doppelschwingungen eine Spaltung, und zwar in $(3m + h_3 + h_x + 2k_h)$ Schwingungen einerseits und $(3m + h_3 + k_h)$ Schwingungen andererseits. Selbstverständlich sind diese alle inaktiv. Die ersteren schwingen symmetrisch zu den Symmetrieebenen.

Die Substitutionen im System S_2 sind:

$$\begin{aligned} \xi_{2j}^{(1)} \rightarrow \xi_{2j}^{(2)}; \eta_{2j}^{(1)} \rightarrow \eta_{2j}^{(2)}; \zeta_{2j}^{(1)} \rightarrow \zeta_{2j}^{(2)}; \xi_2^{(1)} \rightarrow \xi_2^{(2)}; \eta_2^{(1)} \rightarrow \eta_2^{(2)}; \zeta_2^{(1)} \rightarrow \zeta_2^{(2)}; \\ \xi_x \rightarrow \xi_x; \xi_y \rightarrow \xi_y; \xi_z \rightarrow \xi_z; \eta'_z \rightarrow -\eta'_z; \zeta'_y \rightarrow -\zeta'_y; \xi \rightarrow \xi; \xi_{21} \rightarrow \xi_{21}; \\ \xi_{22} \rightarrow \xi_{22}; \xi_{23} \rightarrow \xi_{23}; \eta_{21} \rightarrow \eta_{21}; \eta_{22} \rightarrow -\eta_{22}; \eta_{23} \rightarrow -\eta_{23}; \zeta_{21} \rightarrow -\zeta_{21}; \\ \zeta_{22} \rightarrow -\zeta_{22}; \zeta_{23} \rightarrow \zeta_{23}. \end{aligned}$$

Dadurch wird S_2 in zwei Teilsysteme gespalten. Genau dieselben Spaltungen ergeben sich bei S_3 und S_4 . Daher werden auch die dreifachen Schwingungen gespalten und zwar in $(9m + 3h_3 + 3h_x + 5k_h + \delta)$ aktive- und $(9m + 3h_3 + 2h_x + 4k_h)$ inaktive Schwingungen.

Es gibt im ganzen die folgenden Schwingungsmöglichkeiten:

A_1 und A_2 : $(3m + h_3 + h_x + 2k_h)$ und $(3m + h_3 + k_h)$ inaktive, einfache Schwingungen.

B_1 und B_2 : $(3m + h_3 + h_x + 2k_h)$ und $(3m + h_3 + k_h)$ inaktive Doppelschwingungen.

C_1 : $9m + 3h_3 + 3h_x + 5k_h + \delta$ aktive, dreifache Schwingungen.

C_2 : $9m + 3h_3 + 2h_x + 4k_h$ inaktive, dreifache Schwingungen.

Die Translationen gehören zum Typus C_1 , die Rotationen zu C_2 .

§ 5. SYSTEME MIT DEN REGULÄREN SYMMETRIEELEMENTEN UND NEUN SYMMETRIEEBENEN.¹⁾

Die Punktsysteme dieser Klasse besitzen die höchste Symmetrie, die in dem regulären System möglich ist: sämtliche Symmetrieelemente, die in den vier anderen Klassen eine Rolle spielten, treten hier zugleich auf. Die für diese Systeme charakteristische Gruppe O^h umfasst demnach die Gruppen

T , O , T^d und T^h als Untergruppen. Um sämtliche Operationen der Hauptgruppe zu erhalten, kann man ausgehen von irgend einer der letzten drei Untergruppen O , T^d oder T^h und deren Operationen multiplizieren mit einer beliebigen, darin nicht enthaltenen Operation der Hauptgruppe. Wir wählen die Oktaedergruppe, und dazu die Spiegelung an der Ebene XOY .

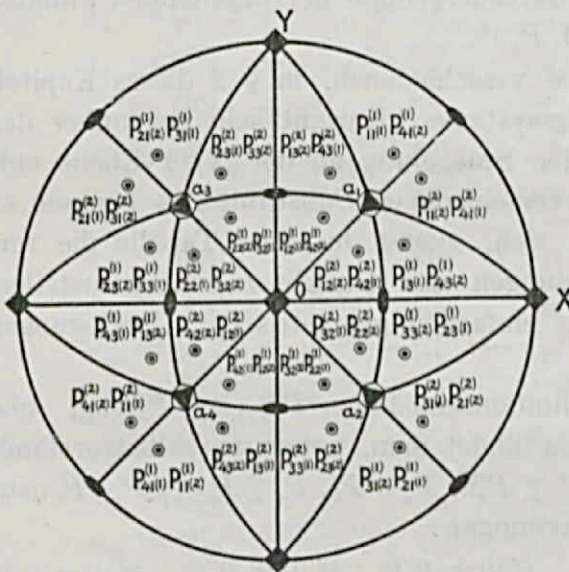


Fig. 9.

¹⁾ SCHÖNFLIES: O^h .

Man überzeugt sich leicht, dass dadurch eine neue Gruppe, die den oben erwähnten Symmetrieelementen entspricht, vollständig definiert ist.

Wir wollen nun von der Figur 6 ausgehen, und die Punkte des dort dargestellten Systems spiegeln an der XOY -Ebene. Aus den Punkten $P_{kj}^{(1)}$ und $P_{kj}^{(2)}$, die wir jetzt mit $P_{kj(1)}^{(1)}$ und $P_{kj(1)}^{(2)}$ bezeichnen werden, entstehen dadurch die Punkte $P_{k''j(2)}^{(1)}$ und $P_{k''j(2)}^{(2)}$. Dabei ist $k'' = 4, 3, 2, 1$ wenn $k = 1, 2, 3, 4$. Bezüglich der Reihenfolge dieser Punkte bei Drehungen um die Achse a_1 ist zu bemerken, dass die Punkte $P_{kj(2)}^{(1)}$ sich genau so verhalten wie die Punkte $P_{kj(1)}^{(1)}$ und ebenfalls gilt das für die Punkte $P_{kj(1)}^{(2)}$ und $P_{kj(2)}^{(2)}$, jedoch verhalten sich, wie schon in § 2 dieses Kapitels betont wurde, die Punkte $P_{kj(1)}^{(1)}$ und $P_{kj(1)}^{(2)}$ verschieden.

Aus $P_k^{(1)}$, $P_k^{(2)}$, P_x , P , P_{kj} usw. entstehen keine neuen Punkte. Schliesslich müssen wir aber noch k_h Punkte $P_{11}^{(1)}$ im Gebiet $z = 0$, $y > x > 0$, und k_v nicht auf a_1 liegende Punkte $P_{11}^{(1)}$ im Gebiet $x = y > 0$, $z > 0$ annehmen, mit den daraus durch die Operationen der Oktaedergruppe hervorgehenden Punkten $P_{kj}^{(1)}$, $P_{kj}^{(2)}$, $P_{kj}^{(1)}$ und $P_{kj}^{(2)}$.

Es müssen nun die verschiedenen, in § 2 dieses Kapitels gefundenen Gleichungssysteme invariant sein gegenüber den Substitutionen, die der Spiegelung an der XOY -Ebene entsprechen. Um diese verschiedenen Substitutionen bequem zu finden, empfiehlt es sich, zuerst in einer Tabelle die verschiedenen Verwechslungen der Punkte zusammenzustellen, so wie diese sich aus einfachen geometrischen Überlegungen sofort ergeben:

Zunächst gilt definitionsgemäss: $P_{kj(1)}^{(1)} \leftrightarrow P_{k''j(2)}^{(1)}$, und $P_{kj(1)}^{(2)} \leftrightarrow P_{k''j(2)}^{(2)}$. Weiter findet man, neben den selbstverständlichen Übergängen $P_k^{(1)} \leftrightarrow P_k^{(2)}$, $P_x \leftrightarrow P_x$, $P_z \leftrightarrow P_{(-z)}$, $P \leftrightarrow P$, usw. die folgenden Vertauschungen:

$P_{11} \rightarrow P_{11}$	$P_{12} \leftrightarrow P_{32}$	$P_{11}^{(1)} \leftrightarrow P_{41}^{(2)}$	$P_{12}^{(1)} \leftrightarrow P_{43}^{(2)}$	$P_{13}^{(1)} \leftrightarrow P_{42}^{(2)}$
$P_{21} \rightarrow P_{21}$	$P_{22} \leftrightarrow P_{42}$	$P_{21}^{(1)} \leftrightarrow P_{31}^{(2)}$	$P_{22}^{(1)} \leftrightarrow P_{33}^{(2)}$	$P_{23}^{(1)} \leftrightarrow P_{32}^{(2)}$
$P_{31} \rightarrow P_{31}$	$P_{13} \leftrightarrow P_{23}$	$P_{31}^{(1)} \leftrightarrow P_{21}^{(2)}$	$P_{32}^{(1)} \leftrightarrow P_{23}^{(2)}$	$P_{33}^{(1)} \leftrightarrow P_{22}^{(2)}$
$P_{41} \rightarrow P_{41}$	$P_{33} \leftrightarrow P_{43}$	$P_{41}^{(1)} \leftrightarrow P_{11}^{(2)}$	$P_{42}^{(1)} \leftrightarrow P_{13}^{(2)}$	$P_{43}^{(1)} \leftrightarrow P_{12}^{(2)}$

$$\begin{array}{cccc}
P'_{11}^{(1)} \rightarrow P'_{11}^{(1)} & P'_{12}^{(1)} \rightarrow P'_{32}^{(1)} & P'_{11}^{(2)} \rightarrow P'_{11}^{(2)} & P'_{12}^{(2)} \rightarrow P'_{22}^{(2)} \\
P'_{21}^{(1)} \rightarrow P'_{21}^{(1)} & P'_{22}^{(1)} \rightarrow P'_{42}^{(1)} & P'_{21}^{(2)} \rightarrow P'_{21}^{(2)} & P'_{32}^{(2)} \rightarrow P'_{42}^{(2)} \\
P'_{31}^{(1)} \rightarrow P'_{31}^{(1)} & P'_{13}^{(1)} \rightarrow P'_{23}^{(1)} & P'_{31}^{(2)} \rightarrow P'_{31}^{(2)} & P'_{13}^{(2)} \rightarrow P'_{33}^{(2)} \\
P'_{41}^{(1)} \rightarrow P'_{41}^{(1)} & P'_{33}^{(1)} \rightarrow P'_{43}^{(1)} & P'_{41}^{(2)} \rightarrow P'_{41}^{(2)} & P'_{23}^{(2)} \rightarrow P'_{43}^{(2)}
\end{array}$$

Wir untersuchen nun zuerst die einfachen Schwingungen. Diese waren schon in zwei Systeme A_1 und A_2 gespalten, deren das eine, nach den dort benutzten Bezeichnungen $(3m + h_3 + h_x + h_2)$, das andere $(3m + h_3 + 2h_2)$ Schwingungen enthielt. Da wir jetzt aber durch Spiegelung an der XOY -Ebene, und durch Hinzufügung der Punkte $P'_{kj}^{(1)}$, $P'_{kj}^{(2)}$, $P''_{kj}^{(1)}$ und $P''_{kj}^{(2)}$ eine grössere Anzahl erhalten haben, findet man entsprechend im Teilsystem A_1 :

$6m + h_3 + h_x + h_2 + 3k_h + 3k_v$, und in A_2 :

$6m + h_3 + 2h_2 + 3k_h + 3k_v$ Schwingungen.

Die Variablen von A_1 sind:

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= (\xi_{11}^{(1)} + \eta_{12}^{(1)} + \zeta_{13}^{(1)} - \xi_{12}^{(2)} - \eta_{11}^{(2)} - \zeta_{13}^{(2)}), \\
\alpha_2 &= (\xi_{11}^{(1)} + \eta_{12}^{(1)} + \zeta_{13}^{(1)} - \xi_{12}^{(2)} - \eta_{11}^{(2)} - \zeta_{13}^{(2)}), \\
\alpha_3 &= (\xi_{12}^{(1)} + \eta_{13}^{(1)} + \zeta_{11}^{(1)} - \xi_{13}^{(2)} - \eta_{12}^{(2)} - \zeta_{11}^{(2)}), \\
\alpha_4 &= (\xi_{12}^{(1)} + \eta_{13}^{(1)} + \zeta_{11}^{(1)} - \xi_{13}^{(2)} - \eta_{12}^{(2)} - \zeta_{11}^{(2)}), \\
\alpha_5 &= (\xi_{13}^{(1)} + \eta_{11}^{(1)} + \zeta_{12}^{(1)} - \xi_{11}^{(2)} - \eta_{13}^{(2)} - \zeta_{12}^{(2)}), \\
\alpha_6 &= (\xi_{13}^{(1)} + \eta_{11}^{(1)} + \zeta_{12}^{(1)} - \xi_{11}^{(2)} - \eta_{13}^{(2)} - \zeta_{12}^{(2)}), \\
\alpha_7 &= (\xi_1^{(1)} + \eta_1^{(1)} + \zeta_1^{(1)} - \xi_1^{(2)} - \eta_1^{(2)} - \zeta_1^{(2)}), \\
\alpha_8 &= (\xi_{11} + \eta_{12} + \zeta_{13} + \xi_{13} + \eta_{11} + \zeta_{12}), \\
\alpha_9 &= (\xi'_{11} + \eta'_{12} + \zeta'_{13} - \xi'_{12} - \eta'_{11} - \zeta'_{13}), \\
\alpha_{10} &= (\xi'_{12} + \eta'_{13} + \zeta'_{11} - \xi'_{13} - \eta'_{12} - \zeta'_{11}), \\
\alpha_{11} &= (\xi'_{13} + \eta'_{11} + \zeta'_{12} - \xi'_{11} - \eta'_{13} - \zeta'_{12}), \\
\alpha_{12} &= (\xi''_{11} + \eta''_{12} + \zeta''_{13} - \xi''_{12} - \eta''_{11} - \zeta''_{13}), \\
\alpha_{13} &= (\xi''_{12} + \eta''_{13} + \zeta''_{11} - \xi''_{13} - \eta''_{12} - \zeta''_{11}), \\
\alpha_{14} &= (\xi''_{13} + \eta''_{11} + \zeta''_{12} - \xi''_{11} - \eta''_{13} - \zeta''_{12}), \\
\alpha_{15} &= (\xi'_x + \eta'_y + \zeta'_z).
\end{aligned}$$

Wendet man nun auf diese Variablen die Substitutionen an, die aus einer Spiegelung an der XOY -Ebene hervorgehen — man findet diese leicht aus den oben angegebenen Über-

gängen zwischen den Punkten, wenn man dazu bedenkt, dass die X - und Y -Komponenten der Amplituden das Vorzeichen behalten, während die Z -Komponenten das Vorzeichen wechseln — so findet man, dass dabei:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &\xrightarrow{\leftarrow} -\alpha_2; \alpha_3 \xrightarrow{\leftarrow} -\alpha_4; \alpha_5 \xrightarrow{\leftarrow} -\alpha_6; \\ \alpha_{12} &\xrightarrow{\leftarrow} +\alpha_{14}; \alpha_{10} \xrightarrow{\leftarrow} -\alpha_{10}; \alpha_7 \xrightarrow{\leftarrow} \alpha_7; \\ \alpha_8 &\xrightarrow{\leftarrow} \alpha_8; \alpha_9 \xrightarrow{\leftarrow} \alpha_9; \alpha_{11} \xrightarrow{\leftarrow} \alpha_{11}; \\ \alpha_{13} &\xrightarrow{\leftarrow} \alpha_{13}; \alpha_{15} \xrightarrow{\leftarrow} \alpha_{15}. \end{aligned}$$

Das Ganze ergibt also eine Spaltung in $(3m + h_3 + h_x + h_2 + 2k_h + 2k_v)$ Schwingungen einerseits, und $(3m + k_h + k_v)$ Schwingungen andererseits. Die ersteren erfolgen symmetrisch zu den verschiedenen Symmetrieebenen.

In ähnlicher Weise findet man für die Schwingungen aus A_2 eine Spaltung in $(3m + h_2 + 2k_h + k_v)$ Schwingungen einerseits und $(3m + h_3 + h_2 + k_h + 2k_v)$ Schwingungen andererseits.

Auch für die Doppelschwingungen, deren es jetzt $(12m + 2h_3 + h_x + 3h_2 + 6k_h + 6k_v)$ gibt, kommt eine Spaltung zustande, nämlich $(6m + h_3 + h_x + 2h_2 + 4k_h + 3k_v)$ Schwingungen, die symmetrisch zu den Symmetrieebenen erfolgen und $(6m + h_3 + h_2 + 2k_h + 3k_v)$ andere.

Schiesslich müssen wir die dreifachen Schwingungen untersuchen. In § 2 haben wir schon eine Spaltung der Systeme S_k gefunden, die, wie sich dort herausstellte, für die Systeme S_2 , S_3 und S_4 genau gleich war. Diese Gleichwertigkeit bleibt auch den hier zu besprechenden Substitutionen gegenüber erhalten. Daher werden wir uns damit begnügen, nur das System S_4 in Betracht zu ziehen. Für dieses hatten wir also schon eine Spaltung gefunden, die sich aus dem Schema auf Seite 78 sofort ergab. Mit Rücksicht auf die grössere Anzahl Punkte des jetzt betrachteten Systems lautet das dort erhaltene Resultat hier, dass eine Spaltung in $(18m + 3h_3 + 2h_x + 4h_2 + 9k_h + 9k_v)$ Variablen einerseits, und $(18m + 3h_3 + 3h_x + 5h_2 + 9k_h + 9k_v + \delta)$ Variablen andererseits auftritt.

Bei den ersteren findet man nun folgende Vertauschungen:

$$\begin{aligned}
(\zeta_{4j(1)}^{(1)} - \zeta_{4j(1)}^{(2)}) &\rightarrow -(\zeta_{4j(2)}^{(1)} - \zeta_{4j(2)}^{(2)}); (\xi_{4j(1)}^{(1)} - \eta_{4j(1)}^{(2)}) \rightarrow -(\xi_{4j(2)}^{(1)} - \eta_{4j(2)}^{(2)}); \\
(\eta_{4j(1)}^{(1)} - \xi_{4j(1)}^{(2)}) &\rightarrow -(\eta_{4j(2)}^{(1)} - \xi_{4j(2)}^{(2)}); (\xi_4^{(1)} - \eta_4^{(2)}) \rightarrow +(\eta_4^{(1)} - \xi_4^{(2)}); \\
(\zeta_{42}^{\prime(1)} - \zeta_{42}^{\prime(2)}) &\rightarrow +(\zeta_{43}^{\prime(1)} - \zeta_{43}^{\prime(2)}); (\xi_{41}^{\prime(1)} - \eta_{41}^{\prime(2)}) \rightarrow +(\eta_{41}^{\prime(2)} + \xi_{41}^{\prime(2)}); \\
(\xi_{42}^{\prime(1)} - \eta_{42}^{\prime(2)}) &\rightarrow +(\eta_{43}^{\prime(1)} - \xi_{43}^{\prime(2)}); (\xi_{43}^{\prime(1)} - \eta_{43}^{\prime(2)}) \rightarrow +(\eta_{42}^{\prime(1)} - \xi_{42}^{\prime(2)});
\end{aligned}$$

Von den übrigen Variablen bleiben invariant:

$$\begin{aligned}
(\zeta_4^{(1)} - \zeta_4^{(2)}), (\xi_y' + \eta_x'), (\xi_{41} + \eta_{41}), (\xi_{42} + \eta_{43}), (\xi_{41}^{(1)} - \eta_{41}^{(2)}), \\
(\xi_{42}^{(1)} - \eta_{42}^{(2)}), (\eta_{41}^{(1)} - \xi_{41}^{(2)}), (\eta_{43}^{(1)} - \xi_{43}^{(2)}), \text{ und } (\zeta_{41}^{\prime(1)} - \zeta_{41}^{\prime(2)})
\end{aligned}$$

während die folgenden das Vorzeichen wechseln:

$$\begin{aligned}
(\zeta_x - \zeta_y), (\zeta_{42} - \zeta_{43}), (\xi_{43} - \eta_{42}), (\zeta_{4j}^{(1)} - \zeta_{4j}^{(2)}), (\xi_{43}^{(1)} - \eta_{43}^{(2)}), \\
\text{und } (\eta_{42}^{(1)} - \xi_{42}^{(2)}).
\end{aligned}$$

Die Forderung der Invarianz gegenüber diesen Substitutionen führt zu einer Spaltung, nämlich in

$9m + 2h_3 + h_x + 2h_2 + 4k_h + 5k_v$ Gleichungen einerseits und $9m + h_3 + h_x + 2h_2 + 5k_h + 4k_v$ Gleichungen andererseits, die ebensoviel dreifache Schwingungen ergeben. Diese sind alle inaktiv.

In ähnlicher Weise kann man beim zweiten Teilsystem von S_4 vorgehen, und findet:

$9m + h_3 + h_x + 2h_2 + 4k_h + 4k_v$ inaktive dreifache Schwingungen, nebst:

$9m + 2h_3 + 2h_x + 3h_2 + 5k_h + 5k_v + \delta$ aktive, dreifache Schwingungen.

Zum Schluss geben wir ein Verzeichnis der hier möglichen Schwingungen:

$$\left. \begin{aligned}
A_1': 3m + h_3 + h_x + h_2 + 2k_h + 2k_v \\
A_1'': 3m + k_h + k_v \\
A_2': 3m + h_2 + 2k_h + k_v \\
A_2'': 3m + h_3 + h_2 + k_h + 2k_v \\
B': 6m + h_3 + h_x + 2h_2 + 4k_h + 3k_v \\
B'': 6m + h_3 + h_2 + 2k_h + 3k_v
\end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{einfach, inaktiv.} \\ \\ \\ \\ \text{doppelt, inaktiv.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 C'_1: 9m + 2h_3 + h_x + 2h_2 + 4k_h + 5k_v \\
 C'_1: 9m + h_3 + h_x + 2h_2 + 5k_h + 4k_v \\
 C'_2: 9m + h_3 + h_x + 2h_2 + 4k_h + 4k_v \\
 C'_2: 9m + 2h_3 + 2h_x + 3h_2 + 5k_h + 5k_v + \delta
 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} C'_1 \\ C'_1 \\ C'_2 \\ C'_2 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \\ \text{dreifach, inaktiv.} \\ \\ \text{dreifach, aktiv.} \end{array}$$

Die Schwingungen C'_2 sind somit die einzigen, die ein von Null verschiedenes elektrisches Moment ergeben.

Die Translationen gehören zum Typus C'_2 , die Rotationen zu C'_2 .

KAPITEL III.

Unendliche Raumgitter.

§ 1. ALLGEMEINES.

Die Möglichkeit, die bei den endlichen Punktsystemen erhaltenen Resultate in einfacher Weise auf die unendlichen Raumgitter auszudehnen, hängt mit der Tatsache zusammen, dass nach der Bornschen Theorie ¹⁾ die Schwingungen dieser Raumgitter durch Gleichungen bestimmt werden, die formell vollständig mit den Gleichungen (1) übereinstimmen. Nur haben die Koeffizienten selbstverständlich eine andere Bedeutung. Zum besseren Verständnis des Folgenden empfiehlt es sich, einen Teil der Ableitung dieses Satzes etwas ausführlicher zu besprechen als in den zitierten Arbeiten geschehen ist. Nach M. BORN ¹⁾ lässt sich ein beliebiges Kristallgitter auf folgende Weise aufbauen:

Von einem Punkte O aus denkt man sich drei, nicht in einer Ebene liegende Vektoren $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$. Das durch diese Vektoren aufgespannte Parallelepipedon heisst „Elementarzelle“, oder kurz „Zelle“. In dieser Elementarzelle befinden sich s Partikel, deren Lagen durch die vom Nullpunkte O ausgehenden Vektoren $r_1, \dots, r_k, \dots, r_s$ bestimmt sind. Die Konfiguration dieser Punkte wird Basis genannt. Das ganze Gitter entsteht dadurch, dass man die Basis allen Translationen unterwirft, die durch ganzzahlige Vielfache der Vektoren $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ charakterisiert werden. Jeder Gitterpunkt ist der Endpunkt eines von O ausgehenden Vektors:

$$r_k^l = r_k + l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3.$$

wo l_1, l_2 und l_3 ganze Zahlen sind, und l eine Abkürzung

¹⁾ l. c.

für l_1, l_2, l_3 . Der Vektor von einem Punkte $r_{k'}$ zu einem Punkte $r_{k''}^l$ wird mit $r_{k'k''}^l$ bezeichnet; entsprechend ist $r_{k'k''}^{l-l'}$ gesetzt für den Vektor von dem Punkte $r_{k''}^{l'}$ zu dem Punkte $r_{k'}^l$.

Summationen über den Basisindex k werden mit \sum_k angedeutet, Summationen über den Zellenindex l mit \sum_l ; diese hat man sich über das ganze unendliche Gitter erstreckt zu denken. \sum_x (oder \sum_y usw.) bedeutet, dass die betreffenden Indices unter dem Summenzeichen zyklisch vertauscht werden müssen.

Wenn zwischen den Partikeln konservative Zentralkräfte wirken, kann man eine potentielle Energie zwischen zwei Partikeln $(k\ l)$ und $(k'\ l')$ einführen, und diese bezeichnen mit $\phi_{kk'}(r)$, wo r die Entfernung ist.

Sind nun schliesslich $m_1 \dots m_k \dots m_s$ die Massen der Basispartikel, und u_k^l die Verrückungen der Gitterpunkte aus ihren Gleichgewichtslagen, so kann man, wie M. Born gezeigt hat, die Schwingungsgleichungen des Gitters in folgende Form bringen:

$$m_k \frac{\partial^2 u_{kx}^l}{\partial t^2} - \sum_{k'} \sum_{l'} S \sum_y \left(\frac{\partial^2 \phi_{kk'}(r)}{\partial x \partial y} \right)_{r=r_{k'k}^{l-l'}} u_{k'y}^{l'} = 0$$

Dabei sind die Grössen:

$$\left(\frac{\partial^2 \phi_{kk'}(r)}{\partial x \partial y} \right)_{r=r_{k'k}^l}$$

nur definiert, wenn nicht zu gleicher Zeit $k = k'$ und $l = 0$. Die für diese Wertsysteme geltenden Koeffizienten werden nun aber formell durch die Bedingungen:

$$\sum_k \sum_l S \left(\frac{\partial^2 \phi_{kk'}(r)}{\partial x \partial y} \right)_{r=r_{kk}^l} = 0$$

eingeführt.

Es gibt drei Schwingungsgleichungen zu jedem Wertsystem $(k\ l)$. Wenn man sich also den Kristall nach allen Richtungen unendlich ausgedehnt denkt, stehen hier unendlich viele Schwingungsgleichungen, und man könnte daraus unendlich viele Schwingungsmöglichkeiten ableiten. Jedoch hätte ein solches Verfahren, wenigstens gegenüber den Erscheinungen, die wir

hier ins Auge gefasst haben, kein physikalisches Interesse. Denn es ist klar, dass sämtliche Partikel mit dem gleichen Index k im Kristall vollkommen gleichwertig sind. Fällt nun auf den Kristall eine langwellige, polarisierte Strahlung, die wir, wie auf Seite 3, als homogenes, elektrisches Wechselfeld auffassen können, so werden gleichwertige Punkte auch in vollkommen gleicher Weise beeinflusst, und diese müssen demnach genau dieselben Bewegungen ausführen. Es haben also nur diejenigen Eigenschwingungen des unendlichen Kristallgitters physikalische Bedeutung, bei welchen die Amplituden gleichwertiger Punkte gleich sind. Das bringen wir zum Ausdruck, indem wir mit dem Ansatz:

$$u'_k = U_k e^{-i\omega t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

in die Schwingungsgleichungen eingehen; dabei ist U_k die Amplitude der durch die Vektoren r'_k bestimmten Partikel. Für die 3s nunmehr übrigbleibenden Amplitudenkomponenten U_{kx} , U_{ky} , U_{kz} findet man jetzt die 3s Gleichungen:

$$\omega^2 m_k U_{kx} + \sum_{k'} \sum_y \left[\begin{matrix} k & k' \\ x & y \end{matrix} \right] U_{k'y} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

wo:

$$\left[\begin{matrix} k & k' \\ x & y \end{matrix} \right] = S_i \left(\frac{\partial^2 \Phi_{kk'}(r)}{\partial x \partial y} \right)_{r=r'_{kk'}}$$

Die Gleichungen (44) sind der äusseren Form nach mit den Gleichungen (1) identisch, nur sind jetzt die Koeffizienten durch Symbole in eckigen Klammern angedeutet, um auf den Unterschied der Bedeutung hinzuweisen. Man kann nun übrigens den Wert der Konstanten $\left(\begin{matrix} k & k' \\ x & y \end{matrix} \right)$ sofort angeben, indem man von dem Gitter nur die Basisgruppe betrachtet, und es so einrichtet, dass diese für sich in Gleichgewicht ist, während man die Kräfte zwischen dieser Basisgruppe und den Partikeln der anderen Zellen Null setzt. Man findet dann:

$$\left(\begin{matrix} k & k' \\ x & y \end{matrix} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Phi_{kk'}(r)}{\partial x \partial y} \right)_{r=r'_{kk'}}$$

Da bei allen betrachteten Schwingungen die im Gitter gleich-

wertigen Punkte mit gleichen Amplituden schwingen, kann man sich, ohne etwas Wesentliches zu ändern, solche Punkte starr verbunden denken zu einem „einfachen Gitter“. Ein solches „einfaches Gitter“ kann nur Translationen unterworfen werden, kann aber nicht drehen, und auch keine inneren Bewegungen ausführen. Es verhält sich also ganz wie ein Punkt: seine Lage im Raume ist durch drei Koordinaten vollständig bestimmt. Ein beliebiges Raumgitter besteht aus s „einfachen Gittern“. Wir werden diese mit $P_1^* \dots P_s^*$ bezeichnen.

In den folgenden Betrachtungen werden die Symmetrieeigenschaften dieser, aus s einfachen Gittern bestehenden Raumgitter eine grosse Rolle spielen.¹⁾

Bekanntlich gehört, wie bei den endlichen Punktsystemen, zu jedem Symmetrieelement eine gewisse Deckoperation. Der ganze Symmetriecharakter eines Raumgitters wird durch eine Gruppe von Deckoperationen bestimmt, die man als „Raumgruppe“ bezeichnet, im Gegensatz zu den „Punktgruppen“, die für den Symmetriecharakter der endlichen Punktsysteme massgebend sind.

Jede Translation:

$$l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3,$$

wo l_1 , l_2 und l_3 ganze Zahlen sind, ist eine Deckoperation für das Raumgitter. Die Gesamtheit dieser Translationen bildet eine Translationsgruppe, die immer als Untergruppe in der für das Raumgitter charakteristischen Raumgruppe enthalten ist. In verschiedener Hinsicht kann die Symmetrie eines Raumgitters verwickelter sein als die eines endlichen Punktsystems. Denn erstens gibt es gewisse Deckoperationen, die nur bei den Raumgittern auftreten können, nämlich:

- a) die Translation.
- b) die Gleitspiegelung.
- c) die Schraubung.

und zweitens können bei einem Raumgitter einige einfache

¹⁾ Eingehende Betrachtungen über diesen Gegenstand findet man in A. SCHÖNFLIES, Kristallssysteme und Kristallstruktur.

Punktoperationen in einer solchen Weise zusammen auftreten, wie das bei endlichen Systemen unmöglich ist, z. B. zwei sich kreuzende Symmetrieachsen, die auch durch keine Translation des Gitters so verschoben werden können, dass sie sich schneiden. Ausserdem findet man zu jedem Symmetrieelement unendlich viele gleichwertigen Symmetrieelemente, deren Lagen durch die Translationen des Gitters in einander übergehen.

Wenn nun auch die Symmetrie eines Gitters wesentlich verwickelter ist als die eines endlichen Systems, so gibt es doch zwischen den räumlichen Gruppen und den Punktgruppen gewisse Beziehungen, die für unseren Zweck sehr wichtig sind. Zunächst führt man den Begriff *isomorpher* Operationen ein, und meint damit Folgendes: zwei Operationen sind isomorph, wenn sie in der Richtung der Axe und Spiegelnden Ebene, sowie in der Grösse des Drehungswinkels übereinstimmen, z.B. eine Schraubung um eine Axe a ist isomorph mit einer Drehung um eine zu a parallele Axe, wenn die Drehungswinkel gleich sind.¹⁾ Jede mit einer Inversion isomorphe Operation ist wiederum eine Inversion. Eine Translation ist mit der Identität isomorph.

Ist \mathfrak{I} eine beliebige Operation, so gibt es immer unter den mit \mathfrak{I} isomorphen Operationen solche, die mindestens einen Punkt unverändert lassen (also Punktoperationen). Es gilt nun ein wichtiger Satz, den man als *Gesetz des Isomorphismus für die Zusammensetzung beliebiger Operationen* bezeichnet, und den man in folgender Weise aussprechen kann: sind \mathfrak{I} und \mathfrak{H} zwei beliebige Operationen, und sind L und M zwei mit diesen isomorphe Operationen, ist weiter $\mathfrak{I} \mathfrak{H} = \mathfrak{J}$ und $L M = N$, so sind \mathfrak{J} und N auch isomorph.

Man führt nun weiter den Begriff Isomorphismus zwischen Raumgruppen und Punktgruppen ein, und definiert: eine Raumgruppe Γ und eine Punktgruppe G heissen isomorph, wenn jede Operation von Γ einer Operation von G isomorph ist.

Nun gilt folgender Satz: Jede der 230 Raumgruppen Γ von

¹⁾ Auch der Drehungssinn muss natürlich gleich genommen werden.

kristallographischer Bedeutung ist einer der 32 Punktgruppen G isomorph, welche den 32 Kristallklassen entsprechen.

Das nennt man das *Gesetz des Isomorphismus zwischen Raumgruppen und Punktgruppen*.

§ 2. METHODE.

Wenn man nun das Problem der Eigenschwingungen endlicher Punktsysteme vergleicht mit demselben Problem für die unendlichen Raumgitter, so fällt sofort eine grosse Ähnlichkeit auf: mechanisch beruht diese auf der Analogie der Formeln (1) und (44), geometrisch findet sie in dem Gesetz des Isomorphismus zwischen Raumgruppen und Punktgruppen ihren Ausdruck.

Statt s Punkte hat man jetzt s „einfache Gitter“; die Bewegungsgleichungen sind der äusseren Form nach identisch, wenn auch die Koeffizienten ganz andere Bedeutungen haben; die Symmetrieeigenschaften sind durch das soeben erwähnte allgemeine Gesetz des Isomorphismus zwischen Raumgruppen und Punktgruppen zu einander in Beziehung gesetzt.

Es ist daher naheliegend, zu versuchen, diese Ähnlichkeit wirklich zur Lösung unseres Problems zu benutzen, und zwar in der Weise, dass man zu jedem, aus s einfachen Gittern bestehenden, Raumgitter ein aus s Punkten zusammengesetztes *aequivalentes Punktsystem* sucht, das dieselben Schwingungsformen zeigt wie das Gitter. Damit wird gemeint, dass zu jeder Schwingung des Gitters eine Schwingung des äquivalenten Systems gehört wobei die durch die Symmetrie bedingten Beziehungen zwischen den Amplitudenkomponenten der s Punkte einerseits dieselben sind wie die der s einfachen Gitter andererseits.

Man kann schon vermuten, dass die Symmetriegruppe dieses äquivalenten Punktsystems, wenn es ein solches gibt, die mit der Raumgruppe des Gitters isomorphe Punktgruppe sein muss.

Mit der Auffindung dieses äquivalenten Punktsystems wäre die Aufgabe gelöst, weil man sie dadurch auf die in den vorigen Kapiteln behandelten Fällen zurückgeführt hat.

Man kommt nun schliesslich zu den folgenden zwei Sätzen, die für unser Problem von prinzipieller Bedeutung sind:

Satz I: Es sei ein beliebiges Raumgitter aufgebaut aus s „einfachen Gittern“ P_k^ ($k = 1 \dots s$); die Basispartikel seien P_k . Es ist möglich, mit den Partikeln P_k ein endliches Punktsystem S herzustellen, das die Operationen der zu der räumlichen Gruppe Γ des Gitters isomorphen Punktgruppe G zulässt.*

Satz II. Es ist möglich, die Bezeichnungen so zu wählen dass die Schwingungen von S mit denen des Gitters identisch sind, d.h. dass die Beziehungen zwischen den Amplitudenkomponenten U_{kx} , U_{ky} , U_{kz} in S dieselben sind wie zwischen den Amplitudenkomponenten U_{kx}^ , U_{ky}^* , U_{kz}^* des Gitters,*

Beweis des ersten Satzes: Es sei Γ_k diejenige Untergruppe von Γ , die das einfache Gitter P_k^* in sich selbst transformiert¹⁾. Die mit Γ_k isomorphe Punktgruppe sei G_k . Die Lage des Partikels P_1 wird nun so bestimmt, dass es gegenüber G_1 invariant ist²⁾, aber übrigens beliebig. Es seien nun:

$$\mathfrak{M}_{12}, \mathfrak{M}'_{12}, \mathfrak{M}''_{12}, \dots \text{ usw.}$$

die Operationen von Γ , die P_1^* in P_2^* überführen; deren gibt es unendlich viele. Die isomorphen Punktoperationen seien:

$$M_{12}, M'_{12}, M''_{12}, \dots \text{ usw.}$$

Wendet man diese auf P_1 an, so könnte man erwarten, dass dadurch verschiedene Punkte P_2 , P'_2 , P''_2 usw. entstehen. Wir werden nun aber zeigen, dass diese alle zusammenfallen. Um das einzusehen, bemerken wir, dass offenbar gilt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_{12} \mathfrak{M}_{12}^{-1} &= \mathbb{I}_1 \\ \mathfrak{M}_{12}^{-1} \mathfrak{M}'_{12} &= \mathbb{I}_2 \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (45)$$

wo \mathbb{I}_1 und \mathbb{I}_2 Operationen der Gruppen Γ_1 und Γ_2 sind. Daraus leitet man leicht ab:

$$\mathfrak{M}_{12} = \mathbb{I}_1 \mathfrak{M}_{12} \mathbb{I}_2 \dots \dots \dots \quad (46)$$

¹⁾ Es ist klar, dass die Operationen dieser Art wirklich den Gruppencharakter haben.

²⁾ Das ist bekanntlich immer möglich, da jede Punktgruppe mindestens einen Punkt invariant lässt.

Nach dem Gesetz des Isomorphismus für die Zusammensetzung beliebiger Operationen ¹⁾ müssen dieselben Beziehungen auch für die isomorphen Operationen gelten. Man findet also neben (45) und (46)

$$M_{12}^{-1} M'_{12} = L_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

$$M_{12} = L_1 M'_{12} L_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

Da $M_{12}^{-1} = M_{21}$, besagt die Gleichung (47), dass der Punkt P_2 durch die Operation L_2 in P'_2 übergeht. Aus der Gleichung (48) leitet man jedoch ab, da P_1 durch L_1 nicht geändert wird, dass P_2 bei der Operation L_2 invariant ist. Das ist nur gleichzeitig möglich, wenn $P_2 \equiv P'_2$.

Damit ist gezeigt, dass sämtliche Operationen

$$M_{12}, M'_{12}, M''_{12} \dots \text{usw.}$$

den Punkt P_1 in einen ganz bestimmten Punkt P_2 überführen. Es seien nun P_3^*, P_4^*, P_n^* die einfachen Gitter, die durch irgendwelche der anderen Operationen von Γ aus P_1^* entstehen (es ist $n \leq s$). Zu diesen Punkten gehören im endlichen System die völlig bestimmten Punkte P_3, P_4, \dots, P_n , die in genau derselben Weise aus P_1 abgeleitet werden, wie wir es für den Punkt P_2 dargetan haben. Im allgemeinen ist nun aber $n < s$, d. h. es gibt noch mehrere Systeme von einfachen Gittern P_k^* , deren Elemente sich bei den Operationen von Γ miteinander vertauschen.

Da die Elemente eines jeden Systems sich definitionsgemäss nie mit denjenigen eines andern Systems vertauschen, sind diese Systeme von einander unabhängig, d. h. man kann bei jedem genau so vorgehen, wie wir es bei den einfachen Gittern $P_1^* \dots P_n^*$ gemacht haben.

Man sieht nun leicht, dass das in dieser Weise aufgebaute System den Voraussetzungen genügt. Denn wenn $\mathfrak{H}_{kk'}$ eine der Operationen von Γ ist, die das einfache Gitter P_k^* in das einfache Gitter $P_{k'}^*$ überführen, so gilt:

$$\mathfrak{H}_{kk'} = \mathfrak{H}_{k1} \mathfrak{H}_{1k'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

also gilt auch:

$$M_{kk'} = M_{1k} M_{1k'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

¹⁾ Siehe § 1 dieses Kapitels.

d. h. die mit $\mathfrak{M}_{kk'}$ isomorphe Operation $M_{kk'}$ führt den Punkt P_k in $P_{k'}$ über. Damit ist der erste Satz bewiesen.

Es bleibt noch zu zeigen, dass die Schwingungen des oben definierten endlichen Systems die Gitterschwingungen bestimmen. Die letzteren werden bestimmt durch die 3 s Gleichungen (44) zwischen den Amplitudenkomponenten U_{kx}^* , U_{ky}^* , U_{kz}^* der einfachen Gitter P_k^* , die ersteren durch die 3 s Gleichungen (1) zwischen den Amplitudenkomponenten U_{kx} , U_{ky} , U_{kz} der Punkte P_k .

Es soll nun im Gitter der Einfluss irgendeiner Deckoperation $\mathfrak{M}_{kk'}$ untersucht werden. Man findet erstens gewisse Vertauschungen der einfachen Gitter, nämlich $P_k^* \rightarrow P_{k'}^*$ usw. Gleichzeitig findet man gewisse Übergänge zwischen den Amplitudenkomponenten, die man ganz allgemein schreiben kann in der Form:

$$f(U_{kx}^*, U_{ky}^*, U_{kz}^*) \rightarrow g(U_{k'x}^*, U_{k'y}^*, U_{k'z}^*)$$

wo f und g lineare Funktionen sind.

Wir suchen nun im endlichen System den Einfluss der mit $\mathfrak{M}_{kk'}$ isomorphen Operation $M_{kk'}$. Nach (49) und (50) findet man, dass dabei $P_k \rightarrow P_{k'}$. Die Übergänge zwischen den Amplitudenkomponenten U_{kx} usw. werden nun aber durch genau dieselben Ausdrücke bestimmt, wie beim Gitter, also:

$$f(U_{kx}, U_{ky}, U_{kz}) \rightarrow g(U_{k'x}, U_{k'y}, U_{k'z}).$$

Das folgt sofort aus der Haupteigenschaft isomorpher Operationen, da durch eine Translation die Grösse jeder Amplitudenkomponente ungeändert bleibt. Die neuen Variablen, die man also in den beiden Fällen einführen muss, um die gesuchten Spaltungen zu finden, sind genau dieselben Funktionen der Amplitudenkomponenten. Geht man damit ein in die Schwingungsgleichungen (1) und (44), die auch gleiche Form haben, so muss das Resultat dasselbe sein. Damit ist auch der zweite Satz bewiesen.

Wir sind nun in der Lage, für jedes beliebige Raumgitter die Schwingungen auf die eines endlichen Punktsystems zurückzuführen. Dabei kann man nun aber noch auf folgende Schwierigkeiten stossen: Das System S ist so definiert, dass es

jede Operation der mit Γ isomorphen Gruppe G zulässt. Daraus folgt aber noch nicht, dass S keine andere Deckoperationen zulassen kann, die *nicht* mit einer Operation von Γ isomorph sind. Es kann also S eine höhere Symmetrie aufweisen als es der Gruppe G entspricht. Würde man nun ohne Weiteres die Schwingungen von S berechnen, und diese als massgebend für die Gitterschwingungen ansehen, so würde man zu ganz falschen Resultaten gelangen, weil die neuen Symmetrieelemente von S für das Gitter keine Bedeutung haben. Man muss diese also unberücksichtigt lassen, und nur diejenigen Deckoperationen von S in Betracht ziehen, die der Gruppe G angehören. Eine zweite Schwierigkeit ist die folgende: Es kann beim Aufbau des Systems S sich als notwendig erweisen, mehrere Punkte an derselben Stelle anzunehmen. Dass dies physikalisch unwirklich ist, schadet natürlich nichts, denn das ganze System S ist ja nur ein Hilfsbegriff, von dem man keine physikalische Existenz voraussetzen braucht. Und gedanklich ist dem nichts entgegen, sich an derselben Stelle mehrere Punkte zu denken. Immerhin wird man damit eine Verallgemeinerung der endlichen Punktsysteme zulassen, die in Kap. I und II immer stillschweigend als unmöglich betrachtet wurde. (Z.B. haben wir dort immer $\delta = 0$ oder $\delta = 1$ angenommen für die Punkte im Koordinatenursprung. Jetzt erweist es sich oft als nötig, $\delta > 1$ anzunehmen). Das führt nun zu der wichtigen Frage, inwiefern die Resultate der vorigen Kapitel für solche Punkte gültig bleiben. Nun ist klar, dass man nur bei Punkten, die irgendeine symmetrische Lage einnehmen, genötigt sein kann, mehrere Punkte zusammenfallen zu lassen: bei beliebigen Punkten lässt sich das immer vermeiden. Nun konnten wir früher als selbstverständlich voraussetzen, dass irgendeine Operation, die einen Punkt geometrisch invariant lässt, auch das physikalische Partikel, dass sich da befindet, in sich selbst überführt. Gibt es aber mehrere Partikel in demselben Punkte, so braucht dies nicht mehr richtig zu sein. Hier liegt also das Mittel zur Entscheidung der Frage, ob die früher abgeleiteten Formeln richtig bleiben oder nicht. Wo dies nicht der Fall ist, muss eine

kleine Revision der Formeln vorgenommen werden. Das wird aber in jedem Fall sehr einfach, auch sind die erforderlichen Änderungen sehr geringfügig; es ist daher unnötig, sämtliche Möglichkeiten zu behandeln. In folgendem Paragraphen werden wir nun mehrere der Natur entnommene Beispiele anführen, die die Anwendbarkeit der Methode noch deutlicher hervorheben werden.

§ 3. BEISPIELE.

- 1). Cäsiumdichlorojodid $CsJCl_2$ kristallisiert rhomboedrisch.

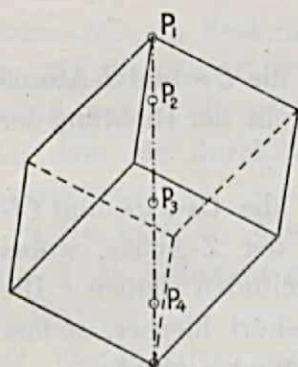


Fig. 10.

Die Elementarzelle hat die Gestalt eines Rhomboeders; sie enthält vier Ionen: Cs in $[0, 0, 0]$, J in $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ und Cl in $[0.31, 0.31, 0.31]$ und $[0.69, 0.69, 0.69]$, in der Figur der Reihe nach mit P_1 , P_3 , P_2 und P_4 angedeutet. Das Gitter hat die folgenden Symmetrieelemente: eine ¹⁾ 6-zählige Drehspiegelungsachse, drei Ebenen gewöhnlicher Symmetrie, die diese Achsen enthalten,

und drei zweizählige Symmetrieachsen senkrecht dazu. Die isomorphe Punktgruppe ist S_6^u . Wir konstruieren zunächst das im vorigen Paragraphen definierte System S . Da die einfachen Gitter P_1^* und P_3^* gegenüber allen Operationen von Γ invariant sind, sind die Gruppe Γ_1 und Γ_3 hier mit Γ identisch, also sind G_1 und G_3 mit G (d.h. mit S_6^u) identisch. Daraus folgt, das P_1 und P_3 in O liegen. Das einfache Gitter P_2^* ist nur invariant gegenüber den Spiegelungen und den gewöhnlichen Drehungen, die in Γ enthalten sind. Die isomorphe Gruppe ist C_3^u : ein jeder Punkt der dreizähligen Achse ist gegenüber den Operationen dieser Gruppe invariant. Man wählt also den Punkt P_2 irgendwo auf der Drehspiegelungsachse, übrigens beliebig. Da schliesslich P_4^* durch Inversion aus P_2^* entsteht,

¹⁾ Wir werden die unendlich vielen gleichwertigen Symmetrieelemente nicht immer erwähnen.

und die zu einer Inversion isomorphe Operation wiederum eine Inversion ist, findet man den Punkt P_4 durch Inversion des Punktes P_2 gegen den Koordinatenursprung. Man hat nun ein äusserst einfaches System S erhalten, das die Gruppe S_6^a zulässt. (Wir haben hier schon einen Fall, wo S eine viel höhere Symmetrie hat als der Gruppe G entspricht. Die anderen Symmetrieelemente werden aber ausser Betracht gelassen). Wir setzen also in die Ausdrücke des § 9 der ersten Kapitels: $\delta = 2$, $h_e = 1$ und alle übrigen Grössen Null. Da die Punkte P_1 und P_3 verschiedener physikalischer Natur sind, ist das, obwohl $\delta > 1$, ohne Weiteres gestattet. Man findet:

- A_1 : eine, einfache, inaktive Schwingung: die Cs - und J -Atome ruhen, während die beiden Cl -Gitter in der Richtung der Z -Achse gegeneinander schwingen.
- B_2 : drei einfache, aktive Schwingungen: die Cs -, J - und Cl -Gitter schwingen in der Richtung der Z -Achse, wobei die beiden Cl -Gitter gleiche Amplituden haben. Die Translation parallel zur Z -Achse gehört hierher, sodass nur zwei wirkliche Schwingungen gefunden werden.
- C : drei aktive Doppelschwingungen: sämtliche Ionenschwingen senkrecht zur Z -Achse; die Amplituden für die beiden Cl -Gitter sind gleich. Das elektrische Moment steht senkrecht zur Z -Achse, und kann übrigens eine beliebige Richtung haben. Die Translationen senkrecht zur Z -Achse sind von diesem Typus. Es gibt also nur zwei wirkliche aktive Doppelschwingungen.
- D : eine inaktive Doppelschwingung: die Ionen schwingen wiederum senkrecht zur Z -Achse, die beiden Cl -Gitter mit entgegengesetzter Amplitude.

2). Der Dolomit $(CO_3)_2 Mg Ca$ kristallisiert ebenfalls rhomboedrisch. In dem Elementarrhomboeder befinden sich 10 Ionen: Erstens Ca , Mg , und 2 C ähnlich wie Cs , J und 2 Cl beim Cäsiumdichlorojodid. Weiter ist jedes C -Atom von drei O -Atomen umgeben, die ein gleichseitiges Dreieck bilden, dessen Ebene senkrecht zu der ausgezeichneten Achse des

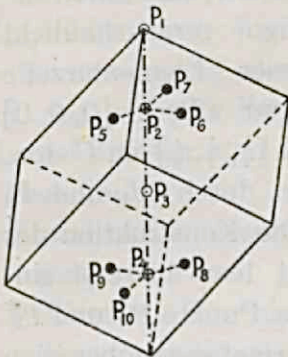


Fig. II.

Rhomboeders steht, und zwar ist die Sachlage so, dass diese beiden Dreiecke symmetrisch zum Mittelpunkte des Rhomboeders liegen. Das Elementarrhomboeder liegt in Bezug auf diese Basispartikel so, dass die dreizähligen Achsen zusammenfallen, jedoch liegen die Symmetrieebenen und -Achsen des Rhomboeders gerade zwischen denen der Basis, und sind also im ganzen Gitter nicht vorhanden. Die Gruppe G wird daher S_6 . In System S liegen die Punkte P_1 und P_3 wieder in O , P_2 und P_4 auf der Symmetrieachse in gleichem Abstand von O , P_5 völlig beliebig, und P_{10} , P_6 , P_8 , P_7 und P_9 so, dass, sie durch die reduzierte Drehspiegelung ineinander übergehen.

Setzt man in § 8 des ersten Kapitels: $m = 1$, $h_v = 1$, $\delta = 2$, so bekommt man die folgenden Schwingungsmöglichkeiten:

- A: vier inaktive, „symmetrische“ Schwingungen. Das Schwingungsbild wird durch die Formeln (33) wiedergegeben.
- B: sechs aktive, einfache Schwingungen. (Schwingungsbild siehe (34)). Hierzu gehört die Translation parallel zur Z-Achse, also bleiben fünf wirkliche Schwingungen übrig.
- C: sechs aktive Doppelschwingungen (35). Da die Translationen senkrecht zur Z-Achse als eine Doppelschwingung von diesem Typus gelten, bleiben wiederum fünf Schwingungen übrig.
- D: vier inaktive Doppelschwingungen.

3). Die Kristalle vom Steinsalz-Typus, wie Steinsalz ($NaCl$), $NaBr$, KCl , KJ , MgO , PbS , usw. sind in der Natur besonders häufig vertreten. Sie kristallisieren bekanntlich kubisch, und zwar so, dass die beiden Ionenarten jede für sich ein flächenzentriertes, kubisches Gitter bilden. Diese beiden Gitter sind so ineinander gestellt, dass die Ionen des einen Gitters die Mitten der Würfel und der Würfelkanten des anderen Gitters besetzen. Bekanntlich führt die flächenzentrierte Anord-

nung zu einer rhomboedrischen Elementarzelle, wie durch ne-

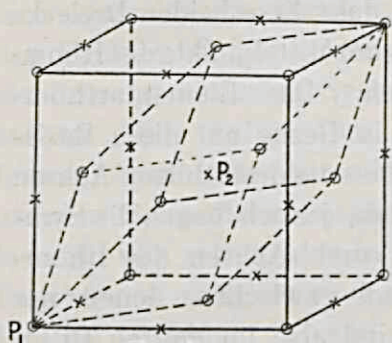


Fig. 12.

benstehende Figur veranschaulicht wird. In dieser Elementarzelle findet man nun z.B. in $[0, 0, 0]$ ein *Na*-Ion, in $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ ein *Cl*-Ion. (in der Figur durch P_1 und P_2 angedeutet). Die Konstruktion des Systems S ist hier äusserst einfach. Denn die Punkte P_1^* und P_2^* sind beide invariant gegenüber allen Operationen von Γ , deshalb müs-

sen in S die Punkte P_1 und P_2 invariant sein gegenüber G , d.h. gegenüber O^h ; beide liegen also in O . Es ist $\delta = 2$, und alle übrigen Grössen der in § 5 des zweiten Kapitels abgeleiteten Ausdrücke sind Null. Da P_1 und P_2 von verschiedener physikalischer Natur sind, darf man $\delta = 2$ ohne Weiteres einsetzen, und findet:

C_2'' : zwei aktive, dreifache Schwingungen. Dazu gehören aber die Translationen, die als eine dreifache Schwingung zu betrachten sind. Es bleibt also nur eine aktive, dreifache Schwingung übrig. Diese entsteht dadurch, dass die *Na*-Ionen als starres Gebilde gegen das ebenfalls starre Gebilde der *Cl*-Ionen schwingen. Das elektrische Moment kann jede beliebige Richtung haben.

4). Fast genau dasselbe gilt für das *Cäsiumchlorid*. Die *Cs*- und die *Cl*-Ionen bilden zwei einfache, einander zentrierende, kubische Raumgitter. Die Elementarzelle ist also ein Würfel. Der Aufbau des Systems S erfolgt nun aber in gleicher Weise wie beim *NaCl*, und führt daher auch zu demselben Ergebnis.

5). *Zinkblende* ZnS kristallisiert auch regulär, jedoch in der Hemiedrie die der Gruppe T^h entspricht. Die *Zn*-Atome und die *S*-Atome bilden beide flächenzentrierte, kubische Gitter, die um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonale des Würfels gegeneinander verschoben sind. Die Elementarzelle ist wiederum ein Rhomboeder, entsprechend der flächenzentrierten Anordnung; sie enthält, in $[0, 0, 0]$ ein *Zn*-Ion, in $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$ ein *S*-Ion. Die Gruppe

T' ist, wie man leicht sieht, mit G_1 und G_2 identisch. Daraus folgt, dass auch hier beide Punkte P_1 und P_2 in O liegen. Es ist $\delta = 2$, und alle andere in § 3 des vorigen Kapitels eingeführten Grössen sind Null.

Man findet:

C_1 : zwei aktive, dreifache Schwingungen; dazu gehören die Translationen, also bleibt nur eine wirkliche Schwingung übrig.

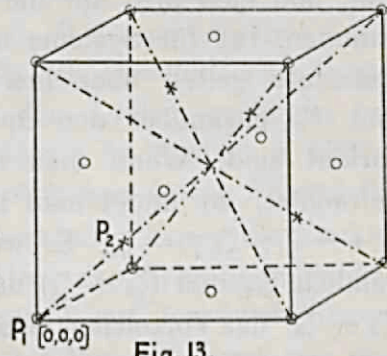


Fig. 13.

6), *Flussspat* CaF_2 kristallisiert in der Holoedrie des regulären Systems. Die Ca -Atome bilden ein flächenzentriertes kubisches Raumgitter, die F -Atome zwei solche, die in der Diagonale des Würfels um $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$ deren Länge verschoben sind. Das Elementarrhomboeder enthält Ca in $[0, 0, 0]$ und F in $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$ und $[\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}]$. Die isomorphe Punktgruppe ist O^h . Bei der Konstruktion des Systems S stellt sich nun heraus, dass die Punkte P_1, P_2 und P_3 alle in O liegen. Es wäre also in § 5 des vorigen Kapitels einzusetzen $\delta = 3$, und alle übrigen Grössen Null. Aber hier liegt nun ein Fall vor, wo es nicht erlaubt ist, diesen Wert ohne Weiteres einzusetzen, denn die Punkte P_2

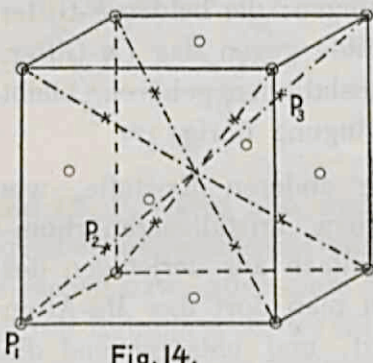


Fig. 14.

und P_3 sind nicht gegenüber allen Operationen der Gruppe O^h invariant, sondern gehen bei gewissen Operationen ineinander über. Es fragt sich nun, wie man die Formeln jetzt ändern muss. Wir bedenken nun Folgendes: Es wurden in Kap. II die Systeme mit der Gruppe O^h aufgebaut aus Systemen mit der Gruppe O , und diese wiederum aus Systemen mit der Gruppe T , indem man zu den schon vorhandenen Symmetrieelementen neue hinzufügte. Nun sind die Resultate bei den Systemen mit der Gruppe T noch richtig für diesen Fall, wo $\delta = 3$, denn die Punkte P_1, P_2 und P_3 sind alle invariant

gegenüber den Operationen der Gruppe T . Daraus ersieht man schon, dass es keine einfache- und Doppelfrequenzen gibt, und dass also nur die dreifachen Frequenzen in Betracht kommen. Die für Systeme mit der Oktaedergruppe erhaltenen Resultate gelten aber hier nicht mehr, weil die Punkte P_2 und P_3 gegenüber den Operationen dieser Gruppe nicht invariant sind. Wenn man nämlich das Schema auf Seite 78 betrachtet, so findet man im System S_4 statt $\zeta \rightarrow -\zeta$ jetzt: $\zeta_1 \rightarrow -\zeta_1$; $\zeta_2 \rightarrow -\zeta_3$. Es wechseln also nur zwei Variablen, nämlich ζ_1 , und $(\zeta_2 + \zeta_3)$ das Vorzeichen, während die dritte $(\zeta_2 - \zeta_3)$ das Vorzeichen behält. Man findet daher im System C_1 jetzt eine Variable, und in C_2 zwei. Durch das Hinzutreten der 9 Symmetrieebenen werden keine neuen Spaltungen hervorgerufen, und man findet:

C'_1 : eine inaktive, dreifache Schwingung. Die Ca -Atome ruhen, während die beiden F -Gitter gegeneinander schwingen in beliebiger Richtung.

C'_2 : zwei aktive, dreifache Schwingungen: die beiden F -Gitter schwingen als ein starres Gebilde gegen das Ca -Gitter. Da zu diesem Typus die Translationen gehören, bleibt nur eine aktive, wirkliche Schwingung übrig.

7) *Kalkspat*, $CaCO_3$, und viele anderen Kristalle, wie $MnCO_3$, $FeCO_3$, $MgCO_3$, $NaNO_3$ usw. kristallisieren rhomboedrisch; die Struktur lässt sich einfach aus derjenigen des Dolomits (Seite 102) ableiten, wenn man dort das Mg -Atom durch ein zweites Ca -Atom ersetzt, und entsprechend die Entfernungen der Punkte P_1, P_2, P_3, P_4 gleich macht. Dadurch wird die Symmetrie des Gitters erhöht, denn es kommen drei zweizählige Schraubenachsen und drei Ebenen gleitender Symmetrie hinzu.¹⁾ Die isomorphe Punktgruppe ist S_6^u . Es fragt sich nun, welches endliche Punktsystem mit dem Gitter äquivalent ist. Man geht aus von einem beliebigen einfachen Gitter, z. B. P_5^* .²⁾ Dieses ist nur invariant gegenüber den Schraubungen um die Schraubenachsen parallel zur X -Richtung,

¹⁾ Und zwar von jeder Art natürlich unendlich viele.

²⁾ Siehe Fig. 11.

und natürlich gegenüber den Gittertranslationen. Die isomorphe Gruppe ist also C_2 , mit einer ebenfalls zu dieser Richtung parallelen Achse. Man nimmt also den Punkt P_5 auf der X -Achse. Die Lagen der übrigen O -Atome ergeben sich daraus indem man den Punkt P_5 den verschiedenen Drehspiegelungen unterwirft, die mit den Drehspiegelungen im Gitter isomorph sind. Die 6 O -Atome im System S bilden also ein reguläres Sechseck. Die einfachen Gitter P_1^* und P_3^* sind bei der Drehspiegelung invariant, also liegen die Punkte P_1 und P_3 in O ; P_2^* und P_4^* sind bei den Schraubungen invariant, also müssen P_2 und P_4 in S auf den zweizähligen Achsen liegen, d. h. ebenfalls in O . Man bekommt nun ein

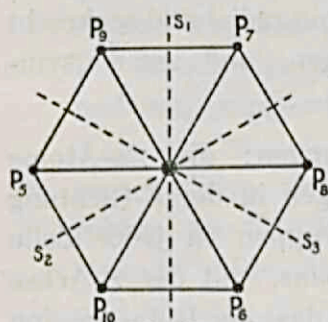


Fig. 15.

sehr einfaches System: ein Sechseck mit den 4 Punkten P_1 , P_2 , P_3 und P_4 im Zentrum. Dieses System genügt den Bedingungen des Satzes: die 6-zählige Drehspiegelungsachse, die 3 mit den Ebenen gleitender Symmetrie isomorphengewöhnlichen Symmetrieebenen s_1 , s_2 und s_3 , und die 3 mit den Schraubenachsen isomorphen Symmetrieachsen $(P_5 P_8)$, $(P_6 P_9)$

und $(P_7 P_{10})$ sind alle vorhanden. Ausserdem sind noch andere Symmetrieelemente hinzugekommen, z.B. die 6-zählige Symmetrieachse, usw., aber diese werden ausser Betracht gelassen. Es ist die Raumgruppe des Gitters also wirklich isomorph mit einer Untergruppe dieses endlichen Punktsystems. In den Formeln des § 9 des ersten Kapitels hat man nun $h_k = 1$ und $\delta = 4$ einzusetzen. Nur ist bezüglich dieser Punkte in O eine kleine Revision der Formeln vorzunehmen. Es wurde die Gruppe S_6'' aus S_6 abgeleitet. In Bezug auf diese Gruppe sind die Punkte P_1 und P_3 invariant, die Punkte P_2 und P_4 nicht. In (32) führt man also für diese letzteren nicht die Variablen vom Typus ξ_1'' , sondern Variablen vom Typus ξ_1' ein, z. B. $\xi_1' = V^{(2)} + V^{(4)}$, usw. Die Anzahl Schwingungen wird dadurch bei A und D um 1 grösser, bei B und C um 1 kleiner ¹⁾. Für die

¹⁾ Diese Angaben beziehen sich auf die auf Seite 55 mitgeteilten Formeln.

Systeme mit der Gruppe S_6^u wurden die Spaltungen nun dadurch gefunden, dass man Invarianz der Gleichungen forderte gegenüber den Substitutionen, die einer Umklappung um die Y -Achse entsprechen. Bei dieser Umklappung bleiben die Punkte P_2 und P_4 invariant, während P_1 und P_3 sich miteinander vertauschen. Daraus folgt, dass die eine neue Variable $\zeta'_p = W^{(2)} - W^{(4)}$ in A das Vorzeichen wechselt, also zu A_2 (S. 59) gehört; in B wechseln ζ'_q und $W^{(1)} + W^{(3)}$ das Vorzeichen, während $W^{(1)} - W^{(3)}$ das Vorzeichen behält, also 1 zu B_1 und 2 zu B_2 ; in C und D bleibt alles dasselbe. Zusammenfassend findet man:

- A_1 : eine inaktive, einfache Schwingung: die Ca - und die C -Atome ruhen, während die O -Atome radial und senkrecht zur Drehspiegelungsachse schwingen, und zwar „symmetrisch“.
- A_2 : drei inaktive, einfache Schwingungen: die Ca -Atome ruhen; die beiden C -Gitter schwingen in der Z -Richtung gegeneinander. Die beiden O_3 -Gruppen in jeder Zelle führen eine Schraubenbewegung aus, mit der Z -Achse als Schraubenachse, und zwar so, dass der Rotationssinn gleich ist, die Translation aber entgegengesetzt.
- B_1 : zwei inaktive, einfache Schwingungen: Die Ca -Gitter schwingen in der Z -Richtung gegeneinander; die C -Gitter ruhen. Die O -Atome schwingen radial und senkrecht zur Z -Achse, und zwar schwingen zwei zum Zentrum symmetrisch liegende Punkte der Elementarzelle mit gleicher Amplitude, d. h. während die eine O_3 -Gruppe sich dehnt, schrumpft die andere gerade zusammen und umgekehrt.
- B_2 : vier aktive, einfache Schwingungen. Die beiden Ca -Gitter schwingen mit gleicher Amplitude in der Z -Richtung; ebenso die C -Gitter. Die O_3 -Gruppen führen Schraubenbewegungen aus mit entgegengesetztem Drehungssinn und gleicher Translationskomponente. Zu diesem Typus gehört die Translation in der Z -Richtung: es bleiben also nur drei eigentliche Schwingungen dieser Art übrig.

C: sechs aktive Doppelschwingungen, wozu die Translationen senkrecht zur *Z*-Achse gehören, also in Wirklichkeit nur fünf. Hier gibt es unendlich viele Schwingungsmöglichkeiten; unter diesen gibt es einige, die durch besondere Einfachheit ausgezeichnet sind. Wir erwähnen nur die folgende, die ein elektrisches Moment in der *Y*-Richtung gibt: (Siehe Fig. 15). Die Atome P_2 , P_4 , P_5 und P_8 schwingen in der *Y*-Richtung, und zwar P_2 und P_4 , und ebenso P_5 und P_8 mit gleicher Amplitude. Die *Ca*-Atome P_1 und P_3 schwingen senkrecht zur *Z*-Achse: die Amplituden haben gleiche *Y*-Komponenten und entgegengesetzte *X*-Komponenten. Die Atome P_6 und P_9 , und ebenso P_7 und P_{10} schwingen mit gleicher Amplitude: Die Amplituden der Atome P_6 und P_7 haben gleiche *Y*- und entgegengesetzte *X*- und *Z*-Komponenten.

D: vier inaktive Doppelschwingungen. z.B.: Alle *Ca*-Atome ruhen; die *C*-Gitter schwingen in der *Y*-Richtung gegen einander. Die Atome P_5 und P_8 ebenso. Die Atome P_6 und P_9 , wie die Atome P_7 und P_{10} , schwingen mit entgegengesetzter Amplitude. Übrigens verhalten sich die Amplituden von P_6 und P_7 wie bei der unter *C* beschriebenen Schwingung.

8) *Rutil*, Ti_2O_4 , kristallisiert tetragonal. Die Elementarzelle ist eine quadratische Säule, mit den Kantenlängen a , a und c ,

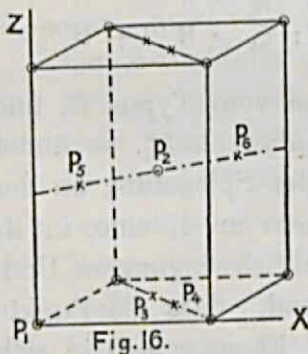


Fig. 16.

deren Ecken und Zentren mit *Ti*-Atomen besetzt sind. Die *O*-Atome liegen in, $[0.31, 0.69, 0]$, $[0.19, 0.19, 0.5]$, $[0.69, 0.31, 0]$ und $[0.81, 0.81, 0.5]$. Dieses Gitter hat die folgenden Symmetrieelemente:

Die Ebenen $z=0$, $x=y$, $x=-y$, sind Symmetrieebenen, die Achsen $x=y=0$; $x=y$, $z=0$; $x=-y$, $z=0$ sind zwei-

zählige Symmetrieachsen. Die Ebenen $x=\frac{a}{4}$, $y=\frac{a}{4}$, sind Ebenen

gleitender Symmetrie; die Achsen $y = \frac{a}{4}$, $z = \frac{c}{4}$ und $x = \frac{a}{4}$, $z = \frac{c}{4}$ sind zweizählige Schraubenachsen, der Punkt $[0, 0, 0]$ ist ein Symmetriezentrum. Die isomorphe Punktgruppe ist somit D_4^h . Im System S liegt der Punkt P_6 auf der Achse $x = y$, $z = 0$. Da durch die Schraubung um die Achse $y = \frac{a}{4}$, $z = \frac{c}{4}$ das einfache Gitter P_6^* in P_3^* übergeht, findet man in S den Punkt P_3 durch Umklappung von P_6 um die X -Achse; in ähnlicher Weise findet man P_4 und P_5 . Die Punkte P_1 und P_2 liegen, wie man leicht sieht, in O . Man bekommt

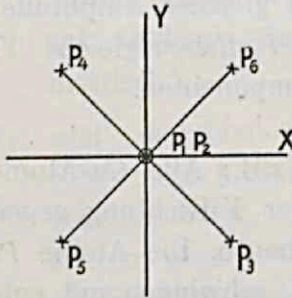


Fig. 17.

also ein Quadrat mit zwei Punkten im Zentrum; dieses System hat genau die richtige Symmetrie. Die Schwingungen werden erhalten, indem man in § 7 des ersten Kapitels $\delta = 2$, $h_h^{(0)} = 1$ einsetzt, während die übrigen Grössen Null sind. Die Punkte in O erfordern wiederum spezielle Berücksichtigung. Die Gruppe D_4^h wurde aus C_4^v , diese wiederum aus C_4 abgeleitet. Schon in C_4 müssen die Formeln geändert werden, da bei der Drehung um die Z -Achse die Punkte P_1 und P_2 sich mit einander vertauschen. Man muss jetzt für diese Punkte die folgenden Variablen einführen:

$$\begin{aligned} \xi'_1 &= V^{(1)} + V^{(2)}; & \xi'_3 &= V^{(1)} - V^{(2)}; & \zeta'_2 &= W^{(1)} - W^{(2)} \\ \eta'_3 &= V^{*(1)} + V^{*(2)}; & \eta'_1 &= V^{*(1)} - V^{*(2)}; & \zeta'_4 &= W^{(1)} + W^{(2)} \end{aligned}$$

Das gibt also eine Schwingung A , eine vom Typus B , und zwei vom Typus C . Geht man jetzt über zu C_4^v , so findet man, da die Punkte P_1 und P_2 bei der Spiegelung an der Ebene $x = 0$ auch in einander übergehen: in A_1 eine, in A_2 keine, in B_1 keine, in B_2 eine, in C zwei Schwingungen. Und, schliesslich übergehend zu D_4^h , bemerkend, dass die Punkte P_1 und P_2 bei der Spiegelung an der Ebene $z = 0$ in sich selbst übergehen, finden wir: In A'_1 keine, in A''_1 eine, in A'_2 keine, in A''_2 eine, in B'_1 keine, in B'_2 eine, in B'_3 keine, in B'_4 eine, in C' zwei, in C''

keine Variablen. Setzt man nun in die Formeln auf S. 50: $h_h^{(0)} = 1$, so findet man endgültig:

- A_1' : eine inaktive Schwingung: Die *Ti*-Gitter sind in Ruhe; P_5 und P_6 und ebenso P_3 und P_4 schwingen gegen einander, und zwar so, dass in der Elementarzelle die Entfernung der Atome P_5 und P_6 grösser wird, wenn sich die der Atome P_3 und P_4 verkleinert.
- A_1'' : zwei aktive Schwingungen, mit einem elektrischen Moment in der Richtung der *Z*-Achse. Da aber hierzu die Translation parallel zur *Z*-Achse gehört, bleibt nur eine wirkliche Schwingung übrig: alle *Ti*-Atome schwingen als starres Gebilde in der *Z*-Richtung gegen das ebenfalls starre Gebilde der *O*-Atome.
- A_2' : eine inaktive Schwingung: die *Ti*-Gitter ruhen; die *O*-Atome schwingen horizontal: P_5 und P_6 , und ebenfalls P_3 und P_4 schwingen senkrecht zu ihrer Verbindungslinie; P_4 und P_6 schwingen mit gleicher *X*-Komponente.
- A_2'' : von diesem Typus gibt es hier keine Schwingungen.
- B_1' : eine inaktive Schwingung: die *Ti*-Gitter ruhen: die *O*-Atome schwingen wie bei A_2' , nur schwingen P_4 und P_6 jetzt in der *X*-Richtung entgegengesetzt.
- B_1'' : von diesem Typus gibt es hier keine Schwingungen.
- B_2' : eine, inaktive Schwingung: Die *Ti*-Gitter ruhen: die Atome P_5 und P_6 , und ebenfalls P_3 und P_4 schwingen gegen einander, und zwar so, dass die Atome P_4 und P_6 in der *X*-Richtung gleich schwingen.
- B_2'' : zwei, inaktive Schwingungen: Die *Ti*-Gitter schwingen in der *Z*-Richtung gegen einander: die von den Atomen P_5 und P_6 gebildeten Gitter schwingen mit gleicher Amplitude gegen die Gitter der Atome P_3 und P_4 , ebenfalls in der *Z*-Richtung.
- C' : vier aktive Doppelschwingungen, mit einem elektrischen Moment senkrecht zur *Z*-Achse. Die Translationen senkrecht zu dieser Achse gehören zu diesem Typus: es bleiben also nur drei wirkliche Schwingungen übrig. Von den unendlich vielen Schwingungsformen erwähnen wir die folgende: Die Atome schwingen alle senkrecht zur

Z -Achse; die beiden Ti -Gitter schwingen in der Y -Richtung mit gleicher, in der X -Richtung mit entgegengesetzter Amplitude. Die Atome P_5 und P_6 und ebenso P_3 und P_4 , schwingen mit gleicher Amplitude; von den Amplituden der Punkte P_3 und P_5 sind die Y -Komponenten gleich, die X -Komponenten entgegengesetzt.

C'' : eine inaktive Doppelschwingung. Die Ti -Gitter ruhen; die O -Atome schwingen parallel zur Z -Achse, und zwar P_5 und P_6 , und ebenso P_3 und P_4 , mit entgegengesetzter Amplitude.

9) Rotzinkerz ZnO kristallisiert hexagonal. Die Elementarzelle ist eine gerade rhombische Säule, in Bezug auf welche die Zn -Atome in $[0, 0, 0]$ und $[\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}]$, die O -Atome in $[0, 0, \frac{3}{8}]$ und $[\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8}]$ liegen. Die Figur 18 gibt zwei auf

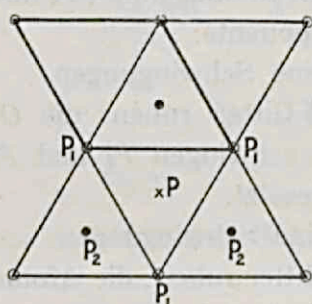


Fig. 18.

einander folgende Zn -Schichten senkrecht zur Z -Achse. Zu jedem Zn -Atom gehört ein O -Atom, das relativ zum vorigen um einen gewissen Betrag in der $+Z$ -Richtung verschoben ist. Wir bezeichnen die Zn -Atome in zwei auf einander folgenden Schichten mit P_1 und P_2 , die zugehörigen O -Atome mit P_3 und P_4 . Das Gitter

hat eine 3-zählige Symmetrieachse, und 3 Symmetrieebenen durch diese Achse; ausserdem eine 6-zählige Schraubenachse, (durch den Punkt P), und 3 Ebenen gleitender Symmetrie durch diese Achse. Die isomorphe Punktgruppe ist also C_6^e . Im System S muss man alle Punkte auf der 6-zähligen Achse annehmen, und zwar P_1 und P_2 , und gleichfalls P_3 und P_4 , an gleicher Stelle, da die zugehörigen einfachen Gitter bei der Schraubung und bei den Gleitspiegelungen in einander übergehen. S besteht also aus zwei Doppelpunkten auf der Z -Achse. Daher muss man in § 4 des ersten Kapitels $h_v = 4$, und alle übrigen Grössen gleich Null setzen. Da je zwei Punkte bei der Drehung um die Z -Achse in einander über-

gehen, darf man die früher abgeleiteten Formeln nicht ohne Weiteres benutzen. Die Variablen werden hier:

$$\xi'_1 = V^{(1)} + V^{(2)}; \xi_4 = V^{(1)} - V^{(2)}; \zeta_3 = W^{(1)} - W^{(2)}$$

$$\eta_5 = V^{*(1)} + V^{*(2)}; \eta'_2 = V^{*(1)} - V^{*(2)}; \zeta'_6 = W^{(1)} + W^{(2)}$$

und ähnlich für die Punkte P_3 und P_4 .

Das gibt zwei Schwingungen A , zwei vom Typus B , zwei vom Typus C und zwei vom Typus D . Da die Symmetrieebenen, die der Gruppe O_h entsprechen, natürlich keine neuen Spaltungen hervorrufen, können wir das Resultat nunmehr sofort angeben:

A_1 : zwei aktive Schwingungen: alle Punkte schwingen in der Z -Richtung, und es ist $W^{(1)} = W^{(2)}$ und $W^{(3)} = W^{(4)}$. Es gibt jedoch nur eine wirkliche Schwingung, da die Translation in der Z -Richtung in Rechnung gesetzt werden muss.

B_2 : zwei inaktive Schwingungen, ebenfalls in der Z -Richtung; es ist $W^{(1)} = -W^{(2)}$; $W^{(3)} = -W^{(4)}$.

C : zwei aktive Doppelschwingungen mit einem elektrischen Moment senkrecht zur Z -Achse, deren nur eine wirkliche Schwingung ist. Alle Atome schwingen senkrecht zur Z -Achse. Es ist $V^{(1)} = V^{(2)}$; $V^{*(1)} = V^{*(2)}$; $V^{(3)} = V^{(4)}$; $V^{*(3)} = V^{*(4)}$.

Auf Grund der Formel (27a) kann man weiter schliessen, dass die Zn - und O -Atome parallel schwingen.

D : zwei inaktive Doppelschwingungen: alle Atome schwingen senkrecht zur Z -Achse, und es gilt: $V^{(1)} = -V^{*(2)}$;

$$V^{*(1)} = -V^{(2)}; V^{(3)} = -V^{(4)}; V^{*(3)} = -V^{*(4)}.$$

Auch hier schwingen die Zn - und O -Atome parallel.

KAPITEL IV.

Vergleich mit der Erfahrung.

§ 1. ALLGEMEINES.

Es soll jetzt geprüft werden, inwiefern jetzt schon von einer Übereinstimmung der im Vorigen gegebenen Theorie mit der Erfahrung gesprochen werden kann. Zunächst seien einige Bemerkungen über den zu erwartenden Grad von Übereinstimmung vorausgeschickt. Man kann die Experimente über das Reflexionsvermögen ultraroter Strahlung an Kristalloberflächen in zwei Gruppen teilen, nämlich erstens solche, bei welchen die Spektrometermethode angewandt wird, und zweitens solche, die mit Reststrahlen arbeiten. Die Spektrometermethode hat den Nachteil, nur in einem beschränkten Spektralgebiet brauchbar zu sein: man kann damit nur wenig über das „kurzwellige“ Gebiet hinauskommen.¹⁾ In diesem Gebiet aber übertrifft sie die Reststrahlmethode bei weitem an Genauigkeit. Die Versuchsergebnisse machen durchweg einen sehr zuverlässigen Eindruck, wenn auch zwecks näherer Feststellung verschiedener Einzelheiten Experimente mit grösserem Auflösungsvermögen durchaus wünschenswert bleiben. Ganz anders ist es jedoch bei der Reststrahlmethode, die man für die Strahlenarten grösserer Wellenlängen anwenden muss. Die Schwierigkeit dieser Experimente liegt darin, dass es nicht möglich ist, genügend homogene Strahlung in genügender Intensität von einer beliebigen Wellenlänge herzustellen. Es gibt ja nur eine beschränkte Anzahl von Kristallen, deren Reststrahlen benutzt werden können. Man muss also den ganzen Verlauf des Reflexionsvermögens als Funktion der Wel-

¹⁾ Mittels einer Kombination der Spektrometermethode mit der Reststrahlmethode sind von Liebisch und Rubens Versuche in dem Gebiet 18μ — 31μ angestellt worden.

lenlänge im Gebiet von 20μ bis zu etwa 200μ ¹⁾ aus wenigen Beobachtungen bestimmen, und ausserdem sind diese einzelnen Bestimmungen auf Grund der Inhomogenität der Strahlung nicht völlig zuverlässig. Es ist klar, in welcher Weise dies die Ergebnisse beeinflusst. Im allgemeinen werden Reflexionsmaxima mit niedrigen Werten des Reflexionsvermögens der Beobachtung ganz entgehen, wenn sie sich über einem nicht zu breiten Wellenlängengebiet erstrecken, und zwei einander nahe liegende Maxima werden sehr oft nicht getrennt erscheinen. (Man könnte das einer Spektralaufnahme mit breitem Spalt vergleichen). Das alles hat den Einfluss, dass man immer *zu wenig Reflexionsmaxima* erwarten kann. Es ist klar, dass dadurch ein Vergleich der Theorie mit der Erfahrung zurzeit noch sehr erschwert wird: die Unvollständigkeit der Experimente nötigt zu grosser Vorsicht. Hoffentlich wird es gelingen, die Reststrahlmethode weiter auszubilden, vor allem dadurch, dass man die Beobachtungen bei tieferen Temperaturen anstellt, weil sonst die Wärmebewegung der Kristallpartikel eine sehr störende Inhomogenität der Reststrahlen verursacht.

§ 2. INNERE SCHWINGUNGEN VON IONENGRUPPEN.

Es gibt nun aber doch eine gewisse Kategorie von Erscheinungen, die eine zuverlässigere Prüfung der Theorie gestatten, nämlich das Auftreten der Reflexionsmaxima, die durch innere Schwingungen von Ionengruppen entstehen. Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, gibt es in vielen Kristallen gewisse Ionengebilde, CO_3 , SO_4 , NO_3 u.s.w., die durch besonders starke, innere Kräfte zusammengehalten werden. In erster Näherung darf man diese Schwingungen als unabhängig vom Gitterverbande ansehen; man hat also mit den Schwingungen eines endlichen Systems zu tun. Diese Erscheinungen sind nun aus zwei Gründen viel mehr zum Vergleich mit der Theorie geeignet, denn erstens hat die Wärmebewegung der

¹⁾ Die obere Grenze ist natürlich sehr willkürlich. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass man bei gewöhnlichen Kristallen ausser diesem Gebiet an der langwelligen Seite kaum noch Reflexionsmaxima erwarten kann.

Kristallpartikel sehr wenig Einfluss auf diese inneren Schwingungen, was eine grössere Schärfe der Maxima verursacht, und zweitens liegen die zu den Eigenfrequenzen gehörigen Wellenlängen ¹⁾, weil die Bindungskräfte gross sind, sehr oft im „kurzwelligen“ Gebiet, wo man mit der Spektrometermethode operieren kann. Von CL. SCHÄFER und M. SCHUBERT ²⁾ sind nun für verschiedene Karbonate, Sulfate, Nitrate, Chlorate, Bromate, Jodate, Chromate, Selenate u.s.w. die Reflexionsmaxima ultraroter Strahlung im „kurzwelligen“ Gebiet untersucht worden. Aus diesen Versuchen geht mit besonderer Deutlichkeit hervor, dass diese Maxima wirklich den inneren Schwingungen der Gruppen CO_3 , SO_4 , NO_3 u.s.w. zuzuschreiben sind. Wir wollen nun zuerst mit Hilfe der in Kap. I und II abgeleiteten Resultate berechnen, wieviel Maxima man hier erwarten kann. Dazu muss man natürlich die geometrische Gestalt dieser Ionengruppen kennen.

Zunächst betrachten wir die Gruppen mit drei O-Atomen, wie CO_3 , NO_3 , ClO_3 u.s.w. Es ist wohl sehr wahrscheinlich, dass man sich diese, wenigstens angenähert, denken darf als ein von den O-Atomen gebildetes gleichseitiges Dreieck, mit dem vierten Atom (C, N, Cl . . .) im Schwerpunkte. (In einigen Fällen wurde das auch durch Röntgenanalysen bestätigt, jedoch mit einer ungenügenden Genauigkeit). Wir werden das die „Normalform“ nennen. Nun ist aber klar, dass in vielen Fällen die Formel sich *nicht genau* ausbilden kann, z. B. bei allen Kristallen, die keine dreizählige Achse senkrecht zur Ebene des Dreiecks aufweisen. Dann muss also die Form ein wenig von der Normalform abweichen; jedenfalls ist aber diese Verzerrung sehr gering, da, wie wir schon bemerkten, diese Ionengebilde besonders fest zusammengehalten werden. Immerhin müssen wir den Einfluss einer solchen Verzerrung untersuchen. Wir werden nun der Reihe nach einige typische Formen betrachten.

¹⁾ Gemeint werden natürlich die auf das Vakuum bezogene Wellenlängen, nicht etwa die Wellenlängen im Kristall.

²⁾ In der Einleitung zitiert.

- a. *Normalform.* Die Symmetriegruppe ist D_3^h mit $h_h = 1$, $\delta = 1$ (siehe Seite 50). Betrachten wir nur die aktiven Schwingungen, so finden wir:

A_1' : zwei einfache Schwingungen, mit Moment senkrecht zur Ebene des Dreiecks.

C' : drei Doppelschwingungen mit Moment in der Ebene des Dreiecks.

Die Translationen und Rotationen müssen aber abgezogen werden, und es bleiben übrig: eine Schwingung mit Moment senkrecht zur Ebene des Dreiecks, und zwei Doppelschwingungen, mit Moment in dieser Ebene.

- b. *Gleichschenkliges Dreieck.* (in der Figur stark übertrieben gezeichnet). Die Symmetriegruppe ist C_{2v}^e mit $h_v = 2$, $k_v^{(0)} = 1$ (siehe Seite 41); weil wir die Richtung senkrecht zur Ebene des Dreiecks, wie bei der Normalform, als Z-Richtung bezeichnen wollen, steht hier das Koordinatensystem anders als dort angenommen wurde).

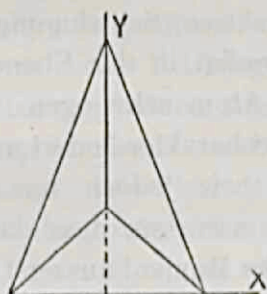


Fig. 19.

Man findet:

A_1 : vier Schwingungen mit Moment in der Y-Richtung.

B_1 : drei Schwingungen mit Moment in der Z-Richtung.

B_2 : vier Schwingungen mit Moment in der X-Richtung.

Nach Abzug der Nullfrequenzen bleiben übrig:

drei Schwingungen mit Moment in der Y-Richtung.

eine Schwingung mit Moment in der Z-Richtung und

zwei Schwingungen mit Moment in der X-Richtung.

- c. *Beliebiges Dreieck.* Die Symmetriegruppe ist C_1^e mit $k_e = 4$ (siehe Seite 16). Man findet, nach Abzug der Nullfrequenzen: eine Schwingung mit Moment in der Z-Richtung und fünf Schwingungen mit Moment in der Ebene des Dreiecks.
- d. *Gleichseitiges Dreieck, aber mit einem zentralen Atom, das in der Z-Richtung aus dem Schwerpunkte verschoben ist.* Die Symmetriegruppe ist C_3^e mit $h_e = 1$, $k_e^{(0)} = 1$. (siehe Seite 41) Man findet:

zwei einfache Schwingungen mit Moment in der Z-Richtung und

zwei Doppelschwingungen mit Moment senkrecht dazu.

- e. dasselbe für ein gleichschenkliges Dreieck. Die Symmetriegruppe ist C_{3v} , mit $m = 1$, $k_v = 2$ (siehe Seite 16). Man findet zwei Schwingungen mit Moment senkrecht zur Symmetrieebene, und vier mit Moment in dieser Ebene.
- f. beliebige Verzerrung. Die Symmetriegruppe ist C_1 ; man findet im ganzen sechs aktive Schwingungen.

Rechnet man eine Doppelschwingung als zwei Schwingungen, so sieht man, dass die Gesamtzahl der aktiven Schwingungen im Falle *a* fünf beträgt, in allen übrigen Fällen sechs. Das kann man auch sehr einfach erklären, denn bei den Systemen in der Normalform gibt es eine inaktive Schwingung, die dadurch entsteht, dass die O-Atome radial in der Ebene des Dreiecks gegen das ruhende zentrale Atom schwingen. Jede beliebige Verzerrung, die den Symmetriecharakter ändert, macht diese Schwingung aber aktiv. Da wir jedoch nur sehr geringe Verzerrungen zulassen, ist zu erwarten, dass das bei dieser Schwingung auftretende elektrische Moment äusserst klein ist, und der Wahrnehmung sehr schwer zugänglich. Wenn es überhaupt nachweisbar wäre, müsste man also als erste Folge der Verzerrung ein äusserst schwaches Reflexionsmaximum erwarten, das im allgemeinen an anderer Stelle des Spektrums liegt als die übrigen. Wichtiger sind aber die Erscheinungen bei den übrigen Schwingungen. Wenn wir nun diese sechste Schwingung ausser Betracht lassen, so bleiben, wie man leicht sieht, noch übrig:

- b. eine Schwingung mit Moment in der Z-Richtung.
zwei Schwingungen mit Moment in der X-Richtung.
zwei Schwingungen mit Moment in der Y-Richtung.
- c. eine Schwingung mit Moment in der Z-Richtung, und
vier Schwingungen mit Moment in der Ebene des Dreiecks.
- d. eine Schwingung mit Moment in der Z-Richtung.
zwei Doppelschwingungen mit Moment parallel zur Ebene des Dreiecks.
- e. eine Schwingung, mit Moment angenähert in der Z-Richtung.

- zwei* Schwingungen mit Moment in der *X*-Richtung.
zwei Schwingungen mit Moment angenähert in der *Y*-Richtung.
f. *eine* Schwingung, mit Moment angenähert in der *Z*-Richtung.
vier Schwingungen mit Moment angenähert in der Ebene des Dreiecks.

Es gibt also in jedem Fall *eine* Schwingung mit Moment genau oder angenähert senkrecht zur Ebene des Dreiecks, und *vier* Schwingungen (die bei *a* und *d* in *zwei* Doppelschwingungen entarten) mit Moment genau oder angenähert in der Ebene des Dreiecks. Betrachten wir nun z.B. den Fall *b*. Es gibt *zwei* Schwingungen in der *X*- und *zwei* in der *Y*-Richtung. Wenn man nun bedenkt, dass *b* nur sehr wenig von der Normalform abweicht, so sieht man, dass die Frequenzen dieser Schwingungen mit den beiden Doppelfrequenzen fast übereinstimmen müssen. Andererseits sind aber die Schwingungen in der *X*- und *Y*-Richtung nicht genau von gleicher Frequenz, weil diese Richtungen nicht gleichwertig sind. Man findet also, wenn das anregende Feld parallel zur *Y*-Richtung steht, *zwei* Maxima; wenn es parallel zur *X*-Richtung orientiert ist, ebenfalls *zwei* Maxima, deren Stellen im Spektrum nur sehr wenig von den vorigen abweichen; wenn schliesslich das Feld eine beliebige andere Richtung senkrecht zur *Z*-Achse hat, findet man *zwei Doppelmaxima*; beide bestehen aus *zwei* einander sehr benachbarten Maxima. Dasselbe findet man im Falle *e*, etwas ganz ähnliches kommt bei *c* und *f* zum Vorschein. Hier gibt es aber keine *zwei* ausgezeichnete, zu einander senkrechte Richtungen in der Ebene des Dreiecks. Folglich ist es hier nicht möglich, die Polarisationsrichtung des Feldes so zu wählen, dass *zwei* der Maxima ausfallen, aber jedenfalls findet man auch hier *zwei Doppelmaxima*. Zusammenfassend können wir sagen: wenn das Ionengebilde die Normalform hat, findet man *ein* Reflexionsmaximum für senkrecht zur Ebene des Dreiecks polarisierte Strahlung, und *zwei* Maxima für Strahlung, die in dieser Ebene polarisiert ist. Jede kleine Verzerrung, ausgenommen vom Typus *d*, verursacht eine Spaltung der beiden letzten Maxima in je *zwei*

Komponenten, die einander sehr benachbart sind, während das erstgenannte Maximum einfach bleibt. Bei den Verzerrungen *b* und *c* ist es möglich, durch geeignete Wahl der Polarisationsrichtung der erregenden Strahlung die beiden Komponenten eines solchen Doppelmaximums gesondert zu betrachten. Schliesslich ist bei jeder Verzerrung ein neues, äusserst schwaches Maximum zu erwarten, mit einer Frequenz, die zu den übrigen nicht in einfacher Beziehung steht. Wir wollen nun prüfen, inwiefern diese Resultate durch die Erfahrung bestätigt werden. Die Fig. 20, den mehrfach zitierten Arbeiten von CL. SCHÄFER und M. SCHUBERT entnommen, gibt

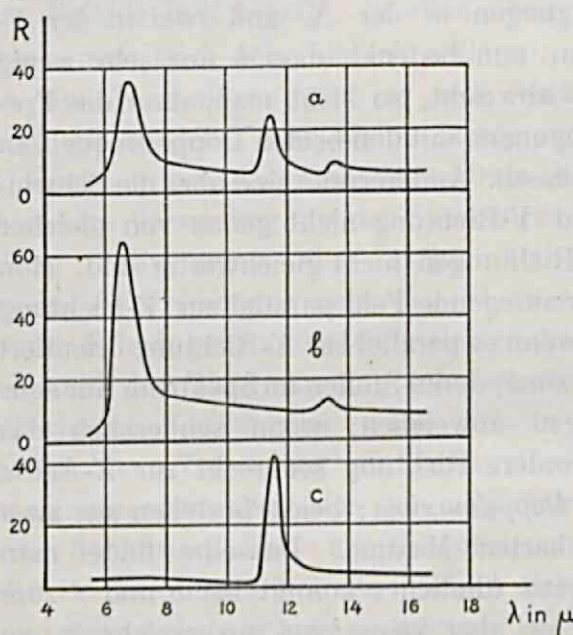


Fig. 20.

für den rhomboedrisch kristallisierenden Eisenspat ($FeCO_3$) das Reflexionsvermögen R als Funktion der Wellenlänge λ . Die Kurve *a* bezieht sich auf natürliche Strahlung, *b* und *c* auf polarisierte Strahlung; für *b* war der elektrische Vektor senkrecht zur optischen Achse, bei *c* parallel zu dieser. Fast alle anderen Karbonate ergeben eine sehr ähnliche Figur: es

kann demnach mit Sicherheit geschlossen werden, dass diese Maxima wirklich den Schwingungen des CO_3 -Ions zuzuschreiben sind. Man findet nun, da nach röntgenometrischen Bestimmungen das O_3 -Dreieck senkrecht zur optischen Achse steht, in vollständiger Übereinstimmung mit der Theorie: ein Reflexionsmaximum, verursacht durch eine Schwingung mit Moment senkrecht zur Ebene des Dreiecks, und zwei Maxima die sich beziehen auf Schwingungen mit Moment in der Ebene dieses Dreiecks. Eine ebenso gute Übereinstimmung findet

man bei den Nitraten, Chloraten, Bromaten und Jodaten. Nur sind die Messungen bei den letzteren noch unvollständig, da die Maxima sich nach der langwelligen Seite des Spektrums verschieben, wenn die Masse der zentralen Atome grösser genommen wird, sodass diese teilweise im „langwelligen“ Gebiet liegen, und zurzeit nicht mit der Spektrometernmethode gefunden werden können. An dem wirklich-Vorhandensein dieser Maxima kann man jedoch kaum zweifeln. Die Figur 21 bezieht sich auf den rhombisch kristallisierenden Cerussit

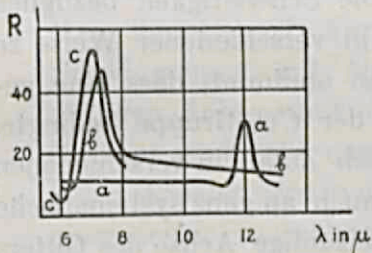


Fig. 21.

($PbCO_3$). Hier kann man eine Deformation vom Typus *b* erwarten, wie auch von M. L. HUGGINS angenommen wird ¹⁾. Die Beobachtungen sind nur für die beiden kurzwelligen Maxima bei etwa 7μ und 12μ durchgeführt worden. Die Kurven *a*, *b* und *c* beziehen sich auf polarisierte Strahlung mit einem elektrischen Vektor in der Richtung der *a*, *b* und *c*-Achse. Man sieht nun sehr deutlich, dass das kurzwellige Maximum gespalten ist, das andere Maximum aber nicht ²⁾, genau in Übereinstimmung mit der Theorie. Die ganze Erscheinung bestätigt also durchaus die Annahme einer Deformation vom Typus *b*. ³⁾ Ähnliche Resultate hat man bei anderen zweiachsigen Karbonaten erhalten. Besonders bemerkenswert ist nun schliesslich die beim Kalkspat gefundene Kurve ⁴⁾ (Fig. 22), welche für natürliche Strahlung gilt. Man findet wiederum

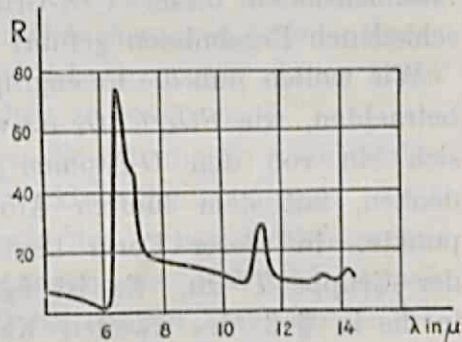


Fig. 22.

¹⁾ M. L. HUGGINS. Phys. Rev. 1922. XIX.

²⁾ Die Kurve *c* hat nämlich bei 12μ kein Maximum.

³⁾ Die Verzerrung *e* wäre auch möglich, jedoch ist diese mit Rücksicht auf die Kristallsymmetrie weniger wahrscheinlich.

⁴⁾ Auch andere ähnliche Kristalle zeigen dasselbe, die Kurve für Kalkspat gibt aber ein besonders deutliches Beispiel.

dieselben Maxima bei etwa 7μ , 12μ und 14μ , aber die bei 7μ und 14μ sind doppelt. Das ist aber genau dasjenige, das von der Theorie für deformierte CO_3 -Gruppen vorhergesagt wurde. Es ist daher sehr naheliegend, auch hier verzernte CO_3 -Gruppen anzunehmen. Nur kann man nicht gut verstehen, wie das bei diesen, rhomboedrisch kristallisierenden Substanzen möglich ist, wo das gleichseitige Dreieck in so schöner Weise sich der Symmetrie des Gitters anpasst. Immerhin bietet die Annahme einer Deformation die einfachste Erklärung für diese Tatsachen. Die Schwierigkeit bezüglich der Kristallsymmetrie ist natürlich in verschiedener Weise zu beseitigen, etwa dadurch, dass man annimmt, dass eine gewisse, durch die innere Struktur der CO_3 -Gruppe bedingte, Deformation sich im Gitter nach dem Zufall in verschiedenen Richtungen ausbildet. Man kann auch an ganz systematische Anordnungen denken, wobei die dreizählige Achse des Gitters wiederhergestellt wird, jedoch fragt es sich, ob auch in diesen Kleinigkeiten der Aufbau eines Kristalles noch ganz regelmässig ist: da muss doch schon die Wärmebewegung störend eingreifen. Bemerken wir schliesslich, dass vielleicht diese Fragen in Zusammenhang stehen mit der Tatsache, dass die nach verschiedenen Methoden angestellten Versuche, die Absolutdimensionen dieser CO_3 -Gruppe zu finden, zu sehr verschiedenen Ergebnissen geführt haben.

Wir wollen nun die Ionengruppen mit vier Sauerstoffatomen betrachten, wie SO_4 , CrO_4 u.s.w. Als Normalform muss man sich ein von den O-Atomen gebildetes reguläres Tetraeder denken, mit dem fünften Atom (S, Cr u.s.w.) im Schwerpunkte. In dieser Form lässt das System die Operationen der Gruppe T^d zu. Es ist $h_3 = 1$, $\delta = 1$. Setzt man das in die in § 3 des zweiten Kapitels gefundenen Ausdrücke ein, so bekommt man:

A_1 : Eine einfache, inaktive Schwingung.

B : Eine inaktive Doppelschwingung.

C_1 : Drei dreifache, aktive Schwingungen.

C_2 : Eine dreifache, inaktive Schwingung.

Nach Abzug der Nullfrequenzen bleiben übrig: Die einfache,

die Doppelschwingung, und *zwei* aktive dreifache Schwingungen. Man muss also zwei Reflexionsmaxima erwarten, für jede Polarisationsrichtung der erregenden Strahlung an gleicher Stelle im Spektrum. Auch hier kann man nun verschiedene Deformationen zulassen. Wichtig sind z.B. die folgenden:

- a. Ein O-Atom ist ein wenig nach aussen verschoben, sodass das Tetraeder die Gestalt einer regulären dreiseitigen Pyramide annimmt. Diese Form ist bei einachsigen Kristallen mit einer dreizähligen Symmetrieachse zu erwarten. Die Symmetriegruppe ist C_3^e mit $h_e = 2$, $k_v^{(0)} = 1$. Man findet, nach Abzug der Nullfrequenzen, *drei* aktive Schwingungen mit Moment in der Richtung der dreizähligen Achse, und *drei* aktive Doppelschwingungen, mit Moment senkrecht dazu.
- b. Das Tetraeder wird in der Z-Richtung (also in der Richtung einer seiner zweizähligen Symmetrieachsen) zusammengedrückt. Die Symmetriegruppe ist S_4^u mit $k_v = 1$, $\delta = 1$. Man findet *zwei* einfache Schwingungen mit Moment in der Z-Richtung, und *zwei* Doppelschwingungen mit Moment senkrecht dazu. Diese Form ist bei tetragonalen Kristallen zu erwarten.
- c. Das Tetraeder wird in der Weise verzerrt, dass es nur noch die Operationen der Vierergruppe zulässt. Man findet, neben drei inaktiven Schwingungen, in jeder Koordinatenrichtung *zwei* aktive Schwingungen. Diese Form ist bei rhombischen Kristallen zu erwarten.

Bei anderen Verzerrungen, wo die Symmetrie noch stärker herabgesetzt wird, findet man 9 aktive Schwingungen. Auch hier gilt nun, dass die Gesamtzahl der aktiven Schwingungen (wenn man dreifache Schwingungen als drei, und Doppelschwingungen als zwei rechnet) bei einigen Verzerrungen dadurch grösser wird, dass die in der Normalform inaktiven Schwingungen der Systeme aktiv gemacht werden. Weil aber die Deformationen sehr gering sind, muss auch das elektrische Moment dieser Schwingungen sehr klein sein, und nur äusserst schwache Reflexionsmaxima verursachen. Lassen wir diese beiseite, so bleiben noch bei den Typen:

- a. und b. zwei Schwingungen mit Moment in der Z-Richtung, und zwei Doppelschwingungen mit einem Moment senkrecht dazu.
- c. zwei Schwingungen mit Moment in der X-Richtung, und dasselbe für die Y- und Z-Richtung.

Bei Beobachtung mit natürlicher Strahlung muss man also finden: für Systeme in der Normalform zwei Maxima; für deformierte Systeme vom Typus *a* oder *b* sind diese beiden doppelt, für Systeme vom Typus *c*, und bei anderen Verzerrungen, dreifach. Bei den Typen *a*, *b* und *c* ist es möglich, die verschiedenen Komponenten eines jeden Maximums durch Beobachtungen mit polarisierter Strahlung zu trennen.

Zum Vergleich mit der Erfahrung möchte man nun zunächst ein reguläres Sulfat wählen, weil man nur hier die Normalform erwarten kann. Leider gibt es fast keine einfache regulär kristallisierende Sulfate, und es liegen, soweit mir bekannt, auch keine Messungen vor, die sich auf einen solchen Fall beziehen. Da müsste man also die Alaune nehmen, aber diese sind zum Vergleich mit der Theorie nicht geeignet, da der Wassergehalt verschiedene andere Reflexionsmaxima in demselben Gebiet verursacht, die den Einblick in die ganze Erscheinung trüben müssen. Wir müssen uns also damit begnügen, nur Kristalle zu betrachten, deren SO_4 -Gruppen etwas von der Normalform abweichen. Die Fig. 23 gibt nun

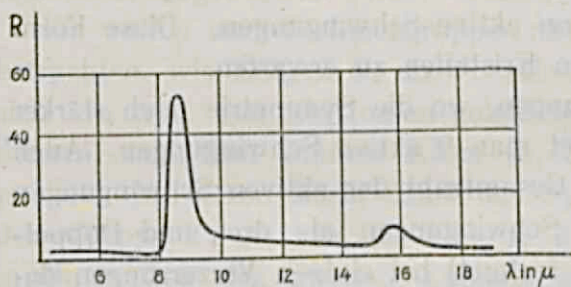


Fig. 23.

das Resultat der Messungen beim hexagonal-kristallisierenden

Lithiumkaliumsulfat, mit natürlicher Strahlung erhalten. Man findet also wirklich die zwei für die Normalform gültigen Reflexionsmaxima.

Nun muss man aber bei hexagonalen Kristallen eine Deformation vom Typus *a* erwarten, und dementsprechend müssen nach der Theorie diese beiden Maxima doppelt sein. Das ist nun in der Tat der Fall, wie die Fig. 24 zeigt, wo

das Ergebnis der Messungen bei polarisierter Strahlung dargestellt ist: die Kurven a beziehen sich auf senkrecht zur

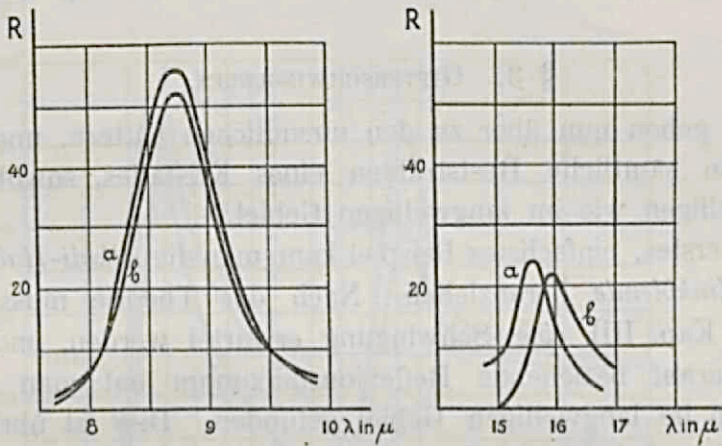


Fig. 24.

optischen Achse-, die Kurven b auf parallel zur optischen Achse polarisierten Strahlung. Beide Maxima sind gespalten: das kurzwellige Maximum aber viel weniger als das langwellige.

Die Figur 25 gibt schliesslich die Analyse für das kurzwellige Maximum beim Coelestin

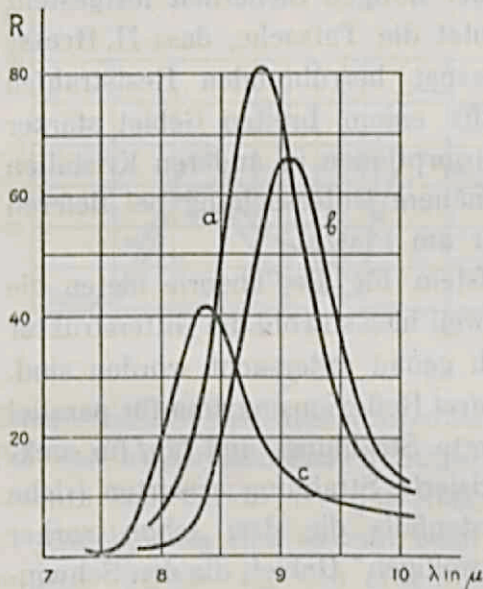


Fig. 25.

Maximum beim Coelestin (rhombisch). Die Kurven a , b und c beziehen sich auf Strahlung, polarisiert parallel zur a , b und c -Achse. Es stellt sich dieses Maximum wirklich als dreifach heraus; die Möglichkeit, durch Versuche mit polarisierter Strahlung die Komponenten einzeln zu erhalten, ist in Übereinstimmung mit der Annahme einer Deformation vom Typus c .

In allen bisher behandelten Fällen ist die Übereinstimmung

mit der Erfahrung sehr gut. Dasselbe kann nicht gesagt werden von den Versuchen mit der SiO_2 -Gruppe, die immer zu viel Reflexionsmaxima ergeben haben. Man kann hier

nur schliessen, dass in Wirklichkeit die Strukturverhältnisse des Quarzes viel komplizierter sind als meistens angenommen wird.

§ 3. GITTERSCHWINGUNGEN.

Wir gehen nun über zu den unendlichen Gittern, und betrachten sämtliche Reststrahlen eines Kristalles, sowohl im kurzwelligen wie im langwelligen Gebiet.

Als erstes, einfachstes Beispiel kann man die *Alkali-Haloiden* und *Zinkblende* heranziehen. Nach der Theorie muss hier (siehe Kap. III) *eine* Schwingung erwartet werden, und das sich darauf beziehende Reflexionsmaximum hat man auch wirklich im langwelligen Gebiet gefunden. Dies ist übrigens schon längst bekannt. Etwas komplizierter ist es beim *Flussspat*: es gibt (siehe Kap. III) hier eine aktive- und eine inaktive dreifache Schwingung. Man kann also nur *ein* Reflexionsmaximum erwarten. In der Literatur findet man oft zwei Maxima erwähnt, doch scheint mir die Existenz dieses zweiten Maximums noch nicht mit der nötigen Sicherheit festgestellt zu sein. Insbesondere bedeutet die Tatsache, dass H. RUBENS immer mit *zwei* vom Flussspat herrührenden Reststrahlen arbeitet, nichts, da diese aus einem breiten Gebiet starker Reflexion durch geeignete Absorptionen in anderen Kristallen abgesondert wurden. Eine nähere Untersuchung bei tieferen Temperaturen wäre hier sehr am Platze.

Einen sehr schönen Prüfstein für die Theorie bieten die Karbonate der *Calcitgruppe*, weil hier sowohl die Gitterstruktur wie die Reststrahlen ziemlich genau untersucht worden sind. Nach der Theorie muss man *drei* Reflexionsmaxima für parallel zur optischen Achse polarisierte Strahlung, und *fünf* für senkrecht zu dieser Achse polarisierte Strahlung erwarten (siehe Kap. III). Dazu gehören jedenfalls die drei schon vorher erwähnten Maxima im „kurzwelligen“ Gebiet, die den Schwingungen des CO_3 -Ions zuzuschreiben sind ¹⁾. Es bleiben also im „langwelligen“ Gebiet noch *zwei* Maxima für ausser-

¹⁾ Die Verdoppelung, die bei zwei dieser Maxima gefunden wurde, muss hier natürlich ausser Betracht gelassen werden.

ordentliche Strahlung, und *drei* für ordentliche Strahlung.

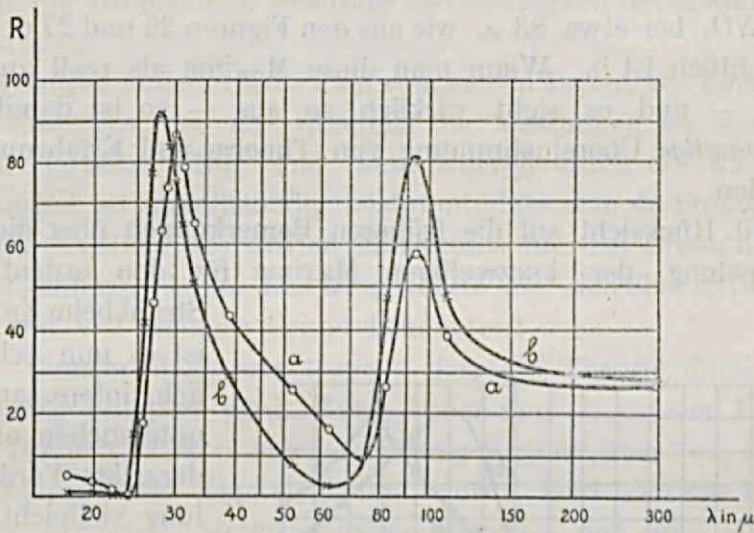


Fig. 26.

Fig. 26 gibt nun die von LIEBISCH und RUBENS¹⁾ beobachteten Maxima beim Kalkspat, Fig. 27 gibt dasselbe für Natronsalpeter; beide

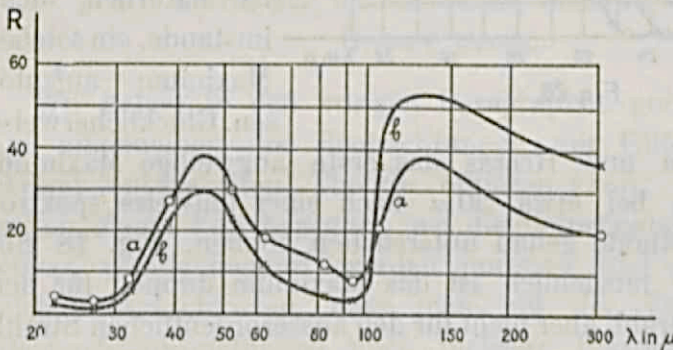


Fig. 27.

geben das Reflexionsvermögen als Funktion des Logarithmus der Wellenlänge. Man erkennt sofort, sowohl für

den ordentlichen wie für den ausserordentlichen Strahl, zwei Maxima.²⁾ Für den ausserordentlichen Strahl stimmt das genau, für den ordentlichen Strahl ist das Eins zu wenig. Bemerkenswert ist jedoch, dass sich sowohl beim Kalkspat wie beim Natronsalpeter gerade für den ordentlichen Strahl eine Andeutung eines dritten Maximums findet, das beim ausserordentlichen

¹⁾ l. c.

²⁾ Dass diese beim NaNO_3 viel mehr nach der langwelligen Seite des Spektrums verschoben sind, wird leicht erklärt durch die verschiedene Valenz der Ionen in diesen beiden Kristallen.

Strahl fehlt, nämlich für Ca CO_3 bei etwa 55μ , und für Na NO_3 bei etwa 83μ , wie aus den Figuren 26 und 27 deutlich ersichtlich ist ¹⁾. Wenn man diese Maxima als reell ansehen darf — und es sieht wirklich so aus — so ist damit eine *vollständige* Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung gefunden.

Mit Rücksicht auf die früheren Bemerkungen über die Verdoppelung der kurzwelligen Maxima für den ordentlichen

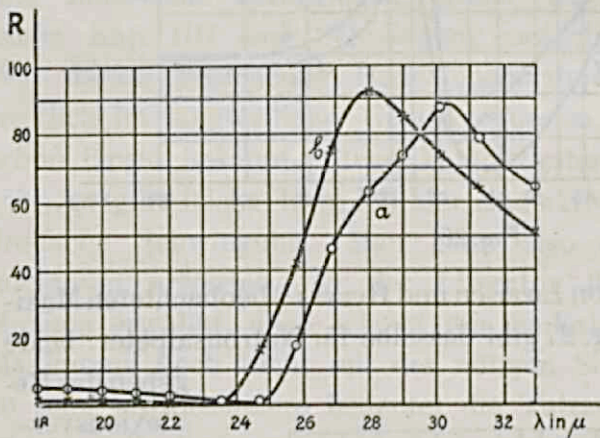


Fig. 28.

Strahl beim Kalkspat ist es nun schliesslich interessant, zu untersuchen ob eine derartige Verdoppelung vielleicht auch bei den langwelligen Maxima auftritt. Die

Reststrahlmethode ist natürlich nicht imstande, ein solches Maximum aufzulösen. Glücklicherweise

haben LIEBISCH und RUBENS das erste langwellige Maximum des Kalkspats bei etwa 30μ nach einer teilweise spektrometrischen Methode genau untersuchen können. Fig. 28 gibt das Resultat: tatsächlich ist das Maximum doppelt für den ordentlichen Strahl, aber nicht für den ausserordentlichen Strahl. Wenn wirklich die auf S. 122 ausgesprochene Vermutung dass die CO_3 -Gruppen nicht genau in der Normalform ausgebildet sind, richtig ist, so muss man tatsächlich eine solche

¹⁾ In der Rubensschen Abhandlung ist die sich auf den Kalkspat beziehende Kurve auch für den ausserordentlichen Strahl so gezeichnet, dass daraus eine Andeutung eines solchen Maximums (bei etwa 45μ) ersichtlich ist. Wenn man jedoch ganz objektiv versucht, eine Kurve durch die aus den Messungen hervorgehenden Punkte zu zeichnen, so findet man davon keine Spur. Man hat wohl unbewusst geglaubt, dass die Kurven für den ordentlichen- und für den ausserordentlichen Strahl einander ähnlich sein müssten, und die sich auf den ausserordentlichen Strahl beziehende Kurve dementsprechend gezeichnet.

Spaltung der langwelligen Maxima erwarten. Umgekehrt bestätigt die beobachtete Spaltung die Richtigkeit der erwähnten Hypothese.

Bei einigen anderen Kristallen vom selben Typus, wie Zinkspat und Eisenspat, ist das Ergebnis der Messungen im wesentlichen dasselbe. Nur sind diese Kurven durch die wenigen Messungen so unvollständig bestimmt, dass man da unmöglich auf die Existenz des dritten Maximums für den ordentlichen Strahl schliessen kann. Das Umgekehrte lässt sich aber natürlich noch mit viel weniger Grund behaupten!

Im Ganzen darf man sagen, dass die Theorie durch die Erfahrung bestätigt wird. Zwar findet man in anderen Fällen (z.B. Dolomit, Zirkon usw.) zu wenig Maxima, aber, wie schon im Anfang dieses Kapitels betont wurde, lässt sich das kaum anders erwarten, wenn es viele Maxima und nur wenige Beobachtungen gibt. Man darf daraus also keineswegs auf eine Unstimmigkeit schliessen.

§ 4. KRITIK AUF DIE ANNAHMEN, DIE DER THEORIE ZU GRUNDE LIEGEN.

Wir haben in den vorigen Paragraphen gezeigt, dass man im allgemeinen die Beobachtungen mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten Theorie erklären kann. Doch sind wir schon einem Fall begegnet, wo die ursprünglichen Annahmen etwas verallgemeinert werden mussten, und es ist durchaus nicht ausgeschlossen, dass man mit der Verfeinerung der Beobachtungsmethoden noch mehrere Beispiele finden wird, die man nur unter allgemeineren Voraussetzungen wird erklären können. Wir wollen daher die verschiedenen Annahmen, die der Theorie zu Grunde liegen, hier noch einmal zusammenstellen, und prüfen, inwiefern eine Verallgemeinerung Erfolg verspricht.

1. Es wurde angenommen, dass die Kristallpartikel punktförmig sind, und dass zwischen diesen nur Zentralkräfte wirken. Wenn man erstens die Partikel als starre Kugeln von endlichem Radius voraussetzt, so wird dadurch nichts Wesentliches geändert. Die Annahme starrer Kugeln spielt in der Physik

eine grosse Rolle, und hat sich in vielen Fällen gut bewährt. Angenähert ist das ohne Zweifel richtig, aber doch lässt sich erwarten, dass diese Voraussetzung nicht genau zutrifft, vor allen Dingen in den Fällen, wo die Partikel einander sehr stark beeinflussen wie z.B. die Atome einer CO_3 -Gruppe. Als zweite Annäherung kann man annehmen, dass die Partikel nicht kugelsymmetrisch sind, aber doch andere Symmetrieeigenschaften aufweisen, und damit hängt zusammen, dass die Kräfte zwischen den Partikeln nicht mehr genau zentral sind. Das ganze Gitter bekommt dadurch die doppelte Anzahl von Freiheitsgraden, und dementsprechend wird auch die Anzahl der Eigenfrequenzen erhöht. Nur sind die neuen Eigenfrequenzen von einer ganz anderen Grössenordnung, da sie mit Drehungen eines einzelnen Partikels um eine Achse durch dessen Schwerpunkt zusammenhängen, die auf Grund des kleinen Trägheitsmomentes sehr schnell erfolgen. Diese fallen daher ganz aus dem betrachteten Gebiet, und dadurch wird also die Anzahl der Maxima nicht vergrössert. Indirekt könnte dies aber doch der Fall sein, wenn durch die nicht zentral wirkende Kräfte eine Änderung der Symmetrie entsteht. So könnte man z.B. die Verdoppelung der Maxima bei der CO_3 -Gruppe des Kalkspats ¹⁾ formell dadurch erklären, dass man die konstituierenden Atome nicht mehr als kugelsymmetrisch voraussetzt, und diesen eine geringere Symmetrie erteilt. Es lässt sich dabei leicht so einrichten, dass die CO_3 -Gruppe nicht die Normalform annehmen kann, und die Abweichung von dieser Form verursacht schliesslich die Verdoppelung der Maxima, wie früher gezeigt wurde. In dieser Richtung scheint also wirklich eine Möglichkeit zur Weiterbildung der Theorie zu liegen, die zur Erklärung der feineren Erscheinungen geeignet sein dürfte. Nur ist für die genauere Verfolgung dieser Gedanken eine weitgehende Kenntnis des Atombaus erforderlich, von dem sich jetzt noch sehr wenig mit Bestimmtheit behaupten lässt.

2. Es wurde der Kristall immer als ein unendliches Gitter

¹⁾ Siehe Seite 121.

betrachtet, während es in Wirklichkeit endlich ist, wenn auch die Dimensionen gegen die der Basis immer sehr gross sind. Theoretisch hat dies den Einfluss, dass gewisse Schwingungen möglich werden, die mit der Beschaffenheit der Kristalloberfläche zusammenhängen. Da die Randschicht aber äusserst dünn ist, ist kaum zu erwarten, dass hieraus Reflexionsmaxima entstehen, die der Wahrnehmung zugänglich sind.

3. Es wurde die Wärmebewegung vernachlässigt. Diese führt zu einer Verbreiterung der Maxima, und zu einer Verschleierung der ganzen Erscheinung. Von wesentlicher Bedeutung ist die Annahme ruhender Atome nicht, und an sich hat die Berücksichtigung der Wärmebewegung keinen Sinn, weil sich dabei doch keine wesentlichen neuen Erscheinungen ergeben. Um eine bessere Übereinstimmung zu erhalten scheint es umgekehrt zweckmässiger, das Experiment den Voraussetzungen der Theorie anzupassen, d.h. bei tieferen Temperaturen zu beobachten. Natürlich bleibt die Frage nach dem Einfluss der Wärmebewegung in Beziehung zu ganz anderen Fragen, wie die nach der bei einer Schwingung auftretenden Dämpfung und nach der Grösse des maximalen Reflexionsvermögens, äusserst wichtig.

4. Es wurde der Kristall als Raumgitter, d.h. als vollkommen regelmässiges Punktgebilde vorausgesetzt. In der letzten Zeit hat es sich immer mehr herausgestellt, dass Störungen im Kristallbau häufig sind. Damit entwickelt sich, wie es P. NIGGLI nennt, eine „Pathologie“ der Kristalle. Über die Art dieser Störungen ist allerdings sehr wenig bekannt. Im allgemeinen darf man sich diese wohl als sehr gering vorstellen, sodass auch der Einfluss auf die Reststrahlen zu vernachlässigen ist. Theoretisch ist als Folge einer solcher Störung eine Zunahme der Anzahl Maxima zu erwarten; ob diese praktisch wahrnehmbar sind, hängt schliesslich von der Art der Störung ab. Im allgemeinen dürfte das jetzt nicht der Fall sein.

5. Bei der Ableitung der Schwingungsformeln wurde immer nur bis zur ersten Ordnung in den Verrückungen der Partikel aus ihren Gleichgewichtslagen entwickelt: nur dadurch war es möglich, überhaupt nur eine endliche Anzahl von Frequenzen

zu erhalten. Man kann nun fragen, was sich ergibt, wenn man auch höhere Glieder der Entwicklung berücksichtigt. Das führt bekanntlich dahin, dass man neben den gewöhnlichen Eigenschwingungen auch die höheren harmonischen Schwingungen findet. Da die Schwingungszahlen in einem einfachen Verhältnis stehen, kann man meistens leicht entscheiden, ob ein solcher Fall vorliegt oder nicht. Vor kurzem sind von CL. SCHÄFER tatsächlich Andeutungen dieser Oberschwingungen gefunden worden, zwar nicht mit Reflexionsmessungen, sondern mit Absorptionsmessungen. Diese Effekte sind natürlich auch sehr schwach.

6. Dem Ansätze 43 liegt die Annahme zu Grunde, dass das anregende Feld ein homogenes, elektrisches Feld ist. In Wirklichkeit kommt erstens das magnetische Wechselfeld hinzu, aber dies hat, wie schon früher bemerkt wurde, praktisch keinen Einfluss. Zweitens ist aber das Feld nicht homogen, da die Wellenlänge nicht unendlich gross ist. Damit hängt zusammen, dass man theoretisch erwarten könnte, dass einige inaktive Schwingungen am Ende doch angeregt werden. Wenn man jedoch bedenkt, dass die Wellenlänge im Kristall etwa 10^3 bis 10^5 mal so gross ist als die Entfernungen benachbarter Atome, so erkennt man, dass diese Bemerkung kaum praktische Bedeutung hat.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wird eine Methode beschrieben, um für jeden der Gittertypen, die durch die 230 räumlichen Gruppen von Deckoperationen definiert sind, die Schwingungsformen der Eigenschwingungen zu finden, und die Richtung des dabei auftretenden elektrischen Moments zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wird dieselbe Aufgabe zunächst gelöst für endliche Punktsysteme, die als Deckoperationen die Operationen einer Punktgruppe zulassen, die mit einer der Raumgruppen isomorph ist. (Kap. I und II).

Nachher wird gezeigt, wie man das Problem der Gitterschwingungen auf das Problem der Schwingungen endlicher Punktsysteme zurückführen kann. Für einige, in der Natur häufig vorkommende Gitter wird das Resultat ausführlich angegeben (Kap. III).

Die Tatsache, dass die experimentell gefundenen Reststrahlen bei Reflexionsmessungen ultraroter Strahlung an Kristalloberflächen mit den „aktiven“ Eigenschwingungen eines Kristalles zusammenhängen, ermöglicht eine Prüfung der Theorie durch Vergleich mit der Erfahrung. In den Fällen, wo die Reflexionsmaxima alle im kurzwelligen Gebiet liegen, ist die Übereinstimmung sehr gut. Im langwelligen Gebiet sind die Messungen meistens sehr unvollständig, wodurch sichere Schlüsse oft unmöglich sind. Auch hier scheint die Theorie die Erscheinungen jedoch richtig wiederzugeben.

STELLINGEN.

I.

Elk puntsysteem kan „symmetrische” trillingen uitvoeren.

II.

Indien mocht blijken, dat fluoriet in het ultrarood twee reflexiemaxima levert, is het geenszins zeker, dat de in de theorie gevonden inactieve eigentrilling bij de verklaring van dit verschijnsel een rol speelt.

M. BORN. Encykl. d. Math. Wiss. V, 2, 5 blz. 627.

III.

Het feit, dat de verschillende Heliumatoommodellen een onjuiste waarde voor de ionisatiespanning hebben gegeven, bewijst nog niet, dat het noodig is, de wetten der mechanica te wijzigen.

H. A. KRAMERS. Ztschr. f. Physik 13, 5, 1923.

IV.

Bij het oplossen van sommige vraagstukken uit de waarschijnlijkheidsrekening wordt met voordeel van de foutenwet van VAN LOON gebruik gemaakt.

J. U. VAN LOON. Mitteilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens 1914, 3, 4 en 7.

V.

Een verschijnsel heeft zich bij μ proeven m maal voorgedaan, en $n = \mu - m$ maal niet. Gevraagd de kans, dat het zich bij de volgende proef voordoet.

Er wordt meestal te weinig aandacht gevestigd op het feit, dat dit een geheel onbepaald vraagstuk is.

VI.

In SCHWARZSCHILD's onderzoek betreffende de lichtverdeeling over de zonneschijf, trekt hij het besluit, dat deze in hoofdzaak door verstrooiing beheerscht wordt; dit volgt niet noodzakelijk uit zijn verhandeling.

Berl. Ber. 1914.

VII.

Het is niet wenschelijk, bij het opbouwen van structuurformules van organische stoffen te veel aan de vierwaardigheid van koolstof vast te houden.

VIII.

De oplossing van het door BAUDET behandelde sluitingsprobleem op de hyperboloïde kan door een eenvoudige meetkundige redeneering gevonden worden.

Handelingen van het XVI^{de} Ned. Nat. en Gen. congres, 1917.

IX.

Het verdient aanbeveling, bij het onderwijs in de wiskunde aan de Nederlandsche Universiteiten, aan de getallentheorie meer aandacht te schenken dan tot dusver gebruikelijk was.

X.

Het is wenschelijk, het gebruik van de rekenliniaal in het leerplan voor H. B. S. en Gymnasium op te nemen.

