

# ÜBER SCHWEBUNGSEFFEKTE IN ÜBERLAGERTEN NORMALSCHWINGUNGEN

L. SCHÄFER\*

Department of Chemistry, University of Arkansas, Fayetteville, Ark., USA 72701

(Received in Germany 2 January 1974; Received in the UK for publication 15 March 1974)

**Zusammenfassung**—Die Überlagerung von Normalschwingungen auf die Gleichgewichtskonfiguration eines Moleküls ruft während des molekularen Schwingungsprozesses typische Schwebungen hervor, d.h. zeitweilige starke Verzerrungen von internen Koordinaten, die grösser sind als die mittleren Schwingungsabweichungen von der Gleichgewichtslage. Wie an einigen Beispielen gezeigt, können diese Phänomene mit Hilfe von klassischen Verfahren leicht analysiert werden. Die Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass die während des molekularen Schwingungsprozesses durch Schwebungen verursachten Verzerrungen für komplexe Moleküle grösser sein können als für freie Moleküle, da eine grössere Zahl von  $3N-6$  Normalschwingungen addiert wird. Dies ermöglicht, in der klassischen Beschreibung, bei Komplexbildung die Aktivierung eines Moleküls durch mechanische Prozesse. Der Effekt, der für katalytische Reaktionen von Interesse ist, kann wahrscheinlich besonders zur Wirksamkeit von Katalysatoren mit hohem Molekulargewicht beitragen.

**Abstract**—The superposition of the  $3N-6$  normal modes of vibration of a molecule to its equilibrium conformation produces interesting vibrational beating phenomena, i.e. transitory excessive deformations of internal coordinates beyond their mean vibrational distortions. For a few examples these phenomena are analysed using classical procedures. The investigations suggest that the molecular distortions caused by these phenomena can be larger in complex than in free molecules, since a larger number of  $3N-6$  normal modes is superimposed to the molecular framework in a complexed molecule. This indicates the possibility that, in the classical model, a molecule can be activated by kinematic effects when it becomes part of a complex. The phenomenon is of interest for catalytic processes and can be expected to be of importance especially for the efficiency of catalysts which have a high molecular weight.

## EINFÜHRUNG

Steht ein Raumpunkt unter dem Einfluss von mehreren Wellen verschiedener Frequenzen, so entsteht dort durch Wellenüberlagerung eine kombinierte Schwingung (Schwebung). Eine solche Schwingung ist, verglichen mit normalen harmonischen Schwingungen, dadurch besonders gekennzeichnet, dass ihre Amplitude eine Funktion der Zeit ist und Werte annehmen kann, die die Amplituden ihrer einzelnen Komponenten übertreffen.

Die Atome eines Moleküls sind Raumpunkte, an denen sich die  $3N-6$  Normalschwingungen des Moleküls überlagern. Folglich muss man erwarten, dass während der allgemeinen Atombewegungen des totalen molekularen Schwingungsprozesses Schwebungen auftreten, d.h. also Schwingungsbewegungen, deren Amplituden zeitweilig grösser sein können als die Amplituden der einzelnen sich überlagernden Normalschwingungen. Dies bedeutet, dass während des totalen molekularen Schwingungsprozesses verschiedene interne Koordinaten des Moleküls (Bindungs-abstände oder -winkel) mehr verzerrt werden, als dies während

einer einzelnen Normalschwingung geschehen kann.

Solche molekularen Schwebungen spielen in der Slater'schen Theorie der monomolekularen Reaktionen eine Rolle.<sup>1</sup> Es ist zu erwarten, dass sie ganz allgemein für alle molekularen Prozesse von Bedeutung sind, in denen Atomverschiebungen auftreten; z.B. bei intramolekularen Umlagerungen; oder allgemein bei der Annäherung von Übergangszuständen in chemischen Reaktionen.

Wie kinematische Kopplungen, die wir vor kurzem bei einer Reihe von Molekülen untersucht,<sup>2-6</sup> scheinen auch Schwebungen, die im allgemeinen an sich gut bekannt sind, wegen der komplizierten Rechnungen bisher nur für wenige einfache Moleküle genauer untersucht worden zu sein.<sup>7</sup> Mit modernen Grossrechnern sind solche Untersuchungen jedoch leicht auszuführen, und wir wollen dies im folgenden für freies Äthylen,  $C_2H_4$ , für komplexes Äthylen (in  $C_2H_4-Tl^{3+}-H_2O$ ) und für Cyclohexan,  $C_6H_{12}$  (Sesselform), demonstrieren. Letzteres diene als einführendes und erläuterndes Beispiel für das verwendete Verfahren. Bei den erstgenannten Beispielen erlaubt die Analyse der

Schwebungsphänomene einige fundamentale und anscheinend allgemein gültige Schlussfolgerungen, die katalytische Prozesse betreffen.

#### NUMERISCHE VERFAHREN

Die im folgenden beschriebenen Rechnungen sind angenähert. Die klassischen Verfahren für harmonische Oszillatoren wurden benutzt, und die Resultate gelten mit den für diese Näherungen üblichen<sup>8</sup> Einschränkungen.

In allen Rechnungen wurde angenommen, dass jedes Atom,  $i$ , in jeder Normalschwingung,  $Q_k$ , mit einfacher harmonischer Bewegung um seine Gleichgewichtslage schwingt. Die Schwingungsfrequenz von  $Q_k$  ist, wie üblich,<sup>8</sup>  $\lambda_k = 4\pi^2c^2\omega_k^2$ ; die Schwingungsrichtung des  $i$ -ten Atoms in  $Q_k$  ist durch Vektoren  $d_{ik}$  bestimmt, die aus der Schwingungsanalyse als Eigenvektoren<sup>9</sup> erhalten werden. Jeder Vektor  $d_{ik}$  beschreibt die Verschiebung des  $i$ -ten Atoms in der  $k$ -ten Normalschwingung  $Q_k$ . Die allgemeinste Bewegung des  $i$ -ten Atoms im totalen Schwingungsprozess ergibt sich durch Überlagerung aller Schwingungen als (*loc. cit.* 8):

$$q_i = \sum_k c_k d_{ik} \cos(\sqrt{\lambda_k}t) \dots k = 1, 2 \dots 3N-6.$$

Die  $c_k$  sind Normierungskonstanten, die in unseren Rechnungen so gewählt wurden, dass während jeder Normalschwingung eine Molekülverzerrung auftrat, deren Spannungsenergie nicht grösser war als  $1/2 h\nu_k$ , die Energie von  $Q_k$  im Grundzustand.

Die  $q_i$  definieren somit für jedes Atom  $i$  den totalen Verschiebungsvektor, der durch Summierung der entsprechenden einzelnen Verschiebungsvektoren aller Normalschwingungen zu verschiedenen Zeiten,  $t$ , des Schwingungsprozesses erhalten wird. Die durch diese Vektoren,  $q_i$ , für alle Atome bestimmten oszillierenden Verschiebungen führen während des molekularen Schwingungsprozesses zu zeitabhängigen Verzerrungen eines Moleküls von der Gleichgewichtslage. Für die oben genannten Moleküle haben wir diese Verzerrungen auf die folgende Weise berechnet.

Alle Schwingungsanalysen (zur Berechnung der  $d_{ik}$  und  $\lambda_k$ ) wurden mit Hilfe des Rechenprogramms von Gwinn<sup>9</sup> ausgeführt. Die während des Schwingungsprozesses auftretenden Spannungen wurden (zur Berechnung der  $c_k$ ) mit unserem Konformationsenergieprogramm<sup>10</sup> berechnet. Letzteres ergab auch die geometrischen Verzerrungen der internen Koordinaten, die durch Übertragung der  $q_i$  auf die Gleichgewichtskoordinaten entstehen. Das für Cyclohexan benutzte Kraftfeld ist von Lifson und Warshel.<sup>11</sup> Da ein Kraftfeld für  $C_2H_4-Tl^{1+}-H_2O$  nicht bekannt ist, wurde in diesem Fall wie bei unserer Kopplungsuntersuchung dieses Systems<sup>7</sup> verfahren. Unsicherheiten in den Kraftkonstanten sind für die weiter unten formulierten Schlussfolgerungen nicht von Bedeutung, weil für

freies und komplexes Äthylen dasselbe Kraftfeld benutzt wurde.

#### ERÖRTERUNG DER ERGEBNISSE

Die Resultate der beschriebenen Rechnungen sind in Tabelle 1 für Cyclohexan und in Fig 1 und Tabelle 2 für freies und komplexes Äthylen wiedergegeben.

Aus der Tabelle sind folgende Zusammenhänge klar ersichtlich. Die während der Molekülschwingungen variierenden intramolekularen Abstände in  $C_6H_{12}$  zeigen typische Schwebungseffekte. Die Kohlenstoffatome schwingen so, dass z.B. der C-C Bindungsabstand für mehrere Schwingungsperioden innerhalb des vom Gleichgewichtsabstand und der mittleren Schwing-

Tabelle 1. Die Werte einiger intramolekularer Abstände von  $C_6H_{12}$  während verschiedener Zeiten,  $t$  (Intervalle in  $5 \cdot 10^{-15}$  sec), des molekularen Schwingungsvorgangs. Die Spalten  $C_1-C_2$ ,  $C_1-C_3$ ,  $C_1-C_4$  geben die entsprechenden intramolekularen Abstände, die, wie im Text beschrieben, durch Überlagerung aller Normalschwingungen auf die Gleichgewichtskonfiguration von  $C_6H_{12}$  berechnet wurden. Spalte E gibt die entsprechende Spannungsenergie (kcal/mol) für das ganze Molekül; die Spalten  $E_{12}$  und  $E_{16}$  sind die Spannungsenergien für die Bindungen  $C_1-C_2$  und  $C_1-C_6$ .

t	$C_1-C_2$	$C_1-C_3$	$C_1-C_4$	$E_{12}$	$E_{16}$	E
1	1.556	2.661	3.065	1.13	2.71	55
2	1.541	2.578	3.019	0.82	0.08	43
3	1.512	2.450	2.917	0.36	0.40	39
4	1.498	2.390	2.859	0.21	0.07	24
5	1.485	2.406	2.861	0.10	0.73	44
6	1.473	2.458	2.880	0.04	2.77	43
7	1.530	2.568	2.949	0.62	3.28	72
8	1.588	2.592	2.931	1.95	1.38	81
9	1.650	2.606	2.939	4.22	0.31	58
10	1.601	2.506	2.881	2.36	0.01	45
11	1.496	2.419	2.870	0.19	0.02	35
12	1.404	2.366	2.868	0.28	0.34	27
13	1.402	2.400	2.887	0.31	1.27	43
14	1.513	2.538	2.967	0.38	2.34	62
15	1.605	2.621	3.006	2.49	1.51	56
16	1.660	2.680	3.088	4.66	0.51	76
17	1.604	2.599	3.071	2.46	0.01	56
18	1.530	2.527	3.063	0.62	0.09	40
19	1.452	2.438	2.999	0.00	0.75	44
20	1.415	2.394	2.931	0.18	1.56	22
21	1.457	2.413	2.886	0.00	1.31	45
22	1.530	2.456	2.836	0.62	0.31	55
23	1.636	2.577	2.886	3.64	0.10	69
24	1.645	2.608	2.906	4.00	0.24	70
25	1.585	2.602	2.969	1.88	1.33	60
26	1.470	2.493	2.941	0.03	2.29	45
27	1.418	2.434	2.900	0.15	1.56	39
28	1.468	2.453	2.860	0.02	0.28	33
29	1.542	2.501	2.840	0.83	0.01	47
30	1.604	2.564	2.908	2.47	0.02	58
31	1.574	2.540	2.952	1.59	0.63	63
32	1.546	2.569	3.059	0.91	2.49	72
33	1.508	2.568	3.085	0.31	2.77	54

Tabelle 1—Fortsetzung

t	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	E <sub>12</sub>	E <sub>16</sub>	E
34	1-505	2-588	3-098	0-28	1-23	41
35	1-513	2-541	3-039	0-37	0-12	38
36	1-513	2-481	2-948	0-37	0-01	35
37	1-542	2-492	2-903	0-84	0-02	54
38	1-542	2-518	2-861	0-84	0-45	54
39	1-551	2-581	2-907	1-03	1-77	68
40	1-518	2-535	2-903	0-45	2-23	57
41	1-514	2-504	2-936	0-39	1-76	49
42	1-531	2-470	2-919	0-64	0-77	51
43	1-547	2-486	2-903	0-94	0-11	35
44	1-555	2-496	2-891	1-12	0-04	46
45	1-514	2-454	2-861	0-39	0-18	44
46	1-510	2-461	2-902	0-33	0-96	60
47	1-510	2-469	2-914	0-33	1-45	63
48	1-542	2-545	2-993	0-84	1-19	55
49	1-545	2-543	3-025	0-89	0-51	57
50	1-525	2-529	3-071	0-55	0-30	46
51	1-527	2-515	3-081	0-58	0-56	51
52	1-532	2-535	3-035	0-65	0-86	40
53	1-556	2-588	2-979	1-13	0-88	52
54	1-525	2-557	2-873	0-55	0-26	51
55	1-510	2-526	2-863	0-34	0-08	64
56	1-502	2-454	2-862	0-24	0-29	57
57	1-530	2-458	2-930	0-63	1-28	43
58	1-563	2-467	2-951	1-28	2-40	57
59	1-549	2-487	2-933	0-98	1-72	36
60	1-535	2-521	2-906	0-71	0-52	43

ungsamplitude bestimmten mittleren Abstandsreiches liegt. Der Gleichgewichtsabstand ist 1-53 Å;<sup>11</sup> die mittlere Schwingungsamplitude (mit diesem Kraftfeld berechnet) ist 0-054 Å; der mittlere Schwingungsbereich ist somit 1-476–1-584 Å; an gewissen Zeitpunkten aber (Tabelle 1) führen die Schwebungen zu starken Verzerrungen, die weit über die mittlere Bindungsdehnung hinausgehen. Bei t = 9 unserer Rechnung z.B. (Tabelle 1) ist der Abstand zwischen den beiden C-Atomen 1-65 Å; und 1-66 Å bei t = 16.

Ähnliche Abstandsänderungen sind auch für die C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>- und die C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Abstände von Cyclohexan in Tabelle 1 zu erkennen. Der Gleichgewichtsabstand für C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> z.B. ist 2-52 Å; die mittlere Schwingungsamplitude ist 0-072 Å; das ergibt den mittleren Abstandsreich zu 2-448–2-592 Å; die in Tabelle 1 gefundenen Werte aber liegen zwischen 2-37 und 2-68 Å. Die Extremwerte werden wiederum nur zu bestimmten Zeiten erreicht.

Im Gegensatz zu quantenmechanischen Rechnungen, durch die für jedes schwingende System die Zustandsfunktion und die entsprechende totale Energie erhalten werden, erlaubt die hier angewendete klassische Methode auch die Abschätzung der potentiellen Energie, die als Spannungsenergie während des molekularen Schwingungsprozesses für die Verzerrung des Moleküls von der Gleichgewichtskonfiguration benötigt wird. Diese Energie ist für verschiedene Phasen des Schwingungsvor-

Tabelle 2. Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Spalte a) und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Tl<sup>3+</sup>-H<sub>2</sub>O (Spalte b; alle Werte in Å) zu verschiedenen Zeiten, t (Intervalle in 2\*10<sup>-13</sup> sec), des molekularen Schwingungsprozesses

t	a	b	t	a	b	t	a	b
1	1-356	1-380	2	1-322	1-343	3	1-293	1-315
4	1-288	1-312	5	1-303	1-327	6	1-323	1-344
7	1-343	1-355	8	1-363	1-364	9	1-385	1-372
10	1-395	1-371	11	1-377	1-350	12	1-330	1-310
13	1-277	1-273	14	1-247	1-264	15	1-255	1-291
16	1-290	1-337	17	1-330	1-379	18	1-359	1-402
19	1-378	1-406	20	1-388	1-398	21	1-386	1-381
22	1-364	1-356	23	1-323	1-323	24	1-285	1-297
25	1-273	1-295	26	1-295	1-320	27	1-331	1-354
28	1-356	1-372	29	1-358	1-362	30	1-344	1-340
31	1-328	1-325	32	1-317	1-326	33	1-308	1-334
34	1-300	1-340	35	1-301	1-343	36	1-325	1-351
37	1-365	1-363	38	1-399	1-365	39	1-401	1-343
40	1-368	1-308	41	1-319	1-285	42	1-280	1-294
43	1-265	1-330	44	1-268	1-370	45	1-283	1-396
46	1-307	1-403	47	1-343	1-398	48	1-384	1-386
49	1-409	1-363	50	1-399	1-327	51	1-358	1-291
52	1-310	1-276	53	1-283	1-293	54	1-285	1-331
55	1-303	1-366	56	1-321	1-378	57	1-334	1-365
58	1-344	1-345	59	1-354	1-332	60	1-353	1-330
61	1-335	1-330	62	1-305	1-328	63	1-285	1-331
64	1-295	1-347	65	1-332	1-368	66	1-372	1-373
67	1-391	1-352	68	1-383	1-317	69	1-359	1-297
70	1-331	1-309	71	1-304	1-345	72	1-278	1-378
73	1-258	1-392	74	1-261	1-388	75	1-296	1-378
76	1-352	1-363	77	1-399	1-337	78	1-411	1-300
79	1-389	1-269	80	1-351	1-269			

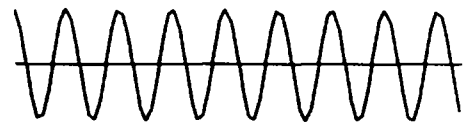
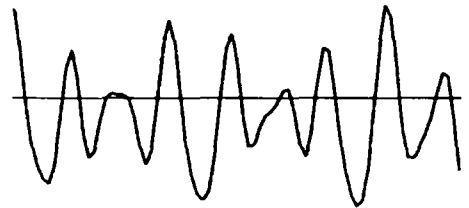


Fig 1. Die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Tl<sup>3+</sup>-H<sub>2</sub>O während des totalen molekularen Schwingungsprozesses (obere Kurve) und während einer einzelnen C=C Valenzschwingung (untere Kurve). Die Nulllinie in beiden Kurven entspricht dem Gleichgewichtsabstand von 1-33 Å.

gangs mit unserem Konformationsenergieprogramm<sup>10</sup> berechnet worden und in Tabelle 1 wiedergegeben. In Spalte E ist die totale Spannungsenergie für das ganze Molekül während der verschiedenen Schwingungsphasen wiedergegeben; in den Spalten  $E_{12}$  und  $E_{16}$  sind die entsprechenden Spannungsenergien wiedergegeben, die für die Deformation der Kohlenstoffbindungen zwischen  $C_1$  und  $C_2$  und zwischen  $C_1$  und  $C_6$  errechnet werden (alle Werte in kcal/mol). Während die totalen Energiewerte stark schwanken (Spalte E) zeigen die Bindungsenergien (Spalten  $E_{12}$  und  $E_{16}$ ) typische Schwebungsmerkmale: während mehrerer Schwingungsperioden sind sie kleiner oder nicht viel grösser als die Grundzustandsenergie einer typischen C-C Valenzschwingung (ca 1.4 kcal/mol für  $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Manche Oszillationen jedoch führen zu Werten, die über 4 kcal/mol liegen. Diese Rechnungen zeigen, dass es auch bei Systemen mittlerer Grösse nicht schwierig ist, zur Abschätzung von Übergangszuständen die verzerrten Konfigurationen eines Moleküls zu berechnen, die geometrisch und energetisch durch den totalen Schwingungsprozess verwirklicht werden können.

Die oben für Cyclohexan beschriebenen Phänomene werden auch für  $C_2H_4$  und  $C_2H_4Ti^{3+}-H_2O$  durch unsere Rechnungen erhalten. In diesem Fall erlaubt der Vergleich von freiem und komplexem Äthylen aber einige zusätzliche interessante Schlussfolgerungen.

In Tabelle 2 sind die C=C Bindungsdeformationen wiedergegeben, die für verschiedene Zeitpunkte des Schwingungsprozesses für freies und komplexes Äthylen berechnet werden. Fig 1 ist die graphische Darstellung der C=C Deformationen, die in  $C_2H_4Ti^{3+}-H_2O$  durch nur eine C=C Valenzschwingung (untere Kurve) und durch Überlagerung aller Molekularschwingungen (obere Kurve) hervorgerufen werden.

Wie aus der Figur und der Tabelle ersichtlich ist, zeigt der C=C Bindungsabstand in freiem und komplexem Äthylen, wie in  $C_6H_{12}$ , während des totalen Schwingungsprozesses typische Schwebungseffekte, die während einer einzelnen Valenzschwingung nicht beobachtet werden. Die Bindungsdehnung kann wieder Ausmasse annehmen, die eine Spannungsenergie erfordern, die grösser ist als die Grundzustandsenergie einer typischen C=C Valenzschwingung. Diese Energie beträgt ca. 2.3 kcal/mol für  $\omega = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ; während die maximale Deformation der C=C Bindung, die aus unseren Rechnungen hervorgeht, ungefähr 10 kcal/mol erfordert. (Dabei wurde der Gleichgewichtsabstand als 1.33 Å angenommen; dieser Wert ist auch in allen Kurven der Fig 1 als Nulllinie eingezeichnet.) Aufschlussreich ist in diesem Zusammenhang auch der Unterschied in den Wellenformen einer einzelnen Normalschwingung (Fig 1, untere Kurve) und der überlagerten Normalschwingungen (Fig 1, obere Kurve).

Die hier in allen Tabellen und in der Figur wiedergegebenen Werte sind die Resultate von nur einigen Phasenkombinationen aus einer unendlichen Anzahl von anderen ebenfalls möglichen. Eine Kombination, die im Zusammenhang mit freiem und komplexem Äthylen von besonderem Interesse ist, ist die Kombination der Verschiebungsvektoren, die die maximale Dehnung der C=C Bindung verursacht. Diese Verzerrung ist, wie in Slater's Theorie,<sup>1</sup> während einer chemischen Reaktion für ein Molekül von Interesse, wenn sie über einen gewissen kritischen Abstand hinausführt und auf diese Weise die Reaktion einleitet. Auf Grund unserer Rechnungen erhalten wir für diese maximal mögliche Dehnung der C=C Bindung einen Wert von 1.45 Å für die benutzte Konfiguration des Komplexes; und einen Wert von 1.42 Å für das freie Molekül. Die maximal mögliche Deformation dieser internen Koordinate ist also im Komplex grösser als im freien Molekül.

Die hier beschriebenen Rechnungen sind, wie oben angeführt, nur angenähert. Sie scheinen jedoch anzudeuten, dass in einem komplexen Molekül prinzipiell grössere Schwebungseffekte gefunden werden können, da eine grössere Zahl von 3N-6 Normalschwingungen überlagert wird. Die Symmetrie des Komplexes und die davon abhängende Orientierung der Verschiebungsvektoren ist in diesem Zusammenhang natürlich auch von Bedeutung.

Wie allgemein angenommen,<sup>12</sup> ist  $C_2H_4Ti^{3+}-H_2O$  ein Komplex, der während der Oxidierung von  $C_2H_4$  mit  $Ti^{3+}$  als Katalysator gebildet wird. Dies legt den Gedanken nahe, dass vielleicht im allgemeinen die Bildung eines Komplexes während eines katalytischen Prozesses unter anderem auch deshalb reaktionsfördernd ist, weil die grössere Zahl der Normalschwingungen des Komplexes (verglichen mit dem freien Molekül) grössere Schwebungseffekte erlaubt. Wenn auch quantitative Schlussfolgerungen erst nach einer genaueren statistischen Untersuchung gezogen werden können, so scheint dieses klassische Modell qualitativ doch im Prinzip die Möglichkeit anzudeuten, dass ein Molekül durch Komplexbildung und durch Überlagerung von Normalschwingungen mechanisch aktiviert werden kann. Wichtig ist dabei, dass schon die Überlagerung von Normalschwingungen im Grundzustand zu starken Deformationen von internen Koordinaten führen kann; so dass also Anregung höherer Zustände zur Aktivierung nicht unbedingt erforderlich erscheint. Dies könnte unter anderem für Katalysatoren mit hohem Molekulargewicht, z.B. für Enzym-Substrat-Komplexe, von Bedeutung sein. Dabei ist die grosse Zahl der Normalschwingungen des Enzyms, die überlagert werden können von Wichtigkeit, wie auch die Symmetrie des Gesamtkomplexes. Letzteres könnte die Spezifität der Enzyme bestimmen.

Es ist daher denkbar, dass die Bindung eines Substrats an einen Katalysator zu einem Komplex führt, der zumindest eine Konformation mit einem dissoziativen Grundzustand hat; wobei die Dissoziation nur einen Teil des Substrats betreffen kann.

Resultate von weiteren Modellrechnungen bezüglich dieser Frage, besonders bezüglich des Einflusses der Molekülsymmetrie auf diesen Effekt werden an anderer Stelle mitgeteilt.\*

*Dank*—Der Autor ist zu Dank verpflichtet: der Dreyfus Foundation (New York) für finanzielle Unterstützung; dem Computing Center der University of Arkansas für die Ausführung der Rechnungen.

---

\*Weiterführende Arbeiten, die den Einfluss der Molekülsymmetrie auf die Überlagerung von Molekülschwingungen untersuchen, wurden inzwischen zur Veröffentlichung angenommen (L. Schäfer, *J. Mol. Struc.* im Druck).

## LITERATURZITATE

- <sup>1</sup>N. B. Slater, *Theory of Unimolecular Reactions*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1959)
- <sup>2</sup>L. Schäfer, J. D. Ewbank, S. J. Cyvin und J. Brunvoll, *J. Mol. Struc.* **14**, 185 (1972)
- <sup>3</sup>L. Schäfer, S. J. Cyvin und J. Brunvoll, *Chem. Phys. Letters* **15**, 505 (1972)
- <sup>4</sup>L. Schäfer, S. J. Cyvin und J. Brunvoll, *Tetrahedron* **27**, 6177 (1971)
- <sup>5</sup>S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, J. Brunvoll und L. Schäfer, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3420 (1970)
- <sup>6</sup>J. Brunvoll, S. J. Cyvin und L. Schäfer, *ibid.* **24**, 3427 (1970)
- <sup>7</sup>K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill Book Co., New York (1965)
- <sup>8</sup>E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, London (1955)
- <sup>9</sup>W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **55**, 477 (1971)
- <sup>10</sup>W. K. Schubert, J. F. Southern und L. Schäfer, *J. Mol. Struc.* **16**, 403 (1973)
- <sup>11</sup>S. Lifson und A. Warshel, *J. Chem. Phys.* **49**, 5116 (1968)
- <sup>12</sup>F. Basolo und R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, London (1968)