

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
Zusammenfassung	V
1. Allgemeine Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Born-Oppenheimer-Näherung	5
2.2. Quantenchemische Theorien	8
2.2.1. Hartree-Fock-Theorie (HF)	8
2.2.2. Störungsrechnung 2. Ordnung nach Møller und Plesset (MP2) .	11
2.2.3. Dichtefunktionaltheorie (DFT)	14
2.2.4. <i>Coupled-Cluster</i> -Theorie (CC)	16
2.2.5. <i>Composite</i> -Verfahren	19
2.3. Statistische Reaktionstheorie	22
2.3.1. Temperatur- und druckabhängige Parametrisierung von Geschwin- digkeitskonstanten	23
2.3.2. Kanonische Theorie des Übergangszustandes (TST)	26
2.3.3. Spezifische Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen	28
2.3.3.1. RRKM-Theorie für Reaktionen mit einem starren Über- gangszustand	29
2.3.3.2. Statistisches Modell der adiabatischen Reaktionskanäle (SACM) für Reaktionen mit einem lockeren Über- gangszustand	31
2.3.4. Tunneleffekt	34
2.3.5. Mastergleichungen	38
2.3.5.1. Mastergleichungen für thermische Aktivierung	38
2.3.5.2. Eingangsgrößen für Mastergleichungen	41
2.3.5.2.1. Mittlere Drehimpulsquantenzahl $\langle J \rangle$	41

2.3.5.2.2.	Stoßfrequenz ω	41
2.3.5.2.3.	Stoßübergangswahrscheinlichkeit $P(E, E')$	43
2.4.	Reaktionsmechanismen	45
2.4.0.1.	Sensitivitätsanalyse	46
2.4.0.2.	<i>Rate-of-Production</i> -Analyse (ROPA)	47
3.	Experimentelles	49
3.1.	Grundlagen der Stoßwellentechnik	49
3.1.1.	Berechnung der Zustandsgrößen	50
3.1.2.	Atomresonanzabsorptionsspektroskopie (ARAS)	53
3.1.2.1.	Kalibrierverfahren für H-ARAS	54
3.1.2.2.	Detektionssystem	55
3.2.	Experimenteller Aufbau	57
3.2.1.	Stoßrohr mit optischer Detektion	57
3.2.2.	Das Nachweissystem - ARAS	59
3.3.	Programmpaket OpenSMOKE++	61
4.	Der unimolekulare Zerfall von Dimethoxymethan (DMM)	63
4.1.	Einleitung	63
4.2.	Methodik	68
4.2.1.	Quantenchemische Rechnungen	68
4.2.2.	Statistisch-reaktionstheoretische Rechnungen	69
4.3.	Ergebnisse und Diskussion	70
4.3.1.	Quantenchemische Betrachtung	70
4.3.2.	Statistisch-reaktionstheoretische Betrachtung	72
5.	Uni- und bimolekulare Reaktionen von Dimethylcarbonat (DMC)	83
5.1.	Einleitung	83
5.2.	Methodik	88
5.2.1.	Quantenchemische Rechnungen	88
5.2.2.	Statistisch-reaktionstheoretische Rechnungen	88
5.3.	Ergebnisse und Diskussion	89
5.3.1.	Quantenchemische Betrachtung	89
5.3.2.	Statistisch-reaktionstheoretische Betrachtung	94
6.	Der unimolekulare Zerfall des Methoxyradikals	105
6.1.	Einleitung	105
6.2.	Methodik	110
6.2.1.	Experimentelle Durchführung	110

6.2.2.	Quantenchemische Rechnungen	111
6.2.3.	Statistisch-reaktionstheoretische Rechnungen	111
6.3.	Ergebnisse und Diskussion	112
6.3.1.	Experimentelle Betrachtung	112
6.3.2.	Quantenchemische Betrachtung	115
6.3.3.	Statistisch-reaktionstheoretische Betrachtung	116
7.	Fazit und Ausblick	125
A.	Anhang	127
A.	Abbildungen	127
B.	Kartesische Koordinaten stationärer Punkte	130
B.1.	Reaktionen von DMM	130
B.2.	Reaktionen von DMC	136
B.3.	Reaktionen des Methoxyradikals	143
C.	Wellenzahlen der harmonischen Schwingungen und Rotationskonstanten	144
C.1.	Reaktionen von DMM	144
C.2.	Reaktionen von DMC	148
C.3.	Reaktionen des Methoxyradikals	152
D.	IRC-Potentiale	153
D.1.	Reaktionen von DMM	153
D.2.	Reaktionen von DMC	167
D.3.	Reaktionen des Methoxyradikals	181
E.	Abgeschätzte Lennard-Jones-Parameter für DMC	183
F.	„log p “-Parametrisierung der untersuchten Reaktionen	183
F.1.	Reaktionen von DMM	183
F.2.	Reaktionen von DMC	187
F.3.	Reaktionen des Methoxyradikals	189
G.	Verwendete Chemikalien	191
H.	Experimentelle Bedingungen	192
	Literaturverzeichnis	195
	Veröffentlichungen	211