

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Allgemeine Einleitung	5
3	Experimentelle Grundlagen	11
3.1	Laserinduzierte Fluoreszenz	12
3.2	Experimenteller Aufbau	15
3.3	Hochdruckexperimente	17
3.4	Niederdruckexperimente	18
3.5	Herstellung der Gasmischungen	20
3.6	Fehlerbetrachtung	21
4	Theoretische Grundlagen	25
4.1	Lindemann-Mechanismus	25
4.2	Berechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstante $k(E)$	27
4.2.1	Reaktionen mit starren Übergangszuständen	32
4.2.2	Reaktionen mit lockeren Übergangszuständen	32
4.3	Berechnung der energetischen Verteilung $n(E)$	34
4.3.1	Thermische Mastergleichung	34
4.3.2	Stoßübergangswahrscheinlichkeiten	36
4.3.3	Mastergleichung für chemisch aktivierte Systeme	39
4.3.3.1	Komplexbildende bimolekulare Reaktionen	39
4.3.3.2	Zwischenzeitliches quasistationäres Regime	40
4.3.3.3	Finales quasistationäres Regime	41
4.3.3.4	Mastergleichung für komplexbildende bimolekulare Reaktionen	42
4.4	Theorie des Übergangszustands	47
4.5	Troe-Parametrisierung	48
4.6	Quantenchemische Rechnungen	49

5 Die Reaktion von NCN mit NO₂	53
5.1 Einleitung	53
5.2 Durchführung	59
5.2.1 Synthese von Cyanazid (NCN ₃)	59
5.2.2 Erzeugung und Detektion von NCN	60
5.2.3 Berechnung der NO ₂ -Konzentration	62
5.2.4 Experimentelle Details	63
5.3 Ergebnisse und Diskussion	65
5.3.1 Auswertung	65
5.3.2 Ergebnisse	67
5.3.3 Kinetische Modellierung	69
5.3.4 Diskussion	72
5.3.5 Vergleich mit der Literatur	76
5.3.6 Parametrisierung von $k(T, p)$	79
5.4 Zusammenfassung und Ausblick	82
6 Die Reaktion von OH mit C₃H₆ und C₃D₆	85
6.1 Einleitung	85
6.2 Durchführung	92
6.2.1 Erzeugung und Detektion von OH	92
6.2.2 Experimentelle Details	92
6.3 Ergebnisse und Diskussion	94
6.3.1 Auswertung	94
6.3.2 Ergebnisse	97
6.3.3 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten	100
6.3.4 Vergleichbarkeit von Experiment und Mastergleichungsrechnungen	104
6.3.5 Diskussion und Vergleich mit der Literatur	108
6.3.5.1 Geschwindigkeitskonstante für C ₃ H ₆ OH → OH + C ₃ H ₆ .	108
6.3.5.2 Gleichgewichtskonstante	115
6.3.5.3 Geschwindigkeitskonstante für C ₃ H ₆ OH → Produkte, Verlust	118
6.4 Zusammenfassung und Ausblick	120
7 Anhang	123
7.1 Die Reaktion von NCN mit NO ₂	123
7.1.1 Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse	123

7.1.2	Zusammenfassung der verwendeten Moleküldaten bei der kinetischen Modellierung	137
7.1.3	Verwendete Parameter in der Mastergleichungsanalyse	138
7.2	Die Reaktion von OH mit Propen	139
7.2.1	Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse	139
7.2.2	Zusammenfassung der verwendeten Energien für OH + C ₃ D ₆ und Moleküldaten für OH + C ₃ H ₆ und C ₃ D ₆ in den Mastergleichungsrechnungen	143
7.2.3	Verwendete Parameter in der Mastergleichungsanalyse	145
Literaturverzeichnis		147
Publikationsliste		157