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. *Coupled-Cluster*-Theorie (CC) 16

2.2.5. *Composite*-Verfahren 19

2.3. Statistische Reaktionstheorie 22

2.3.1. Temperatur- und druckabhängige Parametrisierung von Geschwindigkeitskonstanten 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 Übergangszustand 29

2.3.3.2. Statistisches Modell der adiabatischen Reaktionskanäle (SACM) für Reaktionen mit einem lockeren Übergangszustand 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. *Rate-of-Production*-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**