

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Allgemeine Einleitung	5
3. Experimentelle Grundlagen	9
3.1. Experimenteller Aufbau	9
3.1.1. Stoßrohr mit massenspektrometrischer Detektion	10
3.1.2. Stoßrohr mit optischer Detektion	14
3.1.3. Substanzen	17
3.2. Stoßwellen	18
3.2.1. Erzeugung von Stoßwellen	18
3.2.2. Berechnung der Zustandsgrößen	18
3.3. Massenspektrometrie	22
3.3.1. Elektronenstoßionisierung	22
3.3.2. Flugzeitmassenspektrometrie	24
3.4. Wasserstoffatom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie (H-ARAS)	26
4. Theoretische Grundlagen	29
4.1. Born-Oppenheimer-Näherung	29
4.2. Quantenchemische Methoden	31
4.2.1. <i>Ab-initio</i> -Methoden	31
4.2.1.1. Hartree-Fock-Theorie	31
4.2.1.2. Störungsrechnung 2. Ordnung nach Møller-Plesset	37
4.2.1.3. Coupled-Cluster-Theorie	39
4.2.2. Dichtefunktionaltheorie	42
4.3. Statistische Thermodynamik	48

4.4.	Statistische Theorie unimolekularer Reaktionen	55
4.4.1.	Mastergleichung für thermische Aktivierung	58
4.4.2.	Stoßenergie transfer	61
4.4.3.	Spezifische Geschwindigkeitskonstanten	64
4.4.3.1.	Starrer Übergangszustand - RRKM	67
4.4.3.2.	Lockerer Übergangszustand - SACM	70
4.5.	Kanonische Theorie des Übergangszustands	73
4.6.	Gehinderte innere Rotation	75
4.7.	Tunneleffekt	83
4.8.	Kinetische Modellierung komplexer Reaktionsmechanismen	90
5.	Die Reaktion von Dimethylether und Diethylether mit OH-Radikalen	95
5.1.	Einleitung und experimentelle Ergebnisse/Befunde	95
5.2.	Quantenchemische Rechnungen	101
5.3.	Statistische Reaktionstheorie	102
5.4.	Ergebnisse und Diskussion	105
5.4.1.	Dimethylether + OH	105
5.4.1.1.	Quantenchemische Rechnungen	105
5.4.1.2.	Geschwindigkeitskonstanten	110
5.4.2.	Diethylether + OH	118
5.4.2.1.	Quantenchemische Rechnungen	118
5.4.2.2.	Geschwindigkeitskonstanten	123
5.5.	Zusammenfassung	129
6.	Die Reaktion von Diethylether mit H-Atomen	133
6.1.	Einleitung	133
6.2.	Experimentelle Durchführung	135
6.3.	Auswertung der Experimente	136
6.4.	Ergebnisse und Diskussion	138
6.4.1.	Experimentelle Ergebnisse	138
6.4.2.	Quantenchemische Rechnungen	141
6.4.3.	Berechnete Geschwindigkeitskonstanten	144
6.4.4.	Vergleich zwischen Theorie, Experiment und Literatur	147
6.5.	Zusammenfassung	150

7. Die Pyrolyse von Diethylether	153
7.1. Einleitung	153
7.2. Experimentelle Durchführung	155
7.2.1. H-ARAS-Experimente	155
7.2.2. TOF-MS-Experimente	156
7.3. Modellierung	156
7.4. Ergebnisse und Diskussion	157
7.4.1. Der thermische unimolekulare Zerfall von Diethylether	157
7.4.1.1. Auswertung der H-ARAS-Experimente	157
7.4.1.2. Quantenchemische Rechnungen	163
7.4.1.3. Berechnete Geschwindigkeitskonstanten	165
7.4.1.4. Vergleich von Theorie und Experiment	171
7.4.1.5. Parametrisierung von $k(T, P)$	173
7.4.2. Mechanistische Untersuchungen	175
7.4.2.1. Auswertung der TOF-MS-Experimente	175
7.4.2.2. Konzentrations-Zeit-Profile	180
7.4.2.3. Reaktionsflussanalyse	182
7.4.2.4. Vergleich von Modell und Experiment	185
7.5. Zusammenfassung	188
8. Ausblick	191
A. Anhang	193
A.1. Die Reaktion von Dimethyl- und Diethylether mit OH-Radikalen	193
A.1.1. Geschwindigkeitskonstanten	193
A.1.2. Quantenchemische Daten	194
A.1.3. Parameter zur gehinderten inneren Rotation	214
A.2. Die Reaktion von Diethylether mit H-Atomen	219
A.2.1. Experimentelle Ergebnisse	219
A.2.2. Theoretische Ergebnisse	221
A.2.3. Quantenchemische Daten	221
A.2.4. Parameter zur gehinderten inneren Rotation	232

A.3. Die Pyrolyse von Diethylether	234
A.3.1. Experimentelle Ergebnisse	234
A.3.1.1. H-ARAS	234
A.3.1.2. TOF-MS	235
A.3.2. Theoretische Ergebnisse	238
A.3.3. Quantenchemische Daten	239
A.3.4. Parameter zur gehinderten inneren Rotation	243
Literaturverzeichnis	247