Quantenchemische und dynamische Analyse von unimolekularen Reaktionen linearer Alkoxy-Radikale

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

Dem Fachbereich Chemie
der Universität-Gesamthochschule Essen
vorgelegt von

Dipl.-Phys. Holger Somnitz

aus Marl

Essen, Juli 1999

Tag der Disputation:	23.9.1999
Vorsitzender:	Prof. Dr. G. Schmid
1. Gutachter:	Prof. Dr. R. Zellner
2. Gutachter:	Prof. Dr. V. Staemmler

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

Im Zuge der fortschreitenden Industrialisierung und der Konzentration großer Bevölkerungsteile auf lokale Ballungszentren lassen sich auch vermehrt spürbare Auswirkungen auf die Erdatmosphäre ausmachen [1]. Ein in Großstädten gemeinhin bekanntes Phänomen ist die Ausbildung von Photosmog. Er tritt bevorzugt bei intensiver Sonneneinstrahlung und hohen lokalen Schadstoffkonzentrationen an NO_x auf. Wenn bei austauscharmen Wetterlagen die Durchmischung der verschmutzten Troposphäre verlangsamt wird, bleibt die Möglichkeit eines wiederholten Auftretens von Photosmogs über größere Zeiträume erhalten.

Aus chemischer Sicht geht das Auftreten von Photosmog einher mit einer verstärkten Produktion von Ozon. Die unmittelbare Gefahr des Ozons geht dabei von seiner toxischen Wirkung auf Lebewesen und Pflanzen aus. Zusätzlich hat aber die Erhöhung der Ozonkonzentration in der Troposphäre weiterreichende Einflüsse auf das Klima, da sie den Treibhauseffekt vergrößert und mitverantwortlich für eine Erhöhung der Temperatur auf der Erde sein kann.

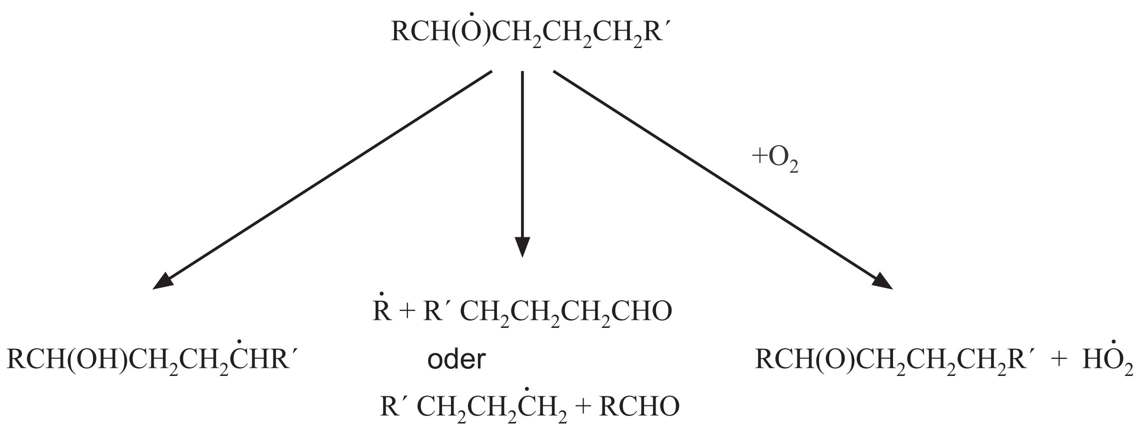
Die chemischen Prozesse, die zur Produktion von Ozon in der verschmutzten (= NO_x-reichen) Troposphäre führen, gehen von der Photolyse des NO_2 aus und einer anschließenden Addition des O-Radikals zum molekularen Sauerstoff O_2, via:

$$\begin{aligned} \mathrm{NO_2} + h\nu &\longrightarrow \mathrm{NO} + \mathrm{O} \qquad | \ \lambda < 410\ \mathrm{nm} \\ \mathrm{O} + \mathrm{O_2} &\longrightarrow \mathrm{O_3} \end{aligned}$$

Das Auftreten des NO_2 ist während der Tagesstunden der bestimmende Faktor für die Ozonchemie der Troposphäre. Alle chemischen Prozesse, die eine Bildung oder Zerstörung von NO_2 bewirken, nehmen direkten Einfluß auf das Ozonbildungspotential (OFP). In diesem Rahmen ist der Abbau von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) Gegenstand intensiver experimenteller Untersuchungen [2]. Als wichtige Zwischenprodukte entstehen im Verlauf der Abbauprozesse Alkoxy-Radikale (RO). Beispielhaft sei hier die Oxidation von Alkanen (RH) unter NO_x reichen Bedingungen genannt. In der Troposphäre erfolgt der erste Angriff an das Alkan fast ausschließlich durch das OH-Radikal, was zu dem folgenden Kettenmechanismus führt [3]:

$$\begin{aligned} \mathrm{OH + RH} &\longrightarrow \mathrm{\dot{R} + H_2O} \\ \mathrm{\dot{R} + O_2 + M} &\longrightarrow \mathrm{R\dot{O}_2 + M} \\ \mathrm{R\dot{O}_2 + NO} &\longrightarrow \mathrm{R\dot{O} + NO_2} \end{aligned}$$

Die nachfolgenden Reaktionsschritte werden durch die möglichen Alkoxy-Radikalreaktionen bestimmt. Diese umfassen die Reaktion mit O_2, den Zerfall unter C-C Bindungsspaltung und die Isomerisierung über einen weitgehend spannungsfreien sechsgliedrigen Übergangszustand (Abb. E.1).



(1) (2) (3)

Abbildung E.1: Die unimolekularen Reaktionen der Alkoxy-Radikale (RO) mit Relevanz für die Chemie der Troposhäre. (1) Isomerisierung, (2) Zerfall über C-C Bindungsbruch und (3) Reaktion mit O_2.

Die relative Bedeutung der verschiedenen Reaktionswege (1-3) zueinander bestimmt sowohl die Verteilung der Endprodukte als auch die Anzahl weiterer NO zu NO_2 Konversionen, weil insbesondere aus den Zerfallsreaktionen und der Isomerisierung selbst wieder Radikale entstehen. Diese können in die Oxidationskette zurückgeführt werden und initiieren weitere NO zu NO_2 Konversionen. Da das NO_2 als direkter troposphärischer Vorläufer des Ozons dient, ist damit eine Erhöhung des Ozonbildungspotentials verbunden.

Auch nach mehr als 20 Jahren intensiver Forschung sind die Geschwindigkeitskonstanten der relevanten Alkoxy-Radikalreaktionen im günstigsten Fall innerhalb einer Größenordnung bekannt. Die Bedeutung der Isomerisierung für Alkoxy-Radikale mit einer Kettenlänge ≥ 4 hat dabei erst in den letzten Jahren seine experimentelle Bestätigung gefunden. Experimentelle Schwierigkeiten sind schon durch die selektive Erzeugung der einzelnen Alkoxy-Radikale im Labor gegeben. Weiterhin verhindert die Komplexität der Reaktionsmechanismen in den meisten Fällen die direkte Bestimmung von absoluten Geschwindigkeitskonstanten. Wenn überhaupt, dann lassen sich oft nur relative Geschwindigkeitskonstanten messen. Hierbei sind die Referenzreaktionen, meist die bimolekulare Reaktion der Alkoxy-Radikale mit NO oder O_2, ebenfalls nicht sicher bekannt ist. Bedenkt man, daß alle betrachteten Reaktionen ihre jeweils eigene Temperatur- und Druckabhängigkeit aufweisen, sind selbst die relativen Verhältnisse der verschiedenen Reaktionswege keine konstanten Größen. Das erschwert es, ein konsistentes Bild aus experimentellen Ergebnissen zu gewinnen, denn die verfügbaren Untersuchungen wurden teilweise bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken ausgeführt.

Unter diesen Gesichtspunkten sind die Aussichten nicht gut, allein anhand experimenteller Untersuchungen eine Aufklärung zu bewirken. Als direkte Folge wurde schon frühzeitig versucht, Extrapolationsverfahren zu entwickeln. Diese sollten es ermöglichen, von den bestehenden Daten für einzelne Alkoxy-Radikalreaktionen auf die Reaktionen beliebiger anderer Alkoxy-Radikale zurückzuschließen. Insbesondere in umfassenden Klimamodellen, die die Troposphärenchemie simulieren, werden diese Geschwindigkeitskonstanten dringend benötigt. Allerdings leidet die Qualität aller Extrapolationsverfahren an dem Mangel an verfügbaren experimentellen Daten. Hinzu kommt noch, das die vorhandenen Geschwindigskeitskonstanten aus den oben genannten Gründen, wie z.B. unterschiedliche Meßbedingungen oder eine andere Meßmethode, inkonsistent oder nicht direkt vergleichbar sind.

Demgegenüber hat in den vergangenen Jahren eine rasante Entwicklung der quantenchemischen Methoden stattgefunden, was nicht zuletzt an der stetig steigenden Rechenleistungen moderner Computer liegt. Für kleine Moleküle (bestehend aus bis zu drei Atomen) ist es schon seit geraumer Zeit möglich, relevante physikalische und chemische Eigenschaften mit einer höheren Auflösung und Genauigkeit zu bestimmen, als es durch ein Experiment möglich wäre [4]. Insofern liegt es nahe, eine alternative Beschreibung der Alkoxy-Radikale und ihrer Reaktionen anzustreben, die allein auf theoretischen Methoden basiert.

Diese Arbeit nutzt, bewertet und verfeinert momentan vorhandene Methoden der Quantenchemie, um einen konsistenten Satz molekularer Daten herzuleiten. Die an dieser Stelle benutzten quantenchemischen Molekülorbitalrechnungen stellen dabei für sich eine Weiterentwicklung vorhandener Methoden dar (Kapitel 3). Abgesehen von der Anwendung auf die hier untersuchten Alkoxy-Radikalreaktionen eröffnen sich auch neue Möglichkeiten für ähnliche Molekülklassen. Mit Hilfe der so gewonnenen Daten lassen sich mittels der RRKM-Theorie druck- und temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten für die unimolekularen Reaktionswege (2+3) berechnen (Kapitel 5). Zudem liefert die systematische Betrachtung der Zerfallsreaktionen (2) linearer C_2-C_5–Alkoxy-Radikale einen konsistenten Datensatz ausreichender Größe, um allgemeine Aussagen über ihre Reaktivität zu treffen und eine Struktur-Aktivitäts-Relation (SAR) zu entwickeln (Kapitel 6).

Im Zusammenhang mit den Zerfallsreaktionen wird auch die Möglichkeit diskutiert, ob Alkoxy-Radikale innerhalb der Prozesse der Troposphäre aus schwingungsangeregten Zuständen zerfallen. Das wiederum würde die Relevanz der Zerfallsreaktionen deutlich steigern. Die benötigte Anregungsenergie könnte aus der exothermen Bildungsreaktion des entsprechenden Peroxy-Radikals mit NO entstammen, die zur Bildung des zugehörigen Alkoxy-Radikals und NO_2 führt.

$$\mathrm{R\dot{O}_2 + NO \longrightarrow R\dot{O}\ (\mathit{v}\!=\!n)\ + NO_2}$$
$$\mathrm{R\dot{O}\ (\mathit{v}\!=\!n) \xrightarrow{+M} Produkte}$$

Die Betrachtung dieses chemisch aktivierten Systems stellt die vorhandenen kinetischen Theorien vor Schwierigkeiten, da für eine exakte Beschreibung eigentlich eine explizite zeitliche Abhängigkeit benötigt wird, was dem statistischen Charakter dieser Theorien zuwiderläuft. Anhand des CF_3CFHO-Radikals, das experimentelle Hinweise auf einen Zerfall aus einem schwingungsangeregten Zustand aufweist, wird zunächst ein theoretisches Modell entwickelt, um diese Reaktion näherungsweise zu beschreiben. Das Ergebnis erlaubt es, die Geschwindigkeitskonstante dieses Zerfalles abzuschätzen und mit der des nicht schwingungsangeregten Radikals zu vergleichen (Kapitel 7).

Vorbemerkung

Das unmittelbare Ziel dieser Arbeit ist es, Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen allein aus theoretischen Überlegungen zu berechnen. Dies erfordert es, auf zwei sehr unterschiedliche Bereiche der Chemie einzugehen und zwar auf das Gebiet der theoretischen Reaktionskinetik bzw. Moleküldynamik sowie auf den Bereich der quantenchemischen Molekülorbital (MO)-Rechnungen. Die theoretischen Grundlagen, auf denen die gebräuchlichen Theorien bimolekularer und unimolekularer Reaktionen beruhen, sind im wesentlichen durch die klassische, statistische Mechanik gegeben [5]. Dies betrifft die Eyring-Theorie (auch Theorie des Übergangszustandes (TST) genannt) [6, 7], die RRKM-Theorie [8] oder die Theorie der statistischen adiabatischen Kanäle (SAC) [9, 10], die sich alle aus der Phasenraumtheorie ableiten lassen. Im Prinzip werden dafür klassische Bewegungsgleichungen genutzt, um reaktive und nichtreaktive Trajektorien im Phasenraum abzuzählen. Einige Erweiterungen dieser Theorien um quantenmechanische Effekte, wie z.B. die Berücksichtigung quantisierter Energieniveaus oder Korrekturen für ein mögliches quantenmechanisches Tunneln, ändern nichts an deren klassischen Charakter. Auf der anderen Seite bedient sich die Quantenchemie ausschließlich der Mittel der Quantenmechanik, angewandt auf Vielteilchensysteme, um Aussagen auf molekularer Ebene zu machen. Insofern haben beide Gebiete auf den ersten Blick nicht allzu viel gemeinsam. Trotzdem ergänzen sie sich in sehr vorteilhafter Weise, als daß die Quantenchemie in der Lage ist, die notwendigen Eingabedaten für statistische Rechnungen zu liefern, ohne daß auf experimentelle Werte beziehungsweise Abschätzungen zurückgegriffen werden müßte, wie es bei der Berücksichtigung von Übergangszuständen sonst nicht anders möglich wäre.

Für die Zukunft ist jedoch zu erwarten, daß auch quantenmechanische Formulierungen kinetischer Theorien entwickelt werden. Momentan benötigen solche Ansätze noch die gesamte Lösung der Schrödingergleichung. Erste Ansätze versuchen, ein quantenmechanisch korrektes Äquivalent zu der vereinfachenden Annahme der Existenz eines Übergangszustandes zu entwickeln [11]. Das führt zu einer lokal beschränkten Lösung der Schrödingergleichung. Zumindest für Elementarreaktionen und kleine molekulare Reaktionssysteme ist die Anwendung quantenmechanischer Reaktionstheorien in greifbare Nähe gekommen. Darüber hinaus rücken die oben genannten Gebiete der Reaktionskinetik und der Quantenchemie weiter zusammen.

1 Grundlagen quantenchemischer Molekülorbitaltheorien

Die progressive Entwicklung der Rechenleistung für Arbeitsplatzrechner hat dazu geführt, daß die Quantenchemie an vielen Stellen zu einem ähnlich nützlichen Werkzeug des Kinetikers geworden ist wie die Spektroskopie. Ein Ende dieser Entwicklung ist nicht abzusehen und es läßt sich ohne Zweifel vorhersagen, daß die Quantenchemie auch in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen wird. Auf der anderen Seite scheinen viele experimentelle Methoden weitgehend ausgereizt und hochgezüchtete Meßaufbauten am oberen Ende ihrer Leistungsfähigkeit angelangt zu sein, wenn es darum geht, aus komplexen Reaktionsmechanismen einzelne intermediäre Reaktionsschritte quantitativ aufzulösen. Generell sind aus dem Experiment nur in einfachen Fällen direkte Aussagen möglich, wie eine Reaktion auf molekularer Ebene tatsächlich verläuft. Die Quantenchemie ermöglicht es, die energetisch günstigsten Reaktionswege zu ermitteln. Mit diesem zweifellos enormen Potential moderner quantenchemischer Rechnungen, sowie der gleichzeitig einfacheren Bedienung und der generellen Verfügbarkeit kompletter Programmpakete, steigt die Anzahl der Anwender stetig an. Gleichzeitig vermehren sich aber auch die Unklarheiten über Unterschiede der einzelnen Methoden. Dem Anwender bietet sich hier eine Vielzahl von Möglichkeiten, angefangen von den traditionellen *ab initio* Methoden bis zu den neuesten Implementationen der Dichte-Funktional-Theorie (DFT), so daß gleichermaßen die Gefahr ansteigt, eine nicht optimal geeignete Methode zu benutzen. Dies kann in bestimmten Fällen zu Resultaten führen, die den Erwartungen nicht gerecht werden.

An dieser Stelle wird auf eine tiefergreifende Behandlung der Theorie verzichtet. Stattdessen werden die grundlegenden Ideen aufgeführt, die zur Lösung der approximativen Schrödingergleichung führen. Die Unterschiede in den vorgestellten Lösungsansätzen ziehen direkte Folgerungen für die praktische Anwendung der unterschiedlichen quantenchemischen Methoden mit sich.

1.1 Definition des Problems

Am Anfang jeder quantenchemischen Rechnung steht die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}) = E\Psi(\vec{x}) \tag{1.1}$$

Der Hamiltonian H beschreibt die Gesamtenergie des molekularen Systems in dem Zustand mit der Gesamtwellenfunktion $\Psi(\vec{x})$ und wird wie üblich als Summe $H = T + V$ der quantenmechanischen Operatoren für die kinetische Energie T und die potentielle Energie V ausgedrückt, gegeben durch:

$$\hat{T} = \hat{T}^{elec} + \hat{T}^{nuc} = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k}\Delta_{\vec{r}_k} - \sum_K \frac{\hbar^2}{2M_K}\Delta_{\vec{R}_K} \tag{1.2}$$

$$\hat{V} = -\sum_i \sum_I \left(\frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}\right) + \sum_i \sum_{j<i} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\right) + \sum_I \sum_{J<I} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}\right) \tag{1.3}$$

Großbuchstaben gelten für die Ortskoordinaten ($\vec{R}_K$), Ladungunszahlen (Z_I), Massen (M_K) und alle Indexvariablen der Atomkerne, wobei $\Delta_{\vec{R}_K}$ den auf die Kernkoordinaten wirksamen Laplace-Operator darstellt. Eine entsprechende Zuordnung zu den Elektronen ist durch Variablen in Kleinbuchstaben gegeben. Hierbei sind $\hbar$ und e die Fundamentalkonstanten Plancksches Wirkungsquantum bzw. die Elementarladung.

Um diese Eigenwertgleichung mathematisch zugänglicher zu machen, werden grundsätzlich die im Folgenden beschriebenen Annahmen getätigt.

1.1.1 Separation der Kern- und Elektronenbewegung

Die Separation der Kern- und Elektronenbewegung, oft auch als *Born-Oppenheimer* oder *adiabatische* Näherung bezeichnet, erlaubt es, die Schrödingergleichung als getrenntes elektronisches und nukleares Problem zu formulieren [12]. Die elektronische Schrödingergleichung beschreibt in diesem Fall die Elektronen im elektrostatischen Potential fixierter Atomkerne:

$$\hat{H}^{elec}\Psi^{elec}(\vec{r},\vec{R}) = E^{eff}(\vec{R})\Psi^{elec}(\vec{r},\vec{R}) \tag{1.4}$$

Dabei gilt: $\hat{H}^{elec} = (\hat{T}^{elec} + \hat{V})$. Aus der Lösung von (1.4) erhält man als Eigenwerte Energien $E^{\text{eff}}(\vec{R})$, die parametrisch von den Ortskoordinaten der Atomkerne abhängen. Die Gesamtheit aller $E^{\text{eff}}(\vec{R})$ bezeichnet man als Fläche der potentiellen Energie (PES). Untersucht man sie in Abhängigkeit der Kernkoordinaten $\vec{R}$, lassen sich ausgezeichnete Punkte finden, die die Grundlage zur quantitativen Beschreibung molekularer Strukturen und chemischer Reaktionen bilden. Lokale Minima entsprechen dabei den Gleichgewichtsstrukturen von Molekülen und Sattelpunkte stellen oft Übergangsstrukturen für chemische Reaktionen dar. Desweiteren dienen die parameterabhängigen Lösungen der elektronischen Schrödingergleichung als Potential für die Kernbewegung. Somit lautet der Hamiltonian für das nukleare Problem:

$$\hat{H}^{nuc} = \hat{T}^{nuc}(\vec{R}) + \hat{E}^{eff}(\vec{R}) \tag{1.5}$$

Aus der Lösung der nuklearen Schrödingergleichung folgen die Vibrations-, Rotations- und Translationszustände der Atomkerne. Dies ermöglicht es unter anderem, die Vibrationsspektren von Molekülen vorherzusagen.

Alle nachfolgenden Ausführungen beschränken sich auf das elektronische Problem. Insofern wird von dieser Stelle an die explizite Bezeichnung der elektronischen Größen sowie die Abhängigkeit von den Positionen der Atomkerne ($\vec{R}$) zugunsten der Übersichtlichkeit fallengelassen.

1.1.2 Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie)

In der Molekülorbitaltheorie wird angenommen, daß sich in einem Molekül die räumliche Verteilung und Bewegung der Elektronen angenähert beschreiben läßt, indem man jedem Elektron einen seperaten Ein-Elektronen-Zustand zuordnet [13]. Man bezeichnet diese Ein-Elektronenzustände $|\chi_i>$ auch als Spinorbitale. Jedes Spinorbital besteht selbst wieder aus einem Raumanteil $\psi_i(\vec{r}_i)$, dem sogenannten Molekülorbital, sowie einer Spinkomponente $\alpha(\xi_i)$ bzw. $\beta(\xi_i)$. In Orts-/Spinraumdarstellung ist $|\chi_i>$ gegeben durch:

$$< \vec{r}_i, \xi_i|\chi_i >= \chi_i(\vec{r}_i, \xi_i) = \psi_i(\vec{r}_i)\ \alpha(\xi_i) \tag{1.6}$$

Innerhalb der Molekülorbitaltheorie erlaubt man den Spinorbitalen, sich beliebig über das Molekül auszubreiten. Die eigentliche Form der Spinorbitale wird mit Hilfe eines Variationsverfahren bei der Lösung der Schrödingergleichung bestimmt.

Es bleibt zu definieren, wie die Gesamtwellenfunktion für ein Molekül mit n Elektronen aussieht. In der darstellungslosen Dirac-Notation ergibt sich der einfachste

n-Elektronen Zustand als Tensorprodukt von Ein-Elektronen Zuständen:

$$|\Psi_{Produkt}> = |\chi_1>_1 |\chi_2>_2 \cdots |\chi_n>_n \tag{1.7}$$

(Die rechte Seite von (1.7) bedeutet: Elektron 1 im Zustand $|\chi_1>$, Elektron 2 im Zustand $|\chi_2>$, und so weiter ...). Unter der Forderung einer antisymmetrischen Wellenfunktion (*Pauli*-Prinzip), ist die einfachste Gesamtwellenfunktion für das Molekül durch die Anwendung eines Antisymmetrierungsoperators auf $|\Psi_{Produkt}>$ gegeben. In der Orts-/Spinraumdarstellung läßt sich die resultierende Gesamtwellenfunktion $|\Psi>_a$ als Determinante darstellen:

$$< \vec{r}_1 \dots \vec{r}_n, \xi_1 \dots \xi_n | \Psi >_a = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1, \xi_1) & \chi_1(\vec{r}_2, \xi_2) & \cdots & \chi_1(\vec{r}_n, \xi_n) \\ \chi_2(\vec{r}_1, \xi_1) & \chi_2(\vec{r}_2, \xi_2) & \cdots & \chi_2(\vec{r}_n, \xi_n) \\ \chi_3(\vec{r}_1, \xi_1) & \chi_3(\vec{r}_2, \xi_2) & \cdots & \chi_3(\vec{r}_n, \xi_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_n(\vec{r}_1, \xi_1) & \chi_n(\vec{r}_2, \xi_2) & \cdots & \chi_n(\vec{r}_n, \xi_n) \end{vmatrix} \tag{1.8}$$

Dies stellt die einfachste Näherung für eine Lösung der Schrödingergleichung gemäß der Molekülorbitaltheorie dar. Die Verwendung von Gesamtwellenfunktionen, die aus nur einer Determinante gebildet sind, werden sich später noch als ein limitierender Faktor für die Genauigkeit quantenchemischer Rechnungen bemerkbar machen. Dies kann aber auf verschiedene Weisen korrigiert werden.

1.2 Lösung der approximativen Schrödingergleichung

Jede quantenchemische Rechnung stellt eine Lösung der approximativen Schrödingergleichung dar. Die verschiedenen Methoden unterscheiden sich im Grad ihrer mathematischen Näherung.

Zunächst muß ein Basissatz von Atomorbitalen gewählt werden, aus denen die Molekülorbitale erzeugt werden können. Aus diesem Basissatz wird gleichfalls eine Startwellenfunktion generiert. Es existieren aber noch weitergehende Möglichkeiten, die Startwellenfunktion an das physikalische Problem anzupassen (Abschnitt 1.2.3). Schließlich muß das eigentliche mathematische Verfahren gewählt werden, mit dem die Schrödingergleichung gelöst wird.

Jede Kombination aus Basissatz und zugrundeliegender Theorie definiert eine eindeutige Modellchemie, wobei prinzipiell beliebige Kombinationen denkbar sind. In der Abb. 1.1 ist das nochmals verbildlicht.

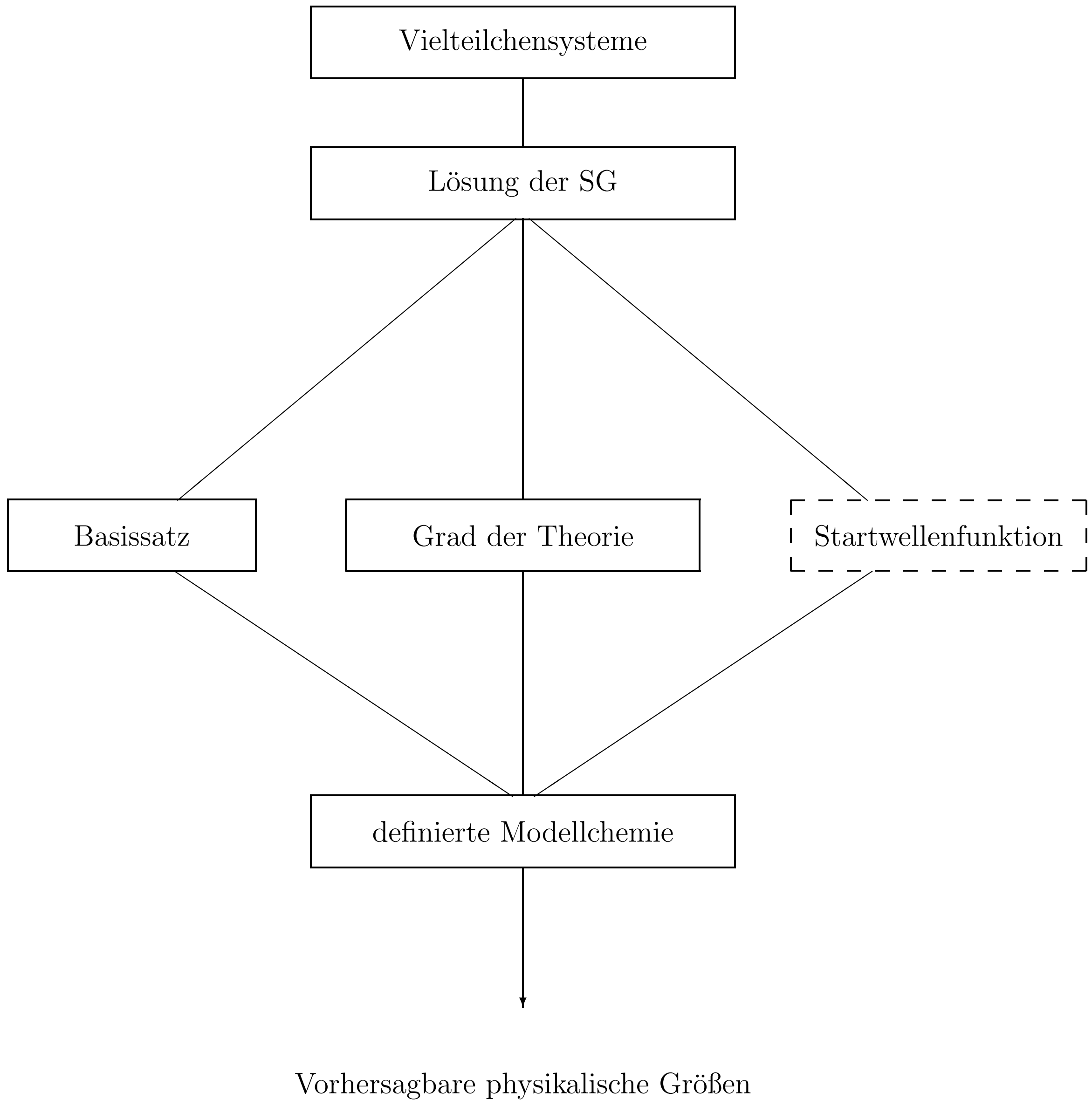


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der drei Faktoren, die den Grad der Näherung bestimmen, mit dem die Schrödingergleichung gelöst wird.

1.2.1 Basissätze

Die Auswahl eines Basissatzes ist von Interesse, weil in allen praktischen Rechnungen die Molekülorbitale $\psi_i(\vec{r}_i)$ als Linearkombination von N sogenannten Basisfunktionen $\{\phi_1(\vec{r}_i), \ldots, \phi_N(\vec{r}_i)\}$ gebildet werden.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu i} \phi_\mu \tag{1.9}$$

Die zunächst unbekannten Parameter $c_{\mu i}$ werden als Molekülorbitalentwicklungskoeffizienten bezeichnet. Ein Basissatz stellt nun für jeden Atomkern eine Anzahl von fest vorgegebenen Basisfunktionen $\{\phi_i\}$ zur Verfügung. Basisfunktionen können die Form und Symmetrie von Atomorbitalen aufweisen, aber auch aus andersgearteten Funktionen oder Linearkombinationen derselben bestehen. Für den Fall, daß die Basisfunktionen Atomorbitalen entsprechen, wird dies auch als LCAO-Näherung (Linear Combination of Atomic Orbitals) bezeichnet.

Ein entsprechender Basissatz minimaler Größe benötigt z. B. für den H und He Kern eine Basisfunktion (das 1s Orbital) und für die Atomkerne von Li bis Ne fünf Basisfunktionen (die 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ Orbitale). Umfangreichere Basissätze verwenden unter anderem double-ζ oder allgemein multiple-ζ Darstellungen, in denen jedes Orbital doppelt (bzw. n-fach) vorhanden ist, allerdings in unterschiedlicher radialer Ausdehnung. Die zusätzliche Berücksichtigung von polarisierten Funktionen erlaubt nicht nur eine Änderung der Größe der Orbitale, sondern auch eine Änderung ihrer Form. Ein Beispiel für die Berücksichtigung polarisierter Funktionen ist die Mischung von Orbitalen mit der Charakteristik höherer Drehimpulsquantenzahlen zu den Standardbasisfunktionen. Man kann z.B. bei H-Atomen die Einmischung von p-Orbitalen in das s-Orbital zulassen, womit dem kugelsymmetrischen s-Orbital die Möglichkeit gegeben wird, sich räumlich auszurichten und so eventuell energetisch günstigere Molekülorbitale zu formen. Das s-Orbital wird polarisiert.

Nach der Wahl des Basissatzes resultieren die Molekülorbitale aus der numerischen Lösung der Schrödingergleichung. In einer mathematischeren Formulierung heißt das, daß die optimalen Werte für die Molekülorbitalentwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$ bestimmt wurden. Es ist dann einsichtig, daß man der exakten Lösung der Schrödingergleichung umso näher kommt, je „größer“ (mehr Basisfunktionen) und „flexibler“ der gewählte Basissatz ist. Alle Erweiterungen der Basissätze gestatten den Molekülorbitalen schließlich mehr Freiheitsgrade, um sich im Raum ohne Beschränkung auszurichten.

1.2.2 Theoretische Methoden

Hartree-Fock Theorie

Ein übliches quantenmechanisches Verfahren zur Lösung solcher Modellprobleme ist die Variationsrechnung. Man definiert das Energiefunktional gemäß:

$$E[\Psi] \equiv \frac{< \Psi|\hat{H}|\Psi >}{< \Psi|\Psi >} \tag{1.10}$$

Allgemein läßt sich zeigen, daß jeder Zustandsvektor, an dem $E[\Psi]$ stationär ist, Eigenzustand zu $\hat{H}$ ist und umgekehrt. Der zugehörige Wert von $E[\Psi]$ ist der zugehörige Eigenwert von $\hat{H}$. Zudem stellt das Energiefunktional immer eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie E_0 dar:

$$E[\Psi] \geq E_0 \tag{1.11}$$

Setzt man die in Abschnitt 1.1.2 beschriebene Gesamtwellenfunktion in Gl. (1.10) ein, so ergibt sich aus der Forderung $\delta E[\Psi] = 0$ ein Satz von algebraischen Gleichungen, aus denen sich die optimalen Molekülorbitalentwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$ ermitteln lassen (siehe Gl. (1.9)). Das ist gleichbedeutend mit der Ermittlung der besten Eindeterminanten-Wellenfunktion im Hinblick auf die Grundzustandsenergie. Die Lösung dieser Gleichungen gelingt durch ein iteratives Verfahren, das *Hartree-Fock* (HF)-Theorie oder auch Methode des selbstkonsistenten Feldes (SCF) genannt wird. Konvergiert dieses Verfahren, dann ist die Energie minimal und die Molekülorbitale generieren ein Feld, das wiederum die gleichen Orbitale erzeugt.

Elektronenkorrelation

Die HF-Theorie ist die einfachste *ab initio* MO-Methode und auch alle exakteren Methoden starten immer mit einem initialen SCF-Schritt. Ihr hauptsächliches Defizit ist die unvollständige Korrelation der Bewegung der Elektronen. In der HF-Theorie wird die Wechselwirkung der n Elektronen untereinander durch die Annahme beschrieben, daß sich das einzelne Elektron in einem gemittelten Feld der restlichen (n-1) Elektronen bewegt (Zentralfeldnäherung). Nun weisen die Elektronen als geladene Teilchen auch spontane Wechselwirkungen untereinander auf, was dazu führt, daß ihre Bewegungen korreliert sind. Im besonderen wird der Wechselwirkung von Elektronen mit entgegengesetztem Spin keine Rechnung getragen, während quantenmechanische

Effekte zwischen Elektronen mit gleichem Spin teilweise durch die Wahl der Wellenfunktion als Determinante berücksichtigt sind. Da der Effekt der Elektronenkorrelation dafür sorgt, daß die Elektronen räumlich voneinander getrennt bleiben, führt seine Nichtberücksichtigumg dazu, daß die HF-Energien immer höher liegen als die wahren Energien mit der exakten korrelierten Wellenfunktionen. Formal definiert man die Korrelations-Energie als:

$$\Delta E_{(\text{Korrelation})} = E_{(\text{exakt})} - E_{(\text{HF})} \tag{1.12}$$

Der Korrelations-Energie kommt eine herausragende Bedeutung zu, weil sie in der typischen Größenordnung der Energien liegt, die im Laufe chemischer Reaktionen beobachtet werden. Als generelles Problem für ihre Ermittlung stellt sich heraus, daß sich die exakte Lösung der Schrödingergleichung – auch unter der Nutzung von unendlich flexiblen Basissätzen – nicht durch eine einzelne Elektronenkonfiguration, also einer Eindeterminanten-Wellenfunktionen, beschreiben läßt. Eine exaktere Wellenfunktion Ψ muß alternative Elektronenkonfigurationen zulasssen (Ψ_0 stelle die volle Hartree-Fock Mehrelektronen-Gesamtwellenfunktion dar):

$$\Psi = a_0\Psi_0 + a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 + \dots \tag{1.13}$$

Die linearen Koeffizienten a_i lassen sich in einem Variationsverfahren, ähnlich dem oben beschriebenen, ermitteln. Die alternativen Elektronenkonfigurationen lassen sich einfach aus der Referenz-Wellenfunktion Ψ_0 ableiten, indem man neue Determinanten aus ihr konstruiert. Dies gelingt durch die Substitution von besetzten Orbitalen durch virtuelle Orbitale. Physikalisch stellt dies die Einmischung von elektronisch angeregten Zuständen in die Referenz-Wellenfunktion des Moleküls dar. Je nachdem, wie viele Orbitale gleichzeitig ausgetauscht werden, spricht man von *singles (S), doubles (D), triples (T), . . .* , also einfachen, zweifachen, dreifachen, . . . Anregungen oder Substitutionen.

Post-SCF Methoden

Die heute verfügbaren *ab initio* MO-Methoden lassen sich im wesentlichen auf einen der drei unten aufgeführten Ansätze zurückführen, um die Effekte der Elektronenkorrelation zu beschreiben. An dieser Stelle sei noch angemerkt, daß die Dichte-Funktional-Theorien (DFT) andere Verfahren bemühen, um die Elektronenkorrelation zu berücksichtigen.

- Konzept der Configuration Interaction (CI)

  Dies entspricht dem oben beschriebenen Verfahren, mittels Substitutionen s weitere Determinanten aus der Referenz-Wellenfunktionen abzuleiten.

$$\Psi = a_0\Psi_0 + \sum_{s>0} a_s\Psi_s \tag{1.14}$$

  Die resultierende neue Wellenfunktion wird benutzt, um die Grundzustandsenergie als Erwartungswert des Hamilton-Operators zu ermitteln, was nach Gl. (1.11) auf ein variationales Ergebnis führt. Für den Fall, daß alle möglichen Elektronenkonfigurationen berücksichtigt wurden, spricht man von einem vollen CI. Diese Methode stellt die exakte Lösung der nichtrelativistischen Schrödingergleichung unter den Einschränkungen eines endlichen Basissatzes dar. Bei limitierten CI-Entwicklungen bricht man die Entwicklung der Wellenfunktion an einem bestimmten Punkt ab. Man bildet z.B. nur Determinanten aus einfachen und zweifachen Substitutionen (CISD-Methode). Im Gegensatz zu einer vollen CI-Entwicklung ist das Ergebnis nicht mehr „Größen"-extensiv.[a]

- Störungsrechnung (Many Body Perturbation Theory, MBPT)

  Man nimmt an, das Modellsystem $\hat{H}_0$ sei gelöst (das SCF-Ergebnis). Die Einführung eines Störpotentiales $\hat{V}$ gemäß $\hat{H}(g) = \hat{H}_0 + g\hat{V}$ beschreibt jetzt das reale Problem inklusive der Elektronenkorrelation. Die Potenzreihenentwicklung in g führt auf:

$$E_n = E_n^{(0)} + gE_n^{(1)} + g^2E_n^{(2)} + \dots \tag{1.15}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + g\psi_n^{(1)} + g^2\psi_n^{(2)} + \dots \tag{1.16}$$

  Die Größen nullter Ordnung sind aus der *Hartree-Fock*-Lösung bekannt und die Beiträge höherer Ordnung lassen sich berechnen, indem wieder das Konzept der Substitutionen von besetzten durch virtuelle Orbitale benutzt wird. *Møller* und *Plesset* formulierten das Problem der Elektronenkorrelation als Erste im Rahmen der Störungstheorie, was diese Methode auch unter dem Namen

[a] Extensivität garantiert u.a. identische Energien, unabhängig ob zwei nicht wechselwirkende Fragmente getrennt oder als Supermolekül behandelt werden. Das ist eine Vorraussetzung, um Energien unterschiedlich zusammengesetzter Moleküle miteinander zu vergleichen.

Møller-Plesset (MP)-Theorie bekannt machte. Der erste nichtverschwindende Beitrag ist der in zweiter Ordnung (MP2):

$$E^{(2)} = -\sum_t \frac{|<\Psi^{(0)}|\hat{V}|\Psi_t>|^2}{E_t - E^{(0)}} \tag{1.17}$$

Er ist immer negativ und stellt die einfachste Näherung an die Korrelationsenergie dar. Die Beiträge höherer Ordnungen lassen sich ähnlich berechnen und werden entsprechend als MP3, MP4, u.s.w. ... bezeichnet. Da in diesem Fall die Energie nicht als Erwartungswert des Hamilton-Operators bestimmt wird, bildet sie keine Obergrenze für die exakte Energie. Allerdings ist dieses Verfahren in jeder Ordnung „Größen"-extensiv.

- Coupled-Cluster-Theorie (CC)

  Mit der Einführung der Coupled-Cluster-Theorie wurden einige sehr elegante neue Konzepte in die Quantenchemie eingeführt. Der entscheidende Unterschied zu den CI-Verfahren besteht in einem exponentiellen Ansatz für die exakte Wellenfunktion:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}}\Psi_0 \tag{1.18}$$

  Der Operator $\hat{T} = \sum_i \hat{T}_i = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \ldots$ wirkt auf Ψ_0 und erzeugt Substitutionen i-ter Ordnung aus der Referenzwellenfunktion. Der exponentielle Charakter der Wellenfunktion stellt sicher, daß die resultierenden Ergebnisse immer „Größen"-extensiv sind und zwar auch in den Fällen, in denen man sich auf Substitutionen bestimmter Ordnung beschränkt (z.B. berücksichtigt CCSD nur einfache und zweifache Substitutionen durch $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$). Man kann die Coupled-Cluster-Theorie als Verfahren sehen, das systematisch Terme der Störungstheorie (MBPT) addiert. Im Vergleich zu den reinen perturbativen Ansätzen, die alle Terme bis zu einer bestimmten Ordnung summieren, faßt die Coupled-Cluster Theorie bestimmte Terme (die sogenannten verknüpften Diagramme) in allen Ordnungen zusammen.

Dichte-Funktional-Theorie

In der Dichte-Funktional-Theorie ersetzt die Suche nach der exakten Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ die Bestimmung der exakten Wellenfunktion Ψ. Die Wellenfunktion, sowie auch die Grundzustandsenergie, sind nun abhängig von der Elektronendichte gemäß

$\Psi = \Psi[\rho(\vec{r})]$ bzw. $E = E[\rho(\vec{r})]$. In der *Hartree-Fock*-Theorie nimmt die Energie die nachfolgende Form an:

$$E_{\mathrm{HF}} = V_{\mathrm{nuc}} + < hP > + \frac{1}{2} < PJ(P) > - \frac{1}{2} < PK(P) > \tag{1.19}$$

V_{nuc} stellt die Coulomb-Repulsion der Atomkerne dar, P die Dichtematrix, $<hP>$ die Einelektronenenergie (kinetische Energie plus Elektron-Kern Wechselwirkung), $+1/2 <PJ(P)>$ die Coulomb-Repulsion der Elektronen und $-1/2 <PJ(P)>$ ihre quantenmechanische Austauschwechselwirkung. In der Dichte-Funktional-Theorie wird die exakte Austauschenergie für eine Eindeterminanten-Wellenfunktion (das HF-Ergebnis) durch eine allgemeinere Form eines Austausch-Korrelationsfunktionals ersetzt. Dieses kann prinzipiell sowohl die Austauschenergie $E_x[P]$ als auch die in der HF-Theorie fehlende Korrelationsenergie $E_c[P]$ berücksichtigen.

$$E_{\mathrm{KS}} = V_{\mathrm{nuc}} + < hP > + \frac{1}{2} < PJ(P) > + E_x[P] + E_c[P] \tag{1.20}$$

Die Ableitung der Theorie und Berechnung der Energien in einem selbstkonsistenten Verfahren verläuft analog zur HF-Theorie und wird als Kohn-Sham-Theorie bezeichnet. Aus Sicht der Dichte-Funktional-Theorie ist die HF-Theorie ein Spezialfall, der als Austauschfunktional $E_x[P] = +1/2 <PJ(P)>$ und als Korrelationsfunktional $E_c[P] = 0$ wählt.

1.2.3 Startwellenfunktion

Im idealen Fall, der Berücksichtigung aller Substitutionen aus der Eindeterminanten-Startwellenfunktion transformieren sowohl die CI-Methoden als auch der exponentielle Operator in der CC-Theorie die Startwellenfunktion in die exakte Wellenfunktion. In der Praxis hingegen wird in den meisten Fällen die Entwicklung der Startwellenfunktion an einer bestimmten Stelle abgebrochen und ihre korrekte Wahl bekommt Einfluß auf die Genauigkeit und Konvergenz der Näherungslösungen.

- Spin-eingeschränkt (*spin-restricted*)
  In diesem Fall werden die MO-Orbitale ψ_i entweder zweifach oder nicht besetzt. Es reicht folglich ein Molekülorbital aus, um zwei Spinorbitale $(\psi_i\alpha)$, $(\psi_i\beta)$ zu bilden. Diese Startwellenfunktion ist nur für Singulett Zustände in der Nähe ihrer Gleichgewichtsstrukturen geeignet, da sie naturgemäß das Aufbrechen von Bindungen (Elektronenpaaren) nicht korrekt beschreiben kann.

- Spin-uneingeschränkt (*spin-unrestricted*)
  Jedes Elektron bekommt ein eigenes MO-Orbital zugewiesen, was die Anzahl der MO-Orbitale relativ zum spin-eingeschränkten Fall verdoppelt. Die zum obigen Fall äquivalenten Spinorbitale haben die Form $(\psi_i^\alpha \alpha)$ und $(\psi_i^\beta \beta)$. Somit ist die Beschreibung von Radikalen, angeregten Zuständen und anderen Systemen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen möglich. Die Wellenfunktion dissoziiert sauber bei Einfachbindungen, ist allerdings kein Eigenzustand des Gesamtspins mehr:

$$< \Psi_0|\hat{S}^2|\Psi_0(+\Psi_1 + \Psi_2 + \dots) > \neq \ S(S+1) \tag{1.21}$$

  Die Einmischung von höheren Spinzuständen in die Grundzustandswellenfunktion ist eine neue Fehlerquelle. Man spricht auch von spin-kontaminierten Zuständen.

- Spin-projiziert (*spin-projected*)
  Dies entspricht der spin-uneingeschränkten Wellenfunktion. Allerdings wird die größte Spin-Kontaminante mit Hilfe des *Löwdin*-Spinprojektionsoperators nachträglich annihiliert.

- Spin-eingeschränkt, offenschalig (*restricted-open-shell*)
  Dies ist eine spin-eingeschränkte Wellenfunktion, die auch Moleküle mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen beschreiben kann. Wie im spin-eingeschränkten Fall ist sie zwar Eigenzustand von $\hat{S}^2$, dissoziiert aber nicht sauber.

- Mehrdeterminanten-Wellenfunktionen (*multi-reference, multi-configuration*)
  Der direkte Einsatz von Mehrdeterminanten-Startwellenfunktionen kann in vielen Fällen die hauptsächliche Schwäche des *Hartree-Fock*-Ansatzes reduzieren. Darüber hinaus kann auch die Dissoziation von Mehrfachbindungen korrekt beschrieben werden. Es bleibt die Aufgabe, die für die untersuchte Reaktion maßgeblichen Konfigurationen auszuwählen. Mit dieser Untermenge an MO-Orbitalen (dem sogenannten *complete active space*) wird ein volles CI ausgeführt.

Es ist zu berücksichtigen, daß die Stärken und Schwächen der einzelnen Ansätze wesentlich von der benutzten theoretischen Methode (Abschnitt 1.2.2) abhängen. Der Gebrauch einer spin-eingeschränkten Startwellenfunktion in einer unkorrelierten *Hartree-Fock*-Rechnung (RHF) wird, im Fall der Beschreibung eines Bindungsbruches, schon bei geringen Auslenkungen aus der Gleichgewichtsgeometrie zu großen

Fehlern führen. Auf der anderen Seite wird bei Anwendung einer Coupled-Cluster-Methode mit der gleichen Startwellenfunktion (RCC) erst bei einer sehr viel größeren Elongation der zu brechenden Bindung ein Unterschied zu dem entsprechenden Ergebnis für eine spin-uneingeschränkte Startwellenfunktion (UCC) auftreten. Der Grund liegt in der Modifikation der Startwellenfunktion durch die Cluster-Operatoren $\hat{T}_n$.

1.3 Abschließende Übersicht

Die vorangegangenen Ausführungen haben gezeigt, daß die exakte Lösung der Schrödingergleichung sowohl die Konvergenz des Vielteilchen-Ansatzes als auch die der Einteilchen-Beschreibung erfordert. Diese beiden Trends werden in der Tab. 1.1 verdeutlicht.

Grad der Elektronenkorrelation $\longrightarrow$

Anzahl der Basisfunktionen $\longrightarrow$

	HF	MP2	MP3	MP4	CCSD	...	volles CI
Minimal							
double-ζ							
triple-ζ							
Polarisiert							
Diffus							
APNO							
...							
...							
∞	HF-Limit						SG

Tabelle 1.1: Schematische Darstellung der theoretischen Methoden

Die vertikale Richtung trägt der Konvergenz der Einteilchen-Beschreibung durch größere und flexiblere Basissätze Rechnung. Dagegen sind in der Horizontalen die traditionellen *ab initio* Methoden mit steigendem Grad der Elektronenkorrelation aufgetragen. Als einfachste Methode, die die Elektronenkorrelation berücksichtigt, findet sich die MP2-Methode weit links in der Tabelle direkt hinter der *Hartree-Fock*-Theorie. Ein volles CI entspricht dagegen einer exakten Lösung der Schrödingergleichung mit den Einschränkungen des benutzten Basissatzes. Diese Methode erscheint deshalb ganz rechts in der Tabelle. Die unterste Zeile symbolisiert das beste Ergebnis, daß mit dieser Methode erzielbar wäre, also bei der Benutzung eines unendlich flexiblen Basissatzes. Im Falle der HF-Theorie ist dies mit dem Ausdruck „HF-Limit“ angedeutet. Naturgemäß sind die Felder in der letzten Zeile ebenso unbekannt wie die exakte Korrelationsenergie, aber es existieren Verfahren, um Resultate mit endlichen Basissätzen in den Bereich der Sättigung zu extrapolieren. Die rechte Spalte ist dagegen realisierbar, wenn auch momentan beschränkt auf kleine Moleküle und/oder Basissätze. In logischer Konsequenz entspricht der Eintrag „SG“ der exakten Lösung der nicht-relativistischen Schrödingergleichung.

Eine Einordnung der verschiedenen DFT-Methoden in dieses Schema ist nicht ohne weiteres möglich. Die meisten Funktionale berücksichtigen die Elektronenkorrelation zu einem gewissen Grad, aber die Suche nach dem besten Funktional ist ein eher zufälliges Verfahren. Die „besseren“ DFT-Methoden, wie z.B. B3LYP, sind am ehesten mit MP2-Rechnungen vergleichbar, obwohl sie in vielen Fällen auch Ergebnisse liefern, die mit wesentlich höher korrelierten Rechnungen vergleichbar sind. Untersucht man dagegen die Konvergenz hochkorrelierter *ab initio* Methoden in Abhägigkeit vom Basissatz, so stellt man fest, daß zum Beispiel Coupled-Cluster-Rechnungen, wie die CCSD(T)-Methode, mit steigender Größe des Basissatzes den experimentell bestimmten Energien immer näher kommen. Auf der anderen Seite konvergieren selbst die erfolgreichsten DFT-Methoden meist gegen Werte, die um einige kcal/mol vom Experiment entfernt liegen. Dies ist ein sicheres Indiz für eine unvollständige Behandlung der Korrelationsenergie.

Das enorme Interesse an den DFT-Methoden rührt nicht aus einer Konkurrenz zu den momentan besten *ab initio* Methoden, sondern vielmehr aus ihrer Anwendbarkeit auf wesentlich größere Systeme. Während nämlich die benötigte Rechenleistung unkorrelierter SCF-Rechnungen ungefähr mit N^4 steigt[b], skalieren die hochkorrelierten Methoden oft mit N^7 bis N^8. Eine DFT-Rechnung fügt dem SCF-Teil einen zusätzlichen Rechenschritt hinzu und behält im wesentlichen die Abhängigkeit zu N^4 bei, wobei allerdings ein Teil der Elektronenkorrelation berücksichtigt wird.

[b] N ist die Zahl der Basisfunktionen, üblicherweise das 2- bis 5-fache der Zahl der Elektronen im Molekül.

2 Auswahl und Kalibrierung der quantenchemischen Methoden

Das unmittelbare Ziel der quantenchemischen Rechnungen ist die Charakterisierung der unimolekularen Alkoxy-Radikalreaktionen. Betrachtet man die Alkoxy-Radikale von einem strukturellen Standpunkt, dann müssen die in Abb. 2.1 gezeigten Reaktionen berücksichtigt werden.

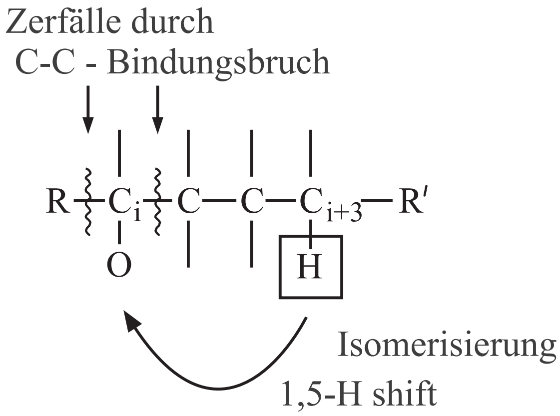


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der relevanten unimolekularen Reaktionswege linearer Alkoxy-Radikale (R, R' = H oder Alkyl-Rest C_nH_{2n+1}).

Von troposphärischer Relevanz sind nur Zerfälle, bei denen eine C-C Bindung zum reaktiven Zentrum (C-O) aufgebrochen wird. Im Fall primärer Alkoxy-Radikale ist somit nur eine Zerfallsreaktion zu bedenken, die in jedem Fall Formaldehyd als ein Produkt liefert. Für den Zerfall sekundärer Alkoxy-Radikale gibt es hingegen zwei relevante Zerfallskanäle. Die Isomerisierung wird erst wichtig, wenn ein sechsgliedriger zyklischer Übergangszustand ausgebildet werden kann. Aus thermodynamischen Überlegungen heraus ist bekannt [14], daß diese Übergangszustände die geringste Ringspannung aufweisen und daher energetisch besonders günstig sind. Die Anzahl der für einen solchen Sechsring benötigten Atome setzt zwingend eine Kettenlänge von $\geq$4 für das Alkoxy-Radikal voraus. Somit ist das 1-Butoxy-Radikal das kleinste isomerisierende Alkoxy-Radikal. Im Hinblick auf eventuelle strukturell bedingte Unterschiede in der Reaktivität ist es sinnvoll, zwischen Isomerisierungen zu differenzieren, die ein H-Atom von einer CH_3- oder einer CH_2-Gruppe abstrahieren. Die zweitgenannte Isomerisierung erfordert allerdings als kleinsten Prototyp das 2-Pentoxy-Radikal. Bei der Auswahl der quantenchemischen Methoden gilt es somit, mehrere Faktoren zu bedenken:

1. Es sollen alle linearen Alkoxy-Radikale bis zu einer Kettenlänge von fünf (C_5) berücksichtigt werden. Die entsprechenden Radikale bestehen aus bis zu sechs schweren Atomen und als solche bestimmen sie durch ihren Verbrauch an Ressourcen die noch anwendbaren Methoden.

2. Alle betrachteten Alkoxy-Radikalreaktionen sollten mit identischen Methoden charakterisiert werden, damit Rückschlüsse auf die relative Reaktivität nicht durch Unterschiede in den Methoden überlagert werden.

3. Alle betrachteten Spezies sind Radikale. Es muß sowohl der Bindungsspaltung als auch dem nicht geschlossenen Charakter der Valenzschale durch den Einsatz einer UHF-Startwellenfunktion Rechnung getragen werden. Damit verbunden sind alle Probleme der Spinkontamination.

4. Es werden die Strukturen und Schwingungsfrequenzen der Gleichgewichtsgeometrien (GG) und Übergangszustände (ÜZ) benötigt. Außer ihrer direkten Bedeutung als Eingabeparameter für nachfolgende RRKM-Rechnungen dienen diese Ergebnisse auch als Grundlage für alle Energieberechnungen und zur Bestimmung von Nullpunktsenergien und Schwingungsenthalpien.

5. Die entscheidende Größe in jeder kinetischen Rechnung ist die Existenz einer Energiebarriere E_0, die im Laufe einer Reaktion überwunden werden muß. Der intrinsische Teil dieser Barriere muß von der Quantenchemie quantitativ und mit hoher Genauigkeit vorhergesagt werden.

Dies alles hat unter der Prämisse einer bestmöglichen Beschreibung der unimolekularen Alkoxy-Radikalreaktionen zu geschehen. Während erfahrungsgemäß eine ausreichend exakte Beschreibung der geometrischen Strukturen und Frequenzen durch verschiedene Standardmethoden möglich ist, stellt das unter Punkt 5 angestrebte Ziel auch heute noch eine große Herausforderung für die Quantenchemie dar.

2.1 Auswahl der Methoden

Zur Bestimmung der intrinsischen Energiebarrieren ist es notwendig, die molekularen Energiedifferenz zwischen dem Alkoxy-Radikal in seinem Gleichgewichtszustand und dem zur jeweiligen Reaktion korrespondierenden Übergangszustand zu berechnen. Anhand von Tabelle 1.1 ist ersichtlich, daß idealerweise eine hochkorrelierte Methode, z.B. ein volles CI oder eine Coupled-Cluster-Rechnung, in Verbindung mit einem großen Basissatz benötigt wird, um ein bestmögliches Ergebnis zu erzielen. Dies ist vielleicht für das Methoxy- und Ethoxy-Radikal noch möglich, aber spätestens bei den größeren Radikalen bis hoch zum Pentoxy lassen die momentan verfügbaren Ressourcen diese Rechnungen in der Praxis nicht zu. Eine Alternative bieten hier spezielle Komposit-Methoden, die speziell für Energievorhersagen von hoher Genauigkeit entwickelt wurden. Rechnungen dieser Art beinhalten zumeist eine semi-empirische Korrektur, die Abweichungen von einem Standardsatz experimentell sehr genau bekannter Energien minimiert. Die Grundidee dieser Komposit-Methoden ist es, eine nicht durchführbare, große Rechnung durch mehrere kleine zu ersetzen. Man nutzt dabei aus, daß Terme in höheren Ordnungen der Störungsrechnung kleinere Beiträge zur Gesamtenergie leisten. Sie konvergieren daher auch schneller in Bezug auf die Größe des Basissatzes. In der Praxis wird zunächst eine Grundenergie mit einer einfacheren theoretischen Methode berechnet, bei der aber ein sehr großer Basissatz benutzt wird. Anschließend werden höhere Korrekturen mit sukzessiv kleiner werdenden Basissätzen berechnet und additiv der Grundenergie hinzugefügt. Insgesamt ergibt sich ein erheblicher Vorteil für den benötigten Rechenaufwand.

Das generelle Konzept läßt sich anhand des additiven G2(MP2,SVP)-Schemas verdeutlichen:

$$E(\text{G2,MP2,SVP}) = E(\text{QCISD(T)/6-31G(d)}) + \Delta E_{\text{MP2}} + E_{\text{HLC}} + E_{\text{ZPE}} \tag{2.1}$$

$$\text{wobei:} \quad \Delta E_{\text{MP2}} = E(\text{MP2/6-311+G(3df,2p)}) - E(\text{MP2/6-31G(d)})$$

Mit E_{HLC} ist eine semi-empirische Korrektur bezeichnet, die nur abhängig von der Anzahl der gepaarten und ungepaarten Valenzelektronen ist. Sie verbessert sehr effektiv die Übereinstimmung von Theorie und Experiment. E_{ZPE} korrigiert die Gesamtenergie des Moleküls um seine Nullpunktsschwingungsenergie.

Aus dieser Idee sind zwei dokumentierte Familien von additiven *ab initio* Methoden entstanden. Die jüngere ist die Familie der CBS (Complete Basis Set)-Methoden, die von Ochterski und Peterson entwickelt wurden [15, 16]. Bekannter sind dagegen die Gaussian-2-Methoden, die auf der Arbeit von Pople *et al.* beruhen [17–21]. Sie approximieren eine Energie, die einer Einzelrechnung auf dem Niveau QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)[a] entspricht. Die verschiedenen Mitglieder der Gaussian-2-Familie unterscheiden sich dabei in der Komplexität ihrer additiven Terme und damit in der Güte ihrer Approximation.

Allen Komposit-Methoden ist gemeinsam, daß sie eine feste Abfolge von Einzelrechnungen definieren, angefangen von der theoretischen Methode zum Auffinden der Molekülstruktur bis hin zur Bestimmung der Nullpunktsschwingungsenergie, um daraus eine molekulare Gesamtenergie zu berechnen. Die Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die auf diese Weise erzielbare Zuverlässigkeit von Energievorhersagen. Alle dafür nötigen Daten sind der entsprechenden Originalliteratur entnommen worden [15–20].

Modellchemie	MAD[55 Atom.]	MAD[Alle 125]	Max. X
G2	1.16	1.21	5
G2(B3LYP,MP2,CC)	1.29		
G2(B3LYP,MP2)	1.32		
G2(MP2)	1.31	1.58	6
G2(MP2,SVP)	1.34	1.63	
CBS-QCI/APNO	0.52	0.53	4*
CBS-Q	0.80	1.01	6
CBS-q	1.36	1.71	10
CBS-4	1.72	1.98	14

Tabelle 2.1: Mittlere absolute Abweichung (MAD in kcal/mol) verschiedener additiver Methoden von 55 experimentellen Atomisierungsenergien (G2-1 Test-Satz) und den um weitere 70 Energien vergrößerten G2-2 Testsatz. Die letzte Spalte deutet die Maximalgröße eines noch berechenbaren Moleküls an (X bezeichnet die Zahl der nicht H-Atome im Molekül.)

[a] Die QCISD(T)-Methode ist von Pople *et al.* eingeführt worden. Ihre Namensgebung: Quadratic CI ist mißverständlich. Sie ist keine echte CI-Methode, da sie weder variational noch als Erwartungswert des Hamiltonoperators berechnet wird. Vielmehr ist die QCI-Methode eine vereinfachte Implementation der Coupled-Cluster-Theorie und ist zum Teil mit der CCSD(T)-Methode vergleichbar.

2.2 Kalibrierung auf Alkoxy-Radikale

Bei der Charakterisierung der Alkoxy-Radikalreaktionen interessieren wesentlich die Energiedifferenzen, die beim Aufbrechen und der Bildung von Bindungen entstehen. Infolgedessen ist es naheliegend, Atomisierungsenergien als empfindlichen Indikator für eine erste Beurteilung der verschiedenen Methoden heranzuziehen. Um eine spezifische Kalibrierung auf Alkoxy-Radikale zu erreichen, ist es legitim, den als Referenz hinzugezogenen G2-1 Testsatz von 55 gut bekannten Atomisierungsenergien auf Moleküle einzuschränken, die dem Modellproblem am nächsten kommen. Explizit wurden nur Moleküle berücksichtigt, die nur Einfachbindungen des Typs C-C, C-H, C-O und O-H enthalten. Der letztgenannte Bindungstyp wird berücksichtigt, weil im Fall der Isomerisierung eine partielle O-H Bindung ausgebildet wird.

Die beiden Tabellen 2.2 a und 2.2 b zeigen die Ergebnisse verschiedener Methoden in Form der Abweichungen der Theorie vom Experiment. Die Resultate für die acht Moleküle von OH bis C_2H_6 sind der Literatur entnommen. Die Atomisierungsenergie für Propan ist an dieser Stelle zusätzlich berechnet worden, um auch größere Moleküle in den Testsatz aufzunehmen. Im Hinblick auf die Berechnung von kritischen Energiebarrieren, beginnend mit dem Ethoxy-Zerfall bis hinauf zu den Pentoxy-Radikalreaktionen, bleibt zu untersuchen, ob und auf welche Weise eventuelle Fehler mit der Molekülgröße skalieren. Die homologe Reihe der Alkane von Methan bis Propan sollte darüber Aufschluß geben.

Zusätzlich zu den oben vorgestellten Komposit-Methoden ist noch eine DFT-Methode aufgenommen worden. Das B3LYP-Hybrid-Funktional [22] definiert in Zusammenhang mit Pople's 6-311+G(3df,2p) Basissatz bis zum jetzigen Zeitpunkt das beste Ergebnis, das mit einer DFT-Theorie auf dem G2-Testsatz erzielt wurde [23, 24]. Als Basisgeometrien wurden dabei sowohl B3LYP/6-311+G(3df,2p) als auch B3LYP/6-31G(d) optimierte Strukturen benutzt. Allerdings führten Geometrieoptimierungen mit dem wesentlich größeren 6-311+G(3df,2p) Basissatz zu keiner signifikanten Verbesserung der Atomisierungsenergien [23] und werden daher nicht gesondert aufgeführt. Alternativ sind noch B3LYP-Ergebnisse gezeigt, die mit dem aug-cc-pVTZ Basissatz berechnet wurden und ebenfalls auf B3LYP/6-31G(d) optimierten Strukturen basieren [23].

(a)	G2 (B3LYP,MP2)	G2 (B3LYP,MP2,CC)	B3LYP/ 6-311+G(3df,2p)	B3LYP/ aug-cc-pVTZ
OH	0.1	0.2	1.8	1.6
CH	−0.1	0.0	1.6	1.5
CH_2 ($^1A_1$)	0.2	0.4	0.0	−0.2
CH_2 ($^3B_1$)	−2.1	−2.0	1.8	1.6
CH_3OH	−0.1	0.3	−0.5	−1.5
CH_3	−2.2	−1.9	2.3	2.1
CH_4	−1.9	−1.5	0.5	0.2
C_2H_6	−3.6	−3.0	−1.2	−1.6
C_3H_8	−5.2	−4.4	−3.8	−4.5
MAD[8+1]	**1.72**	**1.52**	**1.50**	**1.64**
(MAD[55])	(1.32)	(1.29)	(2.20)	(2.59)

(b)	CBS-4	CBS-q	CBS-Q	G2 (MP2,SVP)	G2 (MP2)	G2
OH	−0.2	0.1	0.4	0.0	0.5	0.3
CH	−0.3	0.5	−0.1	0.5	0.3	0.6
CH_2 ($^1A_1$)	−1.8	0.6	−0.1	1.3	1.0	1.4
CH_2 ($^3B_1$)	0.1	−1.3	−1.0	−1.5	−1.4	−1.0
CH_3OH	0.3	−0.5	0.4	1.0	1.9	1.5
CH_3	0.3	0.2	−0.2	−0.7	−0.5	−0.1
CH_4	0.6	1.2	−0.2	−0.1	0.2	0.7
C_2H_6	1.7	1.0	−0.8	−0.3	−0.4	0.3
C_3H_8	2.9	0.9	−1.8	0.1	−0.8	0.2
MAD[8+1]	**0.91**	**0.70**	**0.56**	**0.61**	**0.78**	**0.68**
(MAD[55])	(1.72)	(1.36)	(0.80)	(1.34)	(1.31)	(1.16)

Tabelle 2.2: Absolute Abweichungen (in kcal/mol) verschiedener Methoden von den Atomisierungsenergien neun ausgesuchter Moleküle. Davon entstammen acht dem G2-1 Test-Satz und sind den Ref. [15, 16, 18–20, 23] entnommen. Die des Propans wurde in dieser Arbeit berechnet. Zusätzlich sind die mittleren absoluten Abweichungen für diese 9 Energien (MAD[8+1]) und für alle 55 (MAD[55]) des kompletten G2-1 Test-Satzes aufgeführt. Die Methoden der oberen Tabelle (a) nutzen B3LYP Geometrien, die der unteren (b) HF oder MP2 Geometrien.

2.3 Vorläufige Folgerungen und offene Fragen

Die Ergebnisse der verschiedenen Methoden, die zum einen auf dem kompletten Satz der 55 Atomisierungsenergien und zum anderen auf dem Satz der neun speziell ausgewählten Verbindungen basieren, lassen diverse Trends erkennen.

Vertreten durch das B3LYP-Funktional, markieren die DFT-Methoden das untere Ende der Leistungsskala. Im günstigeren Fall des 6-311+G(3df,2p) Basissatzes beträgt die mittlere absolute Abweichung (MAD) vom Experiment bei Berücksichtigung aller 55 Moleküle 2.20 kcal/mol. Wenn man sich auf die neun Referenzmoleküle beschränkt, die das Alkoxy-Problem repräsentieren sollen, dann sinkt der Fehler zwar auf 1.50 kcal/mol, er liegt aber immer noch über dem mit anderen Methoden erzielbaren Ergebnis. Generell liefern die in Tabelle 2.2 a aufgeführten Methoden die schlechteren Ergebnisse mit dem verkleinerten Testsatz. Ihnen ist gemeinsam, daß sie im Gegensatz zu den in Tabelle 2.2 b gezeigten Methoden auf B3LYP optimierten Geometrien basieren.

In diesem Sinn fällt weiterhin auf, daß mit Ausnahme der G2(B3LYP,MP2)- und G2(B3LYP,MP2,CC)-Theorien alle Methoden ihre mittlere Abweichung (MAD) vom Experiment reduzieren können, wenn man sich auf den kleineren Satz von Atomisierungsenergien beschränkt. Die beiden oben genannten G2-Modifikationen unterscheiden sich von der ursprünglichen G2(MP2)-Theorie im wesentlichen nur dadurch, daß sie ihre Energieberechnungen statt auf MP2 auf B3LYP optimierten Geometrien aufsetzen. Der differenzierte Vergleich dieser drei additiven Methoden impliziert weitere Schlußfolgerungen. Bedenkt man, daß die mittleren absoluten Abweichungen der drei Methoden auf dem kompletten Testsatz mit $\approx$1.3 kcal/mol fast identisch sind, dann kann ein wesentlich besseres Ergebnis der G2(MP2)-Methode bei den untersuchten neun Molekülen nur bedeuten, daß der Fehler bei den restlichen Molekülen des Testsatzes deutlich größer sein muß. Insbesondere ist er auch deutlich größer als der der G2(B3LYP,MP2)- und G2(B3LYP,MP2,CC)-Methoden. Wenn man sich auf Moleküle beschränkt die nur C-C, C-H, C-O und O-H Einzelbindungen aufweisen, läßt es sich vermuten, daß MP2 optimierte Geometrien den B3LYP optimierten vorzuziehen sind. Andererseits ist von den B3LYP Geometrien eine bessere Leistung zu erwarten, wenn die Moleküle auch andere Atome als nur C, H und O enthalten.

Die Tatsache, daß vermeintlich „bessere“ Methoden – wie G2(B3LYP,MP2) und G2(B3LYP,SVP,CC) – auf einer ausgesuchten Klasse von Molekülen schlechtere Ergebnisse liefern können als vermeintlich „schlechtere“ – wie CBS-4, CBS-q oder

G2(MP2,SVP) – verwundert nicht, wenn man bedenkt, daß alle Methoden so generell wie möglich definiert sind, um für alle Elemente des Periodensystems anwendbar zu sein. Dadurch hat jede Modellchemie „worst-case“-Fälle und Klassen von Reaktionen und Molekülen, bei denen bessere Ergebnisse erzielt werden als bei anderen. Dies verdeutlicht nochmals die Notwendigkeit einer Kalibrierung der verschiedenen Methoden, wann immer eine neue Klasse von Molekülen zu untersuchen ist.

Letztendlich ist aber nicht nur die absolute Größe des Fehlers für diese neun Moleküle interessant. Vielmehr muß untersucht werden, wie sich diese Fehler bei der Anwendung auf ähnliche, aber größere Moleküle verhalten. Betrachtet man beispielsweise die Abweichungen vom Experiment in der Folge vom Methan über das Ethan zum Propan, so stellt man ein stetiges Anwachsen des Fehlers bei fast allen Methoden fest. Selbst die offensichtlich beste Methode, CBS-Q, weicht bei der Atomisierungsenergie von Propan um 1.8 kcal/mol vom experimentellen Wert ab. Dieser Fehler ist wesentlich größer, als er aufgrund statistischer Überlegungen[b] auftreten sollte. Aufgrund dieses Trends ist zu erwarten, daß der Fehler noch weiter anwächst, wenn man größere Alkane wie Butan oder Pentan betrachtet. Die G2(MP2,SVP)-Methode zeichnet sich hier sowohl durch ein neutrales Verhalten als auch durch einen generell sehr niedrigen mittleren Fehler von 0.61 kcal/mol bei Anwendung auf die neun Referenzmoleküle aus. Ähnlich gute Ergebnisse liefern die CBS-q, CBS-Q und G2-Theorien, wobei die letzteren beiden allerdings beträchtlich höhere Rechenressourcen benötigen.

Anhand des G2-Testsatzes läßt sich ersehen, daß alle Komposit-Methoden für Moleküle in ihren Gleichgewichtsstrukturen (d.h. lokalen Minima auf der Hyperfläche der potentiellen Energie (PES)) definiert worden sind. Es ist zwar nachgewiesen worden, daß die Annahme der Additivität der einzelnen Komponenten gut erfüllt ist [17], aber es ist relativ wenig über die Qualität dieser Methoden bekannt, wenn man sie auf Moleküle fern ab ihrer Gleichgewichtsstrukturen anwendet. Da in dieser Arbeit kritische Energiebarrieren berechnet werden, müssen auch die Energien der entsprechenden Übergangszustände exakt bestimmt werden. Das wirft neue Fehlerquellen auf, da ohne Ausnahme alle Methoden mit einer UHF-Referenz-Wellenfunktion starten, Übergangszustände aber in der Regel ein Multireferenz-Problem darstellen.

[b] Fehler in *ab initio* Rechnungen sind generell nicht statistischer Natur, sondern lassen sich immer auf eine unzureichende theoretische Beschreibung zurückführen. Allerdings führen die Komposit-Methoden eine neue Art von Fehler ein, indem jede ihrer Teilrechnungen einen definierbaren Fehler aufweist und die Summe dieser voneinander unabhängigen Einzelfehler wieder annähernd statistisch verteilt ist. Für eine weitere Diskussion wird auf [15] verwiesen.

Der Sachverhalt läßt sich verdeutlichen, wenn man ein dissozierendes Molekül betrachtet. Im Gleichgewichtszustand läßt sich die exakte Gesamtwellenfunktion als Überlagerung aller möglichen Determinanten (Elektronenkonfigurationen) aus einer einzelnen Referenz-Wellenfunktion darstellen (siehe Abschnitt 1.2.2 und 1.2.3). Man spricht von einer Single-Referenz (SR) bzw. Single-Referenz Multi-Configuration (SR-MC) Wellenfunktion. Im Übergangszustand hat das Molekül jedoch oft schon den Charakter der beiden entstehenden Fragmente angenommen. Entsprechend benötigt man für jedes Fragment eine separate Referenz-Wellenfunktion. Die Überlagerung dieser beiden Referenzwellenfunktionen, die selbst jeweils wieder aus mehreren Elektronenkonfigurationen bestehen können, bildet die korrekte Gesamtwellenfunktion für den Übergangszustand. Man bezeichnet dies als Multi-Referenz (MR) bzw. Multi-Referenz Multi-Configuration (MR-MC) Wellenfunktion.

Es bleibt zu untersuchen, in welchem Maß Verbesserungen in den einzelnen Methoden nötig und auch möglich sind. Jede Komposit-Methode stellt eine wohldefinierte Modellchemie dar, deren Komponenten gegeneinander abgewogen sind. Deshalb gibt es generell keine Möglichkeit, interne Komponenten zu modifizieren, ohne daß zumindest der vorhandene semi-empirische Term neu bestimmt werden muß.

Ein weiteres praktisches Problem ist dadurch gegeben, daß diese Komposit-Methoden in vielen *ab initio* Programmen nicht implementiert sind und falls doch, dann besteht keine Möglichkeit sie auf Übergangszustände anzuwenden. Insofern ist es nötig, die Komponenten der einzelnen Methoden zu identifizieren, die Einzelrechnungen manuell auszuführen und die Ergebnisse anschließend zur korrekten Gesamtenergie zusammenzufügen. Dieser Arbeitsschritt findet sich zusammen mit einer Beschreibung der Abfolge und Implementation der einzelnen Rechnungen mittels GAUSSIAN94 im Anhang. Insbesondere die Umsetzung der CBS-Rechnungen, angewandt auf Übergangszustände, ist nach bestem Wissen hier erstmals explizit aufgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion der quantenchemischen Rechnungen

Alle quantenchemischen Rechnungen sind im wesentlichen mit dem Programmpaket GAUSSIAN 94 [25] ausgeführt worden. Als Rechenplattform diente ein Parallelrechner des Typs IBM/SP2 mit 22 Rechenknoten. Mit Hilfe der GAUSSIAN 94/ LINDA Erweiterung konnte ein Teil der Rechnungen im Parallelbetrieb von maximal acht Prozessoren durchgeführt werden. Weitere Ergebnisse wurden mit einem Arbeitsplatzrechner und der GAUSSIAN 98W Version des Programmpaketes erzielt.

3.1 Generelle Rechnungen und Anmerkungen

3.1.1 Geometrieoptimierungen

Im ersten Schritt wurden die möglichen Strukturen der Alkoxy-Radikale auf dem UHF/3-21G* Niveau optimiert. In Fällen, in denen das energetisch günstigste Konformer nicht eindeutig identifiziert werden konnte, wurden die entsprechenden Strukturen mit sukzessiv höheren Methoden optimiert. Dies geschah in der Reihenfolge UHF/6-31G(d), UMP2(FU)/6-31G(d) und, falls notwendig, einer Energieberechnung mit Hilfe der G2(MP2,SVP)-Theorie. Alle Optimierungen und insbesondere die der primären Alkoxy-Radikale sind von Konvergenzproblemen begleitet. In allen Fällen konnten diese durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen gelöst werden:

1. Berechnung von analytischen zweiten Ableitungen der Energie am Startpunkt oder an jedem Punkt der Geometrieoptimierung.
2. Nutzung eines Algorithmus mit quadratischer Konvergenz.
3. Stabilitätsprüfung mit anschließender Optimierung der Startwellenfunktion.

Wenn das energetisch günstigste Konformer identifiziert war, wurden die korrespondierenden Übergangszustände für die Zerfalls- und Isomerisierungsreaktionen lokalisiert. Jeder Geometrieoptimierung folgte eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen auf dem entsprechenden theoretischen Niveau. Die Gleichgewichts-Strukturen wurden verifiziert durch das alleinige Auftreten reeller Schwingungsfrequenzen und positiver Eigenwerte der Hesse-Matrix, die Übergangszustände durch die Existenz genau einer imaginären Schwingungsfrequenz und eines negativen Eigenwertes, entsprechend einem Sattelpunkt auf der Hyperfläche der potentiellen Energie. Zusätzlich wurde durch die Verfolgung der Reaktionskoordinate entlang des Pfades minimaler Energie sichergestellt, daß der ermittelte Übergangszustand das jeweilige Alkoxy-Radikal mit dem gewünschten Produkt verbindet (IRC-Rechnung). Die so ermittelten Geometrien bilden die Grundlage für eine genauere Bestimmung der Energien mittels der CBS-4, CBS-q und G2-Methoden. Als Alternative zu den klassischen *ab initio* Methoden wurden im nächsten Schritt alle Strukturen und Schwingungsfrequenzen mit Hilfe des B3LYP-Funktionals berechnet. Dabei wurde wiederum der 6-31G(d) Basissatz benutzt, der im Folgenden als Standardbasissatz für Geometrieoptimierungen angenommen wird, falls es nicht explizit anders aufgeführt wird. Somit stehen für alle Alkoxy-Radikale und ihre Übergangszustände Geometrien und Frequenzen auf den theoretischen Niveaus UHF/3-21G*, UHF/6-31G(d), UMP2(FU)/6-31G(d) und B3LYP/6-31G(d) zur Verfügung.

Da in einigen Fällen auch CBS-Q Rechnungen ausgeführt wurden, mußten auch UHF/6-31G† und UMP2(FC)/6-31G† Strukturen und Frequenzen berechnet werden, wie es in dieser Modellchemie vordefiniert ist. Es wurden weitere Geometrieoptimierungen auf höheren theoretischen Niveaus und mit größeren Basissätzen vorgenommen, um ihren Einfluß auf die resultierenden Energievorhersagen zu testen. Das Ziel war es, durch Modifikationen in den Basisgeometrien der vorhandenen Komposit-Methoden eine verbesserte Beschreibung im Bereich der Übergangszustände zu erreichen. Diese Ergebnisse werden an entsprechender Stelle molekülspezifisch diskutiert und ausgewertet.

3.1.2 Schwingungsfrequenzen, Nullpunktsenergien und Skalierungsfaktoren

Um die korrekte Grundzustandsenergie eines Moleküls bei einer Temperatur von T=0 K zu bestimmen, muß neben der direkt berechneten absoluten molekularen Energie auch die Nullpunktsschwingungsenergie E_{ZPE} berücksichtigt werden. Soll zudem die Grundzustandsenergie bei endlichen Temperaturen berechnet werden, müssen thermische Korrekturen bezüglich der Schwingungsenthalpie, der Translationsenergie und der Rotationsenergie hinzugefügt werden. Die entsprechenden Beiträge zur Nullpunktsenergie und Schwingungsenthalpie lassen sich mittels Standardbeziehungen aus der statistischen Mechanik berechnen, falls die Frequenzen ν_i der Normalschwingungen des Moleküls bekannt sind. Nimmt man das Verhalten eines idealen Gases an, so ergibt sich für die Änderung der Schwingungsenthalpie eines Moleküls von T=0 K auf eine Temperatur T:

$$\Delta H_{\mathrm{vib}}(T) = H_{\mathrm{vib}}(T) - H_{\mathrm{vib}}(0) = Nh \sum_i \frac{\nu_i}{e^{h\nu_i/k_B T} - 1} \tag{3.1}$$

$$\text{wobei} \quad H_{\mathrm{vib}}(0) = E_{\mathrm{ZPE}} = \frac{1}{2} h \sum_i \nu_i \tag{3.2}$$

Die Konstanten N, h, k_B haben ihre übliche Bedeutung als Avogadro-Zahl, Plancksches Wirkungsquantum und Boltzmann-Konstante. Es ist üblich, die aus quantenchemischen Rechnungen resultierenden Schwingungsfrequenzen im Sinne einer Anharmonizitätskorrektur zu skalieren. Die geeigneten Skalierungsfaktoren können der Literatur entnommen werden [15, 21, 26] und variieren mit ihrem jeweiligen Anwendungszweck. Die Tabelle 3.1 zeigt geeignete Skalierungsfaktoren für die in dieser Arbeit durchgeführten Frequenzberechnungen:

Methode	Gesamt-Spektrum	Nullpunkts-Energien	Niedrige Frequenzen
HF/3-21G*	n/a	0.91671	n/a
HF/6-31G(d)	0.8929	0.9135	0.9061
HF/6-31G†	n/a	0.91844	n/a
MP2(FU)/6-31G(d)	0.9427	0.9661	1.0214
B3LYP/6-31G(d)	0.9614	0.9806	1.0013

Tabelle 3.1: Skalierungsfaktoren für Schwingungsfrequenzen, die aus unterschiedlichen quantenchemischen Methoden berechnet wurden. Es wird unterschieden zwischen Faktoren zur Berechnung des Gesamtspektrums, der Nullpunktsenergie und der besten Anpassung an niederfrequente Schwingungen.

Die Standard-Skalierungsfaktoren der Schwingungsfrequenzen wurden jeweils durch Minimierung der Fehlerquadrate zu experimentell gemessenen Frequenzen bestimmt. Anpassungen dieser Art haben den Nachteil, daß sie die höheren Frequenzen überproportional bewerten. Aus diesem Grund existieren alternative Skalierungsfaktoren, die aus einer Anpassung der inversen Frequenzen abgeleitet sind. Diese sind besser geeignet, wenn eine höhere Exaktheit bei niedrigen Frequenzen gefordert wird. Ein weiterer Skalierungsfaktor ist darauf optimiert, experimentell bestimmte Nullpunktsenergien möglichst exakt über Gl. (3.2) zu reproduzieren.

Bei der Berechnung der unter Gl. (3.1) und Gl. (3.2) aufgeführten Beiträge wurden jeweils die für die Nullpunktsenergien geeigneten Skalierungsfaktoren benutzt. Die einzige Ausnahme bilden auf dem HF/6-31G(d) Niveau berechnete Schwingungsfrequenzen. Hier kam der Standardskalierungsfaktor von 0.8929 zum Einsatz, weil die semi-empirischen Korrekturterme der G2-Theorien darauf abgestimmt sind [21].

3.1.3 Kritische Energiebarrieren

Formal läßt sich die intrinsische Energiebarriere jeder Reaktion als Differenz der Grundzustandsenergien des Übergangszustandes und des Reaktanden bei T=0 K darstellen. Jede der in Abschnitt 2.1 vorgestellten additiven Methoden besteht aus einer festgelegten Abfolge von Einzelrechnungen, um die absolute Gesamtenergie einer molekularen Struktur zu bestimmen. Dies umfaßt auch die Berechnung der Nullpunktsenergie aus den Schwingungsfrequenzen.

In einer chemischen Reaktion sind allerdings die relativen Energiedifferenzen der beteiligten Moleküle und Übergangszustände von größerem Interesse als ihre absoluten Energien. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die kritischen Barrierenhöhen in einen Anteil aufzuspalten, der auf der reinen elektronischen Energiedifferenz beruht und einen zweiten, der die Differenz in den Nullpunktsenergien widerspiegelt. Durch diese strikte Trennung wird es ermöglicht, die Komposit-Methoden auf Schwächen in ihrer Anwendung auf Übergangszustände zu untersuchen, wie sie insbesondere durch eine unvollständige Beschreibung der Molekülstrukturen und der zugehörigen Schwingungsfrequenzen entstehen können.

Im Einzelnen wurden die folgenden additiven Methoden angewandt, wie es sich aus systematischen Gründen als notwendig erwiesen hat und aus Gründen der benötigten Rechenzeit möglich war: CBS-4, CBS-q, CBS-Q, G2(MP2,SVP), G2(MP2), G2(B3LYP,MP2), G2(B3LYP,MP2,CC), G2 und G2Q. Da jede dieser zusammengesetzten Methoden fest vorgeschriebene theoretischen Methoden zur Berechnung ihrer Basisgeometrien und Schwingungsfrequenzen vorschreibt, sind damit in jedem Fall auch quantitative Unterschiede in den Nullpunktsenergien zu erwarten. Zusätzlich wurden die molekularen Energien und Energiedifferenzen durch einfache B3LYP/6-311+G(3df,2p) Rechnungen („Single Points") bestimmt. Diese Rechnungen wurden sowohl auf den B3LYP als auch auf den MP2(FU) optimierten Geometrien ausgeführt. Um die Zuverlässigkeit von DFT-Rechnungen in Verbindung mit diffusen Basissätzen zu garantieren, wurden alle Energien mit der Option `SCF = tight` berechnet, was gleichbedeutend mit strengeren Konvergenzkriterien ist.

Alle Ergebnisse sind derart tabelliert, daß, abhängig vom theoretischen Niveau, die reinen elektronischen Energiedifferenzen ($E_{\text{ÜZ}} - E_{\text{GG}}$) zwischen dem entsprechenden Übergangszustand und dem reagierenden Alkoxy-Radikal aufgeführt werden. Anschließend folgt die Differenz der Nullpunktsenergien, die im Folgenden mit ΔE_{ZPE} bezeichnet und verkürzt Nullpunktskorrektur genannt wird. Die resultierende Höhe der kritischen Energiebarriere bzw. der Aktivierungsenthalpie (siehe nächsten Abschnitt) ist durch die Summe der elektronischen Energiedifferenz und der passenden Korrektur gegeben. In den verschiedenen Komposit-Methoden ist dabei fest vorgeben, mit welcher theoretischen Methode und mit welchem Skalierungsfaktor die Nullpunktskorrektur auszuführen ist.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß Änderungen in einzelnen Schritten einer definierten additiven Modellchemie nicht ohne weiters möglich sind, da die entsprechenden Komponenten aufeinander abgestimmt sind und die semi-empirischen Terme daraufhin optimiert wurden. Gerade die weniger rechenintensiven Methoden, wie z.B. CBS-4, wurden für große Moleküle entwickelt, die sonst nur mit den einfachsten Methoden studiert werden könnten. Alle Einzelschritte in der Berechnung der Gesamtenergie sind derart ausgewählt, daß sich ihre spezifischen Schwächen in vielen Fällen kompensieren. Versucht man einen einzelnen Rechenschritt zu verbessern, kann das durchaus zu schlechteren Ergebnissen führen. Alle Modifikationen benötigen daher besondere Vorsicht und eine sorgfältige Diskussion.

3.1.4 Aktivierungsenthalpien

Eine kritische Energiebarriere E_0 entspricht der Aktivierungsenthalpie bei T=0 K. Sollen Aktivierungsenthalpien $\Delta H^{\ddagger}$ bei anderen Temperaturen bestimmt werden, müssen zusätzlich die Differenzen in den temperaturabhängigen Beiträgen zur Enthalpie berücksichtigt werden. Es wird dabei angenommen, daß die thermischen Beiträge der Translations- und Rotationsenergien nach dem Prinzip der Gleichverteilung als $1/2\ kT$ pro Freiheitsgrad gegeben sind. Unter diesen Annahmen, und weil die Anzahl der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade des Alkoxy-Radikals und des korrespondierenden Übergangszustandes bei allen betrachteten Reaktionen identisch bleibt, reicht es, die Gleichungen (3.1) und (3.2) jeweils für den Übergangszustand (ÜZ) und den Reaktanden in seiner Gleichgewichtskonfiguration (GG) auszuwerten. Die Differenz $H_{\text{vib,ÜZ}}(T) - H_{\text{vib,GG}}(T)$ bildet die komplette thermische Korrektur $\Delta H_{\text{ZPE,T}}$, inklusive der Unterschiede in den Nullpunktsenergien. Im Hinblick auf kinetische Rechnungen unter atmosphärisch relevanten Bedingungen, werden die thermischen Beiträge für eine Temperatur von T=298 K ausgeführt. Auch ohne kinetische Rechnungen lassen sich so aus quantenchemischen Ergebnissen die ausschließlich experimentell definierten Arrhenius-Aktivierungsenergien berechnen. Der exakte Zusammenhang zwischen den Begriffen Arrhenius-Aktivierungsenergie E_∞, kritische Energiebarriere E_0 und Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ ist dabei für unimolekulare Reaktionen im Hochdruck-Grenzbereich gegeben durch:

$$E_\infty = -k_B \frac{\partial \ln k_{uni}^\infty}{\partial 1/T} = \underbrace{E_0 - k_B \frac{\partial \ln Q^\dagger/Q}{\partial 1/T}}_{\Delta H^\ddagger} + k_B T \qquad (3.3)$$

Alle Größen tauchen in ihren Standardbedeutungen auf, wobei in der Berechnung der Zustandssummen $Q^\dagger$ bzw. Q die jeweiligen Nullpunktsenergien zu berücksichtigen sind.

3.1.5 Vergleich mit dem Experiment

Die Qualität der *ab inito* Rechnungen sollte anhand der Genauigkeit beurteilt werden, mit der sie experimentelle Messungen wiedergeben können. Leider sind sowohl die Strukturen als auch die Schwingungsfrequenzen von Übergangszuständen dem Experiment in der Regel nicht zugänglich. Im speziellen Fall der kurzlebigen Alkoxy-Radikale ist die Situation nur unwesentlich besser. In noch größerem Maß gilt das für die intrinsischen Energiebarrieren auf reaktiven Hyperflächen, die prinzipiell nicht experimentell bestimmbar sind.

Auf der anderen Seite lassen sich aus den theoretischen Daten makroskopisch beobachtbare Größen wie Geschwindigkeitskonstanten oder Arrhenius-Energien ableiten.

In der Beurteilung der quantenchemischen Resultate werden daher teilweise Ergebnisse der nachfolgenden kinetischen Rechnungen vorweggenommen. Alle Aussagen dieser Art finden ihre ausführliche Rechtfertigung im kinetischen Teil der Arbeit.

Diese Situation macht deutlich, daß der Hauptteil der systematischen Arbeit an den Alkoxy-Radikalen festgemacht werden muß, deren Reaktionen experimentell am besten charakterisiert sind. In dieser Hinsicht haben die Reaktionen der Butoxy-Radikale in den letzten Jahren ein verstärktes Interesse gefunden, da die Bedeutung der Isomerisierungsreaktion für die troposphärischen Abbauprozesse geklärt werden mußte. Obwohl die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten nach wie vor nur ungefähr bekannt sind, hat sich doch ein Konsens durchgesetzt. Ein zweiter Punkt, der für eine initiale Betrachtung der Butoxy-Radikale und nicht der kürzerkettigen Alkoxy-Radikale spricht, ist das Anwachsen von Unterschieden in den theoretischen Methoden mit der Größe des molekularen Systems. Dies erleichtert den Vergleich der Methoden untereinander und erlaubt es, ungeeignete Ansätze zu erkennen und zu verbessern. Aus diesem Grund wurden die Butoxy-Radikale als Ausgangspunkt für eine systematische Betrachtung der linearen Alkoxy-Radikale gewählt.

3.2 Butoxy-Radikale

3.2.1 Strukturen

Zunächst wurden die Gleichgewichtsstrukturen des 1-Butoxy- und des 2-Butoxy-Radikals optimiert. Im Fall des 1-Butoxy-Radikals ergibt sich die Frage, ob das O-Atom innerhalb oder außerhalb der von den Kohlenstoffatomen aufgespannten Ebene liegt. Geometrieoptimierungen des Konformers mit C_S-Symmetrie ergeben, daß eine Positionierung des O-Atoms außerhalb der Ebene energetisch bevorzugt ist. Abhängig vom Niveau der Theorie liegt dessen Energie geringfügig tiefer (um 0.2 bis 0.3 kcal/mol), wobei höhere theoretische Methoden die größeren Differenzen vorhersagen. Anschließend sind die korrespondierenden Übergangszustände ausgehend vom energetisch günstigsten Konformer ermittelt worden. In der Abb. 3.1 sind die relevanten Strukturen der untersuchten Butoxy-Radikalreaktionen zusammengefaßt. Die aufgeführten geometrischen Parameter beschränken sich auf die wichtigsten Bindungslängen. Es werden nur Daten gezeigt, die aus korrelierten Rechnungen resultierten. Standardmäßig waren das B3LYP und MP2(FU) optimierte Geometrien.

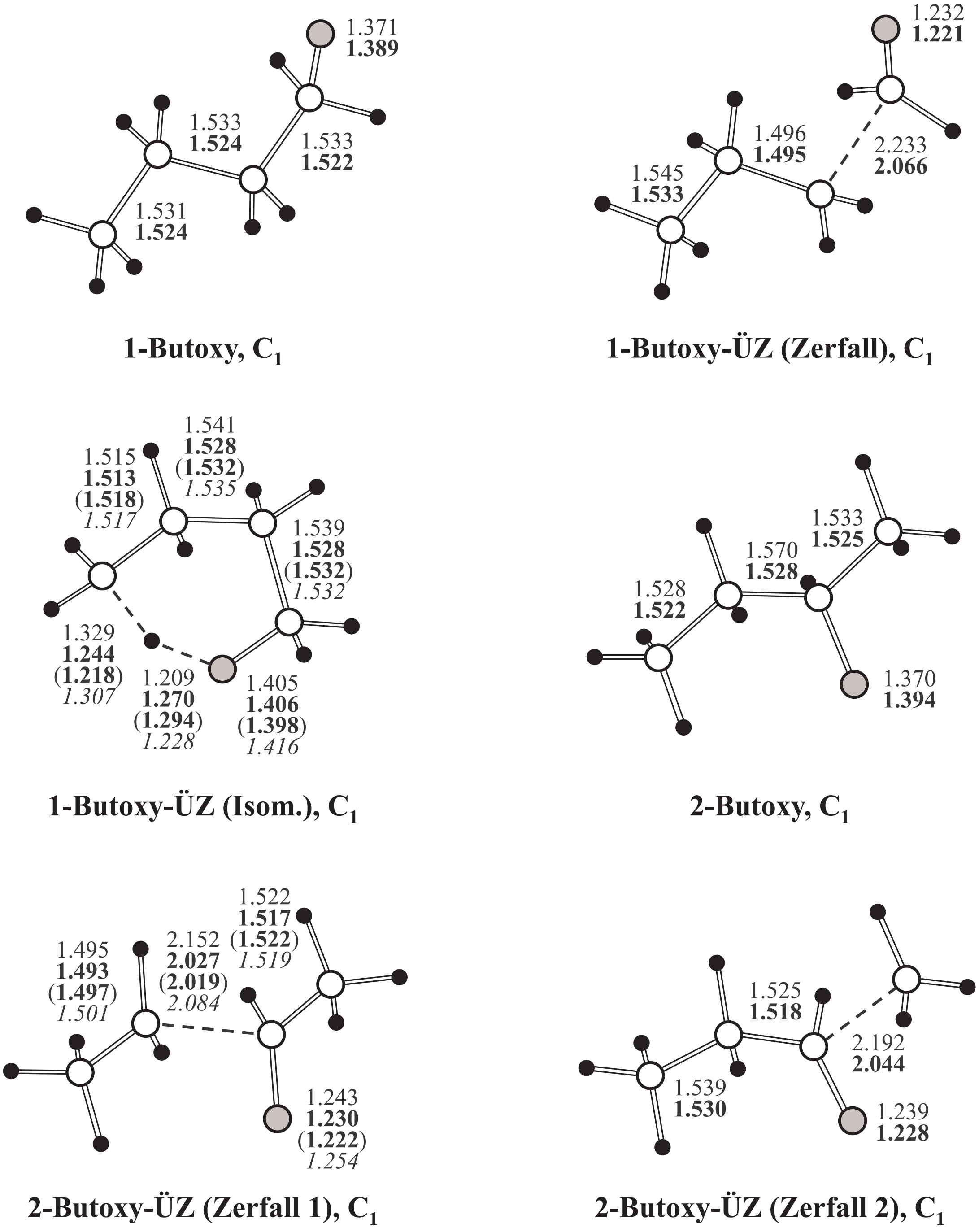


Abbildung 3.1: Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen für verschiedene unimolekulare Reaktionen des 1-Butoxy- und 2-Butoxy-Radikals. Die genannten Bindungslängen bezeichnen die C-C, C-O und O-H Bindungen in Ångstrom und stammen aus Geometrieoptimierungen auf den theoretischen Niveaus: B3LYP/6-31G(d) (normale Zahlen), MP2(FU)/6-31G(d) und MP2/6-311G(d,p) (fette Zahlen), sowie QCISD/6-31G(d) (kursive Zahlen).

Im direkten Vergleich des 1-Butoxy-Radikals und des zugehörigen Zerfalls-Übergangszustands fällt die Ähnlichkeit beider Strukturen auf. Deutliches Merkmal des Übergangszustandes ist die Verlängerung der dissoziierenden C-C Bindung in Verbindung mit einer Verkürzung der C-O Bindung, die sich auf der Produktseite zu einer C=O Doppelbindung umwandeln wird. Weiterhin wachsen alle Diederwinkel gegen 180° Grad an, die die Planarität der vormals gebundenen Molekülgruppen bestimmen. Man findet die gleichen Charakteristika auch in den Übergangszuständen der 2-Butoxy-Zerfälle, die ebenfalls in Abb. 3.1 gezeigt sind. Generell besitzt die dissoziierende C-C Bindung den dominierenden Anteil an der Reaktionskoordinate für diese Art von Zerfallsreaktionen.

Um die verschiedenen theoretischen Methoden zu vergleichen, die zur Geometrieoptimierung genutzt wurden, bietet es sich an, die relative Lage des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate näher zu untersuchen. Definiert man das Verhältnis von C-C Bindungslänge im Übergangszustand zu ihrem Gleichgewichtswert als Maß, in dem die Reaktion fortgeschritten ist, findet man für die MP2(FU) optimierten Strukturen Werte von 1.3 bis 1.4, für die B3LYP optimierten dagegen Werte von 1.4 bis 1.5. Das deutet an, daß die Übergangszustände im Fall der B3LYP-Methode weiter zur Produktseite verschoben sind. Untersucht man daraufhin auch die Diederwinkel genauer, so findet man z.B. beim 1-Butoxy-Zerfall ein entstehendes CH_2O Molekülfragment, das in der B3LYP-Geometrie planarer ist als in seinem MP2(FU) optimierten Gegenstück. Das ist in voller Übereinstimmung mit der vorherigen Schlußfolgerung.

Der Übergangszustand für die Isomerisierung von 1-Butoxy hat eine gänzlich andere Struktur. Es kommt zur Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringes mit minimaler Spannung. Das von der δ-Position zu abstrahierende H-Atom orientiert sich in eine intermediäre Lage zwischen ehemaligen (C) und zukünftigen (O) Bindungspartner. Die C-O Bindung ist nur leicht verlängert, aber alle Bindungswinkel erfahren starke Änderungen. Eine einzelne lineare Reaktionskoordinate ist in diesem Fall nicht definierbar, vielmehr tragen die Winkelkoordinaten den dominanten Anteil. Deutliche Unterschiede zwischen den MP2 und B3LYP optimierten Geometrien sind in der Position des H-Atoms innerhalb des Sechsringes auszumachen. Analog zu den Zerfallsreaktionen, ist der B3LYP optimierte Übergangszustand deutlich zu den Produkten verschoben, was man unter anderem anhand der kürzeren O-H Bindungslänge feststellen kann.

Anders als bei den Zerfallsreaktionen, bei denen jedes Konformer zu einem entsprechenden Übergangszustand in der gleichen Symmetrie führt, sind die Übergangszustände für die Isomerisierungsreaktionen geometrisch und energetisch nicht unterscheidbar. Eine sorgfältige Auswertung der Normalschwingungen oben genannter 1-Butoxy Rotationskonformere zeigt, daß die Ausbildung eines sechsgliedrigen Übergangszustandes jeweils auf verschiedenen Wegen und unter Beteiligung unterschiedlicher H-Atome zustande kommt. Im Fall des energetisch günstigeren, unsymmetrischen 1-Butoxy Radikals ist mit den beiden Schwingungen niedrigster Frequenz die Abstraktion eines H-Atoms am wahrscheinlichsten. Die erste und dritte Normalschwingung (Numerierung mit aufsteigender Frequenz) des alternativen 1-Butoxy Konformers mit C_S-Symmetrie können ebenfalls zu einer Ausbildung dieses Übergangszustandes führen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die schwingungsbedingten Auslenkungen der Atome immer auf Geometrien führen, in der die Abstraktion eines H-Atoms mit gleicher Wahrscheinlichkeit von zwei verschiedenen Positionen geschehen kann. Zudem ist die damit verbundene Energiebarriere niedriger, da das C_S-Konformer energetisch ungünstiger ist. Es kann allerdings per Rotation der CHO-Gruppe relativ leicht erreicht werden.

Um die Beschreibung der Strukturen in der Übergangsregion zu verbessern, werden zusätzlich die Übergangszustände der energetisch begünstigten Reaktionskanäle mit höheren Methoden optimiert. Sie lassen sich anhand der in den Tabellen 3.3–3.5 aufgeführten kritischen Energiebarrieren ausmachen. Beim 1-Butoxy-Radikal ist das die Isomerisierungsreaktion und beim 2-Butoxy-Radikal der Zerfall in Ethyl und Acetaldehyd (Zerfall 1). Die zwei höheren Geometrieoptimierungen setzen dabei an verschiedenen Stellen an. Eine MP2(FC)-Optimierung, dieses Mal mit dem größeren 6-311G(d,p) Basissatz von triple-ζ Qualität, soll testen, ob der ansonsten genutzte 6-31G(d) Basissatz von ausreichender Größe ist. Die sehr aufwendige QCISD/6-31G(d) Optimierung soll dagegen dem Multireferenz-Charakter des Übergangszustandes besser Rechnung tragen, indem sie die Eindeterminanten-Referenzwellenfunktion, mit der sowohl die MP2- als auch die B3LYP-Methoden arbeiten, um alle einfach und zweifach substituierten Determinanten ergänzt (siehe auch Abschnitt 1.2.2). Mit der QCISD-Optimierung ist zudem der Vorteil verbunden, daß sie auf natürliche Weise von der Vernichtung der größten Spinkontaminante profitiert [4], wenn mit spin-uneingeschränkten UHF-Referenzwellenfunktionen gestartet wird (Abschnitt 1.2.3). Die resultierenden strukturellen Parameter der Übergangszustände sind ebenfalls in der Abb. 3.1 aufgeführt. Generell ergibt sich, daß die Bindungslängen der QCISD optimierten Übergangszustände zwischen denen der

MP2- und B3LYP-Strukturen liegen. Die Erweiterung des Basissatzes bei der MP2-Geometrieoptimierung führt dagegen zu insgesamt kleineren Änderungen in den geometrischen Parametern als der Wechsel zu einer anderen theoretischen Methode. Alles in allem sind sämtliche Übergangszustände von kompakter Natur. Dementsprechend verlaufen alle Reaktionen über ausgeprägte energetische Barrieren.

3.2.2 Barrierenhöhen

Die Barrierenhöhen werden im Einzelnen in den Tabellen 3.3–3.5 behandelt. Sie ergeben sich aus der Summe der modellabhängigen elektronischen Energiedifferenz und der ebenfalls vom Grad der Theorie abhängigen Korrektur um die Nullpunktsenergien. Benutzt man die Komposit-Methoden in ihrer Originalformulierung, so erzwingen die CBS-4 und CBS-q Methoden die UHF/3-21G* basierenden Nullpunktsenergien, die Standard G2-Methoden jedoch die UHF/6-31G(d) basierenden.

Korrekturen zur Nullpunktsenergie und Aktivierungsenthalpie

Richtet man die Aufmerksamkeit auf die Differenzen der Nullpunktsenergien ΔE_{ZPE} von Übergangszustand und reagierendem Molekül, lassen sich erstaunlich große Unterschiede in Abhängigkeit vom Grad der Theorie erkennen. Erstaunlich sind diese Unterschiede vor allem, weil die Nullpunktskorrektur meist nicht als größere Fehlerquelle berücksichtigt wird. Die Tabelle 3.2 führt die Ergebnisse der verschiedenen theoretischen Methoden anhand der Differenzen der Nullpunktsenergien und Enthalpien aus.

Es ist zu erwarten, daß die besten Ergebnisse auf irgendeine Art die Elektronenkorrelation bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen berücksichtigen müssen. Diese Forderung ist nur bei den MP2- und B3LYP-Methoden erfüllt. Beide Methoden, die eine eine traditionelle *ab initio* Methode, die andere eine DFT-Methode, stimmen in allen Fällen bis auf 0.3 kcal/mol überein. Dies deutet auf zuverlässige Ergebnisse hin. Die unkorrelierten Hartree-Fock Frequenzen zeigen insbesondere bei den Zerfällen größere Abweichungen in der resultierenden Nullpunktskorrektur. Für den 6-31G(d) Basissatz weichen sie um bis zu 0.9 kcal/mol von den korrelierten Ergebnissen ab. Für den kleineren 3-21G* Basissatz vergrößern sich die Abweichungen sogar bis auf 1.9 kcal/mol.

Methode	1-Butoxy Isomer.	Zerfall	2-Butoxy Zerfall 1	Zerfall 2
	Nullpunktskorrektur (T= 0 K)			
ΔE_{ZPE}//HF/3-21G*	−3.1	−3.6	−3.4	−3.9
ΔE_{ZPE}//HF/6-31G(d)	−2.4	−2.6	−2.7	−3.0
ΔE_{ZPE}//HF/6-31G(d†)	−2.4		−2.7	
ΔE_{ZPE}//B3LYP/6-31G(d)	−2.2	−2.0	−2.3	−2.5
ΔE_{ZPE}//MP2(FU)/6-31G(d)	−2.3	−1.7	−2.0	−2.3
	Korrektur zur Aktivierungsenthalpie bei T= 298 K			
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//HF/3-21G*	−3.7	−3.1	−2.9	−3.3
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//HF/6-31G(d)	−3.1	−2.2	−2.3	−2.6
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//HF/6-31G(d)†	−3.2		−2.4	
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//B3LYP/6-31G(d)	−3.0	−1.7	−2.0	−2.2
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//MP2(FU)/6-31G(d)	−3.0	−1.5	−1.8	−2.0

Tabelle 3.2: Differenzen der Nullpunktsenergien, sowie der Enthalpien bei T=298 K, zwischen Übergangszustand und zugehörigem Alkoxy-Radikal, aufgeführt in kcal/mol für Frequenzberechnungen auf verschieden theoretischen Niveaus.

Da die herkömmlichen CBS- und G2-Methoden unkorrelierte Frequenzberechnungen als Grundlage zur Bestimmung von Nullpunktsenergien nutzen, offenbart sich eine generelle Schwäche in ihrer Anwendung auf Übergangszustände. Bedenkt man zudem, daß die CBS- und G2-Methoden auf eine Genauigkeit von 1-2 kcal/mol in der Vorhersage der Gesamtenergie abzielen, dann können Fehler dieser Größenordnung schon allein durch die unkorrelierte Behandlung der Schwingungsfrequenzen auftreten.

Der Grund für diese Probleme läßt sich schnell ausmachen. Er liegt in der unzureichenden Beschreibung der Struktur der Übergangszustände durch die Hartree-Fock-Theorie. Dies führt zu einer Unterschätzung der Nullpunktsenergie im Übergangszustand und folglich zu einer negativeren Nullpunktskorrektur ΔE_{ZPE}. Obwohl es sich herausgestellt hat, daß MP2-Frequenzen, angewandt auf Moleküle in ihren Gleichgewichtsgeometrien, nur selten eine Verbesserung gegenüber den HF-Resultaten bewirken, gilt dies nicht mehr, wenn reaktive Energie-Hyperflächen betrachtet werden. Eine Berücksichtigung der Elektronenkorrelation und ihr Einfluß auf die Schwingungsfrequenzen wird dringend benötigt, um die Energiebarriere bei der Annäherung an einen Übergangszustand zu beschreiben.

Die CBS-4 und CBS-q Methoden: Ergebnisse und Modifikationen

Da die HF optimierten Strukturen der Übergangszustände schon als Fehlerquelle identifiziert sind, überrascht es nicht, daß die schlechtesten Ergebnisse für die elektronische Energiedifferenz ($E_{ÜZ} - E_{GG}$) mit den CBS-4 und CBS-q Methoden erzielt werden, basieren ihre Energieberechnungen doch auf HF/3-21G* Geometrien. In dem Versuch, eine direkte Verbesserung zu erreichen, wurden die CBS-4/-q Rechnungen erneut ausgeführt, allerdings mit den B3LYP bzw. MP2(FU) optimierten Geometrien. Die Ergebnisse mit den modifizierten CBS-4 Methoden finden sich in der Tabelle 3.3 als CBS-4//B3LYP und CBS-4//MP2 wieder. Eine analoge Namensgebung gilt für die modifizierten CBS-q Methoden.

	1-Butoxy		2-Butoxy	
Methode	Isomer.	Zerfall	Zerfall 1	Zerfall 2
CBS-4	5.5	14.2	10.8	14.4
CBS-4//B3LYP	8.4	14.8	10.2	13.9
CBS-4//MP2	9.5	14.3	11.7	15.5
CBS-q	5.7	12.5	9.6	13.3
CBS-q//B3LYP	8.7	13.9	9.4	13.1
CBS-q//MP2	9.0	14.0	11.7	15.5
CBS-Q	10.9		(6.7)	
Nullpunktskorrektur (T= 0 K)				
ΔE_{ZPE}//HF/3-21G*	−3.1	−3.6	−3.4	−3.9
ΔE_{ZPE}//B3LYP/6-31G(d)	−2.2	−2.0	−2.3	−2.5
ΔE_{ZPE}//MP2(FU)/6-31G(d)	−2.3	−1.7	−2.0	−2.3
ΔE_{ZPE}//HF/6-31G(d†)	−2.4		−2.7	

Tabelle 3.3: Relative elektronische Energien der Übergangszustände ($E_{ÜZ} - E_{GG}$) für verschiedene unimolekulare Reaktionen linearer Butoxy-Radikale, berechnet mit Varianten der CBS-Theorien. Die Addition einer geeigneten Nullpunktskorrektur ΔE_{ZPE} führt auf die jeweilige kritische Barrierenhöhe E_0. (Alle Energien in kcal/mol)

Das Ersetzen der HF-Geometrien durch MP2 optimierte Strukturen führte in allen Fällen zu einer Erhöhung der kritischen Barriere. Am deutlichsten ist der Effekt bei der Isomerisierung von 1-Butoxy zu erkennen, wobei die Barriere um 4.0 kcal/mol im Fall der CBS-4 und um 3.3 kcal/mol im Fall der CBS-q Methode zunimmt. Für die Zerfallsreaktionen ist der Anstieg der Barrierenhöhen generell kleiner, aber trotzdem deutlich. Ein etwas weniger klares Bild ergibt sich für den Wechsel auf die B3LYP optimierten Basisgeometrien. Wiederum zeigt sich die Barrierenhöhe für die Isomerisierung von 1-Butoxy am empfindlichsten und wächst in diesem Fall um einen etwas kleineren Betrag von 2.9 (3.0) kcal/mol für die CBS-4 (CBS-q) Methode. Die Barriere des 1-Butoxy-Zerfalls steigt in einem vergleichbaren Maß, wie es bei dem Wechsel auf MP2-Geometrien feststellbar war. Die Barrieren der 2-Butoxy-Zerfälle nehmen dagegen leicht ab.

Da die besten Werte für die Barrieren dieser Reaktionen allesamt höher liegen, ist an dieser Stelle nur zu vermerken, daß der Wechsel auf MP2-Geometrien zu einer deutlichen Verbesserung führt. Etwas abgeschwächt gilt das auch für den Wechsel auf die B3LYP-Geometrien. Allerdings bleiben die CBS-4/-q Barrieren auch nach diesen Modifikationen recht niedrig, was in RRKM-Rechnungen auf unrealistisch hohe Geschwindigkeitskonstanten führt. Der rechenintensivste Vertreter der hier präsentierten CBS-Methoden, die CBS-Q Theorie, nutzt von Beginn an MP2/6-31G† Strukturen für alle Energieberechnungen. Nur die Nullpunktsenergie wird noch aus unkorrelierten HF/6-31G† Frequenzen bestimmt. Die resultierende Barriere für die Isomerisierungsreaktion liegt dann auch deutlich höher als bei den CBS-4/-q Ergebnissen und kommt den besten Werten näher. Der Versuch, die Barriere für den 2-Butoxy-Zerfall mit der CBS-Q Methode zu bestimmen, lieferte eine offensichtlich unbrauchbare elektronische Energiedifferenz von 6.7 kcal/mol. Als Fehlerquelle konnte die QCISD(T)-Rechnung identifiziert werden, die von großen Konvergenzproblemen begleitet war und schließlich auf einen ungewöhnlich kleinen Korrekturterm $\Delta E_{\mathrm{QCI}} = E(\mathrm{QCISD(T)/6\text{-}31{+}G^\dagger}) - E(\mathrm{MP4(SDQ)/6\text{-}31{+}G^\dagger})$ führte.

Die G2-Methoden: Ergebnisse und Modifikationen

Wie es sich im kinetischen Teil dieser Arbeit noch zeigen wird, repräsentieren die modifizierten G2(MP2,SVP)-Rechnungen, ergänzt um eine Nullpunktskorrektur basierend auf MP2-Frequenzen, das beste Ergebnis. Die Methode startet mit einer Geometrieoptimierung auf dem HF-Niveau, inklusive einer anschließenden Frequenzrechnung. Anschließend erfolgt eine weitere Geometrieoptimierung auf dem MP2(FU)-

Niveau, wobei alle Elektronen, inklusive die der inneren Schalen, korreliert werden. Diese Strukturen dienen dann als Basis für genauere Energieberechnungen. Mit dem Austausch der auf HF-Frequenzen basierenden Nullpunktsenergien durch die entsprechenden MP2-Werte wird ein Schritt in dieser vordefinierten Modellchemie verändert. Es ist der relativ simplen Struktur der semi-empirischen Korrekturterme innerhalb der G2-Theorien zu verdanken, daß dies im Fall der Alkoxy-Radikalreaktionen keine Probleme nach sich zieht. Explizit ist dieser Korrekturterm, der als Higher Level Correction (HLC) bezeichnet wird, nur abhängig von der Anzahl der gepaarten n_β und ungepaarten $(n_\alpha - n_\beta)$ Elektronen:

$$E_{HLC} = -A\, n_\beta - B\, n_\alpha \tag{3.4}$$

Die beiden Konstanten A und B sind für jede G2-Variante semi-empirisch ermittelt worden aus einer Anpassung der berechneten Werte an den G2-Testsatz von 125 experimentell gut bekannten Energien. Wenn ein Einzelschritt, wie z.B. die Berechnung der thermischen Beiträge aus HF-Frequenzen, geändert wird, müssen diese Konstanten neu bestimmt werden, um das bestmögliche Ergebnis zu erzielen. Bei der Berechnung der absoluten, molekularen Energien des Übergangszustandes und des Ausgangsmoleküles ist der Korrekturterm aber in beiden Fällen vorhanden. Aufgrund des Umstandes, daß in beiden Strukturen die Anzahl der gepaarten und ungepaarten Elektronen identisch ist, heben sich diese Terme bei der Differenzbildung gegenseitig auf. Somit ist es bei den betrachteten Reaktionen nicht nötig, die semi-empirischen Korrekturterme neu zu ermitteln.

Leider verhindert es die komplexere Natur der semi-empirischen Korrekturen in den CBS-Theorien, daß sich eine ähnliche Kompensation ergibt. Dies mag ein Grund dafür sein, daß bei den CBS-4 und CBS-q Ergebnissen auch nach dem Austausch der HF/3-21G* Geometrien durch die in den G2-Theorien benutzten MP2(FU)-Geometrien, die Ergebnisse zwar verbessert werden, aber doch hinter den Erwartungen zurückbleiben.

Die Tabelle 3.4 faßt die wichtigsten Ergebnisse der G2-Rechnungen zusammnen. Es wurde zunächst von der Standarddefinition der G2(MP2,SVP) Methode ausgegangen. In einem nächsten Schritt wird das G2(MP2,SVP) Verfahren selbst modifiziert, indem die internen MP2-Energien durch PMP2-Energien ersetzt werden. Zu den PMP2-Energien gelangt man, wenn die MP2-Rechnungen mit einer UHF Referenz-Wellenfunktion ausgeführt werden, aus der Spinverunreinigungen per Projektionsoperator annihiliert wurden. Damit profitieren die MP2-Energien in ähnlicher Weise wie die QCISD-Rechnungen von einer Vernichtung der größten Spinkontaminante in der Wellenfunktion. Dies sollte verbesserte Ergebnisse für Radikale oder allgemein Systeme mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen liefern. In der Folge wird diese Methode als G2(PMP2,SVP) bezeichnet.

	1-Butoxy		2-Butoxy	
Methode	Isomer.	Zerfall	Zerfall 1	Zerfall 2
G2(MP2,SVP)	13.2	16.2	13.2	16.7
spezielle G2-Varianten				
G2(PMP2,SVP)	13.2	16.8	13.7	17.1
G2(PMP2,SVP)//MP2/TZ	13.1		14.0	
G2(PMP2,SVP)//QCISD/DZ	12.9		13.7	
G2(PMP2)//QCISD/DZ	12.5			
Nullpunktskorrektur ($T = 0$ K)				
$\Delta E_{\,\mathrm{ZPE}}$//HF/6-31G(d)	−2.4	−2.6	−2.7	−3.0
$\Delta E_{\,\mathrm{ZPE}}$//MP2(FU)/6-31G(d)	−2.3	−1.7	−2.0	−2.3

Tabelle 3.4: Relative elektronische Energien der Übergangszustände ($E_{\ddot{\mathrm{U}}\mathrm{Z}} - E_{\mathrm{GG}}$) für verschiedene unimolekulare Reaktionen linearer Butoxy-Radikale, berechnet mit Varianten der G2-Theorien. Die Addition einer geeigneten Nullpunktskorrektur $\Delta E_{\,\mathrm{ZPE}}$ führt auf die jeweilige kritische Barrierenhöhe E_0. (Alle Energien in kcal/mol)

Vier weitere Rechnungen sollten zeigen, ob sich die guten G2(PMP2,SVP)-Ergebnisse durch einen Austausch der Basisgeometrien weiter verbessern lassen. Die zu diesem Zweck berechneten MP2(FC)/6-311G(d,p) und QCISD/6-31G(d) Strukturen dienten als Grundlage für eine weitere G2(PMP2,SVP)-Energiebestimmung der Übergangszustände, während für den Reaktanden nach wie vor die MP2-Geometrien benutzt wurden. Dieser Ansatz ist der G2Q-Theorie ähnlich [27] und soll weniger eine neue G2-Methode definieren, sondern ausschließlich die Beschreibung von Übergangszuständen mit den vorhandenen Methoden verbessern.

Im Fall der Erweiterung des Basissatzes, die G2(PMP2,SVP)//MP2/TZ Ergebnisse, sinkt die Energiebarriere für die Isomerisierung leicht ab (von 13.2 auf 13.1 kcal/mol), und die für den Zerfall des 2-Butoxy-Radikals in Ethyl und Acetaldehyd steigt von 13.7 auf 14.0 kcal/mol an. Interessanter ist aber der Einfluß der QCISD-Geometrien, die G2(PMP2,SVP)//QCISD Ergebnisse, da sie sowohl das Problem der Spinkontamination als auch das der Eindeterminanten-Wellenfunktion gegenüber den MP2-Geometrien vermindern. Die verbesserte Struktur des Isomerisierungs-Übergangszustands führt für diese Reaktion wieder zu einer kleineren Barriere, die in diesem Fall mit einem Wechsel von 13.2 auf 12.9 kcal/mol etwas deutlicher beeinflußt wurde. Als Ergebnis folgt, daß sowohl die Erweiterung des Basissatzes als auch die Beschreibung auf einem höheren Grad der Theorie die Barrierenhöhe in die gleiche Richtung ändern. Aus diesem Grund wurde noch eine weitere Rechnung mit der aufwendigeren G2(MP2)-Methode durchgeführt. Nach ähnlichen Modifikationen in dieser Methode (PMP2- und PMP4-Energien, QCISD-Übergangszustand) ergab sich das bisher beste Ergebnis von $E_0 = 12.5 - 2.3 = 10.2$ kcal/mol für die 1-Butoxy-Isomerisierung.

Für den bevorzugten Zerfall des 2-Butoxy-Radikals ergeben sich hingegen keine energetischen Veränderungen mit der QCISD-Übergangsstruktur, im Gegensatz zu den Resultaten, die bei der Erweiterung des Basissatzes erzielt wurden. Es ist daher nicht eindeutig abzuschätzen, in welcher Richtung, oder ob überhaupt, sich die Barriere verändert, falls man beide Effekte gleichzeitig berücksichtigten würde. Eine sinnvolle Erweiterung wäre es an dieser Stelle, QCISD/6-311G(d,p) Strukturen der Übergangszustände zu berechnen. Dies lag allerdings außerhalb der durch die Rechnerausstattung gegebenen Möglichkeiten. Da auch schon in den CBS-4/-q Rechnungen die besondere Empfindlichkeit auf die Geometrie des sechsgliedrigen Ring-Übergangszustandes auffällig war, ist die Relevanz der QCISD-Optimierung größer einzuschätzen, als die einer Erweiterung des Basissatzes in Verbindung mit der MP2-Optimierung.

Ergebnisse aus der Dichte-Funktional-Theorie

Alle DFT-Rechnungen sind mit dem B3LYP-Hybrid-Funktional ausgeführt worden. Die Rechnungen mit dem etwas kleineren 6-311+G(2df,p) Basissatz zeigen, daß insbesondere Hybrid-Funktionale, die auch einen Anteil der exakten HF-Austauschwechselwirkung beinhalten, in einem ähnlichen Maß basissatzabhängig sind, wie die klassischen *ab initio* Methoden. Das ist deutlich beim Wechsel auf den größeren 6-311+G(3df,2p) Basissatz zu sehen, der die Barrieren für die 1-Butoxy-Isomerisierung und den Zerfall um ca. 3 kcal/mol ansteigen läßt (Tabelle 3.5). Die Vermutung, daß DFT-Methoden eine geringere Basissatzabhängigkeit als die besten korrelierten Rechnungen aufweisen, ist unbewiesen und trifft in diesem Sinne für das B3LYP-Funktional nicht zu. Als alternativer Basissatz wurde der stark kontrahierte aug-cc-pVTZ Basissatz [28] für einen Vergleich herangezogen. Dieser Basissatz ist speziell für korrelierte Rechnungen entwickelt worden. Er besteht zwar aus einer vergleichbaren Anzahl von Basisfunktionen wie der 6-311+G(3df,2p) Basissatz, allerdings werden die einzelnen Basisfunktionen aus einer größeren Anzahl von Gaussfunktionen (sog. Primitiven) zusammengesetzt. Der Vorteil dieser Familie von Basissätzen liegt in ihrer Effektivität in Verbindung mit CI- und CC- Methoden, deren Rechenverbrauch bei Energieberechnungen (Single-Points) wesentlich von der Zahl der Basisfunktionen abhängt und weniger von der Zahl der primitiven Gaussfunktionen.[a]

	1-Butoxy		2-Butoxy	
Methode	Isomer.	Zerfall	Zerfall 1	Zerfall 2
DFT Single-Point Rechnungen				
B3LYP/6-311+G(2df,p)//MP2	8.2	11.3	10.3	14.4
B3LYP/aug-cc-pVTZ//MP2	10.5	13.7	10.8	14.9
B3LYP/6-311+G(3df,2p)//MP2	11.4	14.3	11.0	15.2
B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP	11.3	14.5	10.9	15.3
Nullpunktskorrektur (T= 0 K)				
ΔE_{ZPE}//MP2(FU)/6-31G(d)	−2.3	−1.7	−2.0	−2.3
ΔE_{ZPE}//B3LYP/6-31G(d)	−2.2	−2.0	−2.3	−2.5

Tabelle 3.5: Relative elektronische Energien der Übergangszustände ($E_{\text{ÜZ}} - E_{\text{GG}}$) für verschiedene unimolekulare Reaktionen linearer Butoxy-Radikale, berechnet mit dem B3LYP-Funktional und ausgesuchten Basissätzen. Die Addition einer geeigneten Nullpunktskorrektur ΔE_{ZPE} führt auf die jeweilige kritische Barrierenhöhe E_0. (Alle Energien in kcal/mol)

Wie die Ergebnisse zeigen, liefert der aug-cc-pVTZ Basissatz allerdings keine Verbesserungen gegenüber dem 6-311+G(3df,2p) Basissatz. Seine Anwendung ist dagegen mit einem erheblichen Mehraufwand an Rechenzeit für DFT-Rechnungen verbunden. Die besten Ergebnisse werden mit dem 6-311+G(3df,2p) Basissatz erzielt, der auch generell als kleinster Basissatz für Energievorhersagen benutzt werden sollte. Das Resultat bestätigt direkt die Ergebnisse von Bauschlicher und Partridge [23], die mit diesem Basissatz und dem B3LYP-Funktional die bisher besten Ergebnisse aller DFT-Methoden auf dem G2-Testsatz erzielt haben.

[a] Die Zahl der Basisfunktionen bestimmt direkt die Anzahl der virtuellen Orbitale, in die mittels Configuration Interaction (CI) Substitutionen ausgeführt werden.

Die direkten Energieberechnungen mit der B3LYP/6-311+G(3df,2p) Methode führen auf Barrierenhöhen in der Größenordnung der besten CBS-4/-q Resultate, und liegen daher ebenfalls zu niedrig. Eine Ausnahme bildet die Barriere für die 1-Butoxy-Isomerisierung, deren Höhe von 9.1 kcal/mol eine deutliche Verbesserung gegenüber allen CBS-Ergebnissen bedeutet. Es bleibt allerdings immer noch ein Unterschied von 1.1 kcal/mol zum besten Ergebnis mit der G2(PMP2)//QCISD Theorie.

Eine Auffälligkeit der B3LYP-Energien ist ihre geringe Sensitivität auf die Basisgeometrien. Die Ergebnisse mit den MP2 und B3LYP optimierten Strukturen liegen nur um maximal 0.2 kcal/mol auseinander. Dieses Ergebnis kontrastiert das Verhalten der verschiedenen CBS- und G2-Methoden.

Vergleich mit quantenchemischen Ergebnissen der Literatur

In der Literatur existieren bezüglich der unimolekularen Butoxy-Reaktionen vereinzelte quantenchemische Rechnungen auf niedrigeren theoretischen Niveaus.

Es sind die Resultate von Jungkamp *et al.* [29] zu nennen, die B3LYP/6-31G(d,p) optimierte Strukturen als Basis für CBS-4/-q und B3LYP-Energieberechnungen genutzt haben (kurz: CBS-4/B3LYP** usw.). Ihre Ergebnisse mit dem B3LYP-Funktional und dem 6-311+G(3df,2p) Basissatz sind nahezu identisch mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten. Das verwundert nicht, da ihr Basissatz für die Geometrieoptimierung lediglich einen zusätzlichen Satz von polarisierten p-Funktionen für die H-Atome enthält und die relative Unempfindlichkeit der B3LYP-Energien auf die zugrundeliegenden Geometrien schon in Tabelle 3.5 auffällig geworden ist. Demgegenüber steht die Sensivität der CBS-Methoden auf Änderungen in den Basisgeometrien. Aus einem ähnlicher Ansatz wie in dieser Arbeit ergaben sich CBS-4/-q Barrierenhöhen, die deutlich kleiner als die reinen B3LYP-Ergebnisse sind. Jungkamp *et al.* waren nicht in der Lage, die unerwartet großen Abweichungen dieser beiden Methoden zu erklären. Die CBS-4/-q Rechnungen dieser Arbeit, die unter anderem auch B3LYP/6-31G(d) Geometrien benutzten, führen auf Energiebarrieren, die im Mittel um $1.5 - 2.0$ kcal/mol höher liegen als die von Jungkamp *et al.*. Sie weisen damit sehr viel geringere Unterschiede zu den reinen B3LYP-Single-Point-Rechnungen auf. Ersetzt man in einem weiteren Schritt die B3LYP-Geometrien durch MP2 optimierte, verringern sich die Diskrepanzen weiter (Tabelle 3.3 und 3.6).

Es gilt allerdings das weiter oben Gesagte, daß sowohl die Single-Point-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional, als auch die Resultate mit den CBS-4/-q Komposit-

Methoden nicht von ausreichender Genauigkeit sind, um sie in kinetischen Rechnungen erfolgreich zu nutzen. Insofern hat die systematische Untersuchung möglicher Modifikationen in den CBS-4/-q Methoden eine nur mehr generelle Bedeutung für die Entwicklung neuer Methoden. Mit dem hier vorgestellten und modifizierten G2(PMP2,SVP)-Ansatz können wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden, solange der Mehraufwand an Rechenzeit zur Verfügung steht. Andernfalls ist die ebenfalls hier vorgestellte CBS-4//MP2 Methode die beste Wahl aus den untersuchten CBS-4/-q Modifikationen, zumindest was ihre Anwendung auf Alkoxy-Radikalreaktionen betrifft.

	1-Butoxy		2-Butoxy	
Methode	Isomer.	Zerfall	Zerfall 1	Zerfall 2
Jungkamp et al. [29]				
CBS-4//B3LYP**	4.1	10.7	6.4	9.9
CBS-q//B3LYP**	4.3	9.8	5.5	9.0
B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP**	9.4	12.9	8.5	12.7
Lendvay und *Viskolcz* [30]				
BAC-MP4	9.2	16.0		
add. PMP4/6-311+G(3df,2p)	9.5	12.4		
Selektive Ergebnisse dieser Arbeit				
CBS-4//B3LYP	6.2	12.8	7.9	11.4
CBS-q//B3LYP	6.5	11.9	7.1	10.6
CBS-4//MP2	7.2	12.6	9.7	13.2
CBS-q//MP2	6.7	12.3	9.7	13.2
B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP	9.1	12.5	8.6	12.8
mod. G2(PMP2,SVP)	10.6	15.0	11.7	14.8
mod. G2(PMP2)	10.2			

Tabelle 3.6: Gesamtbarrierenhöhen in kcal/mol für verschiedene unimolekulare Butoxy-Reaktionen bei T=0 K. Jeder Wert enthält eine Nullpunktskorrektur auf dem theoretischen Niveau, das der zugrunde liegenden Geometrie entspricht.

Einer andere theoretische Untersuchung stammt von Lendvay und Viskolcz [30]. Auf verschiedenen theoretischen Niveaus haben sie Barrierenhöhen für die unimolekularen Reaktionen des 1-Butoxy-Radikals berechnet. Ihre aufwendigsten Rechnungen bestanden aus einem additiven Verfahren, ähnlich den G2-Theorien, das allerdings nur Methoden bis zur vierten Ordnung (MP4) in der Störungstheorie beinhaltete. Daraus ergaben sich Barrieren von 9.2 und 9.5 kcal/mol für die Isomerisierung und Barrieren von 16.0 und 12.4 kcal/mol für den Zerfall (Tab. 3.6). Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der modifizierten G2(PMP2,SVP)- und G2(PMP2)-Theorien, findet man, daß die Barrieren für die Isomerisierungsreaktion um ca. 1 kcal/mol auseinander liegen. Das ist eine Größenordnung, in der die verfügbaren experimentellen Daten keine Aussagen machen können, welches der bessere Wert ist. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß die genannten Werte Ober- und Untergrenzen der wahren Barriere definieren. Im Fall des 1-Butoxy-Zerfalls liegt das G2(PMP2,SVP)-Resultat zwischen den beiden Werten von Lendvay und Viskolcz. Ihr bester Wert von 12.4 kcal/mol ist deutlich zu niedrig und kann aufgrund der experimentellen Abschätzungen mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Auf der anderen Seite liegt eine Barrierenhöhe von 16.0 kcal/mol am oberen Ende des vertretbaren Bereichs. Die modifizierten G2(PMP2)- und G2(PMP2,SVP)-Ergebnisse stellen den höchsten Grad der Theorie dar, der bisher auf Butoxy-Radikale angewandt wurde.

3.3 Methoxy-, Ethoxy- und Propoxy-Radikale

3.3.1 Strukturen

Methoxy und Ethoxy

Die Strukturen der kleineren Alkoxy-Radikale zeigen alle Charakteristika, die bei den Butoxy-Radikalen und den zugehörigen Zerfalls-Übergangszuständen beobachtbar waren. Eine gesonderte Rolle hat der Methoxy-Zerfall, da im Gegensatz zu den übrigen Alkoxy-Zerfallsreaktionen eine C-H Bindung aufgebrochen wird. Insofern kann der Methoxy-Zerfall nicht dazu dienen, verallgemeinernde Aussagen über die Zerfälle linearer Alkoxy-Radikale zu machen. Andererseits ermöglicht die geringe Anzahl an Atomen und Elektronen die Anwendung hochwertiger quantenchemischer Methoden und einen Vergleich mit *ab initio* Rechnungen aus der Literatur.

In der Abb. 3.2 sind die Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen des Methoxy- und Ethoxy-Radikals gezeigt, wie sie sich aus den korrelierten Rechnungen ergeben. Zusätzlich sind die Übergangszustände in beiden Fällen mit der QCISD-Methode, diesmal in Verbindung mit dem größeren 6-311G(d,p) Basissatz, optimiert worden.

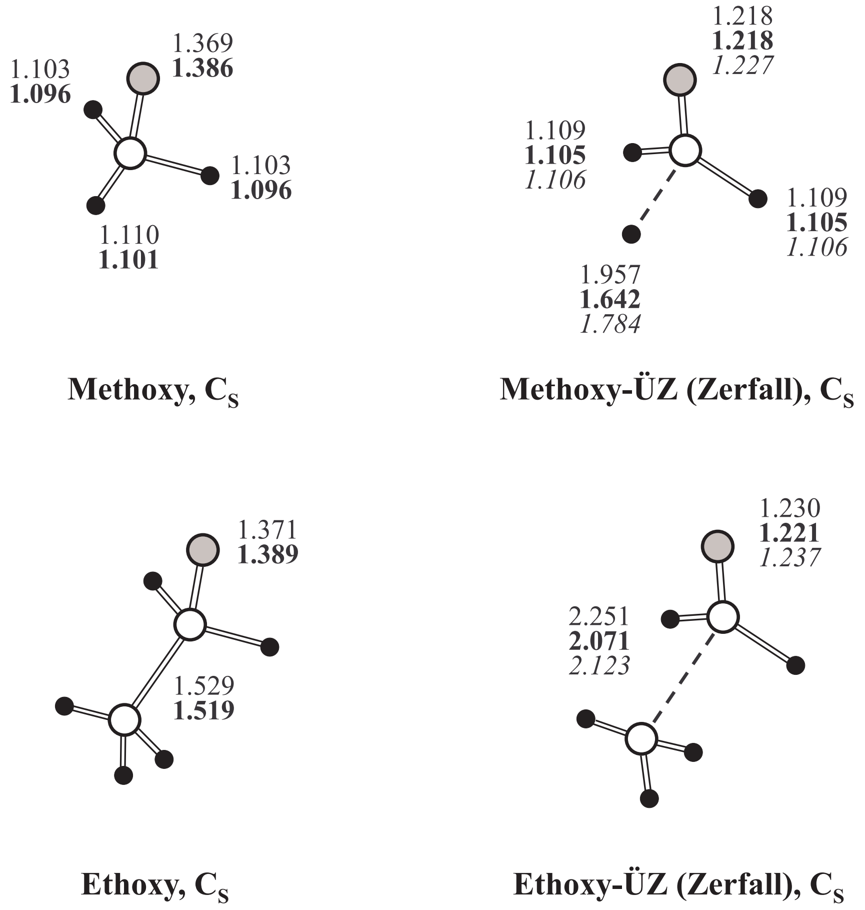


Abbildung 3.2: Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen für den Zerfall des Methoxy- und Ethoxy-Radikals. Die Bindungslängen (in Ångstrom) stammen aus Geometrieoptimierungen auf den theoretischen Niveaus: B3LYP/6-31G(d) (normale Zahlen), MP2(FU)/6-31G(d) (fette Zahlen), sowie QCISD/6-31G(d) (kursive Zahlen).

Die mit Hilfe der B3LYP-Methode berechnete Struktur des Methoxy-Übergangszustandes wird durch eine imaginäre Übergangsmode charakterisiert, deren größter Anteil nicht in der zu erwartenden C-H Valenzschwingung der dissoziierenden Bindung besteht, sondern eher einer Deformationsschwingung unter Beteiligung der nicht dissoziierenden H-Atome entspricht. Ein alternativer Übergangszustand konnte mit der B3LYP-Methode nicht gefunden werden. Ergebnisse, die auf dieser Geometrie beruhen, sind daher mit Vorsicht zu betrachten. Diese Schwierigkeiten sind zum Teil durch die zusätzliche Jahn-Teller Energieaufspaltung im Methoxy-Radikal erklärbar, obwohl das Auffinden des Übergangszustandes mit den HF-, MP2- und QCISD-Methoden problemlos gelingt.

Alle Strukturen weisen angenähert Spiegelebenen auf, die durch die O-C-H (Methoxy) bzw. O-C-C-H (Ethoxy) Atome gebildet werden. Im Fall des Methoxy-Radikals findet man eine exakte C_S Symmetrie. Im Ethoxy-Radikal ist dagegen eine Struktur bevorzugt, in der das O-Atom um 2^o aus der hypothetischen Symmetrieebene gedreht ist. Erzwingt man die C_S Symmetrie durch eine Geometrieoptimierung, in der die Anzahl der Freiheitsgrade eingeschränkt wird, gelangt man zu einer leicht geänderten Struktur, die energetisch ungünstiger ist. Die nachfolgenden Energiebetrachtungen, ebenso wie die Strukturen in der Abb. 3.2 beziehen sich auf die energetisch günstigere Variante, die ohne Beschränkung der Freiheitsgrade optimiert wurde.

1-Propoxy und 2-Propoxy

Im Fall des 1-Propoxy-Radikals wird die Frage nach der Symmetrie weiter aufgegriffen. Aus der Position des O-Atoms zur C-Kette ergeben sich zwei unterschiedliche Konformere, die durch Rotation der terminalen CHO Gruppe ineinander überführbar sind (Abb. 3.3). Bei dem energetisch minimal ($0.1-0.2$ kcal/mol) günstigeren Rotamer liegt nicht das O-Atom, sondern das H-Atom der CHO-Gruppe auf der angenäherten Symmetrieebene. Zusätzlich wurde der Übergangszustand für den Zerfall des symmetrischen 1-Propoxy-Radikals berechnet. Eine weitere G2(PMP2,SVP)-Rechnung ergab, daß damit auch eine geringfügig höhere Energiebarriere verbunden ist. Damit war sichergestellt, daß mit dem Zerfall des C_1-Rotamers tatsächlich der energetisch günstigste Zerfallsweg für 1-Propoxy-Radikale betrachtet wird. Die nachfolgenden Betrachtungen beschränken sich daher auch auf dieses Rotamer.

Die Struktur des 2-Propoxy Radikals legt eine direkte Optimierung in C_S Symmetrie nahe, da die sekundäre CHO-Gruppe jeweils durch identische Methyl-Gruppen terminiert wird. Die zugehörige Spiegelebene wird durch die Atome der CHO-Gruppe aufgespannt und steht senkrecht auf der durch die C-Atome gebildeten Ebene (Abb. 3.3). Man gelangt in diesem Fall zu den gleichen Zerfallsprodukten, unabhängig davon, welche C-C Bindung aufbricht. Dies ist von Bedeutung für die kinetischen Rechnungen, weil eine Reaktionspfadentartung von zwei angenommen werden muß.

Die mit verschiedenen Methoden berechneten Bindungslängen stimmen gut überein. Etwaige Abweichungen in den Gleichgewichts-Bindungslängen sind nicht größer als 0.02 Å. Signifikante Unterschiede ergeben sich nur für die dissoziierenden Bindungen der jeweiligen Übergangszustände. Wie im Fall der Butoxy-Radikale sind die B3LYP optimierten Übergangszustände am weitesten auf die Produktseite verschoben, während die MP2-Übergangszustände näher an den Reaktanden liegen. Die QCISD-Geometrien liegen dazwischen.

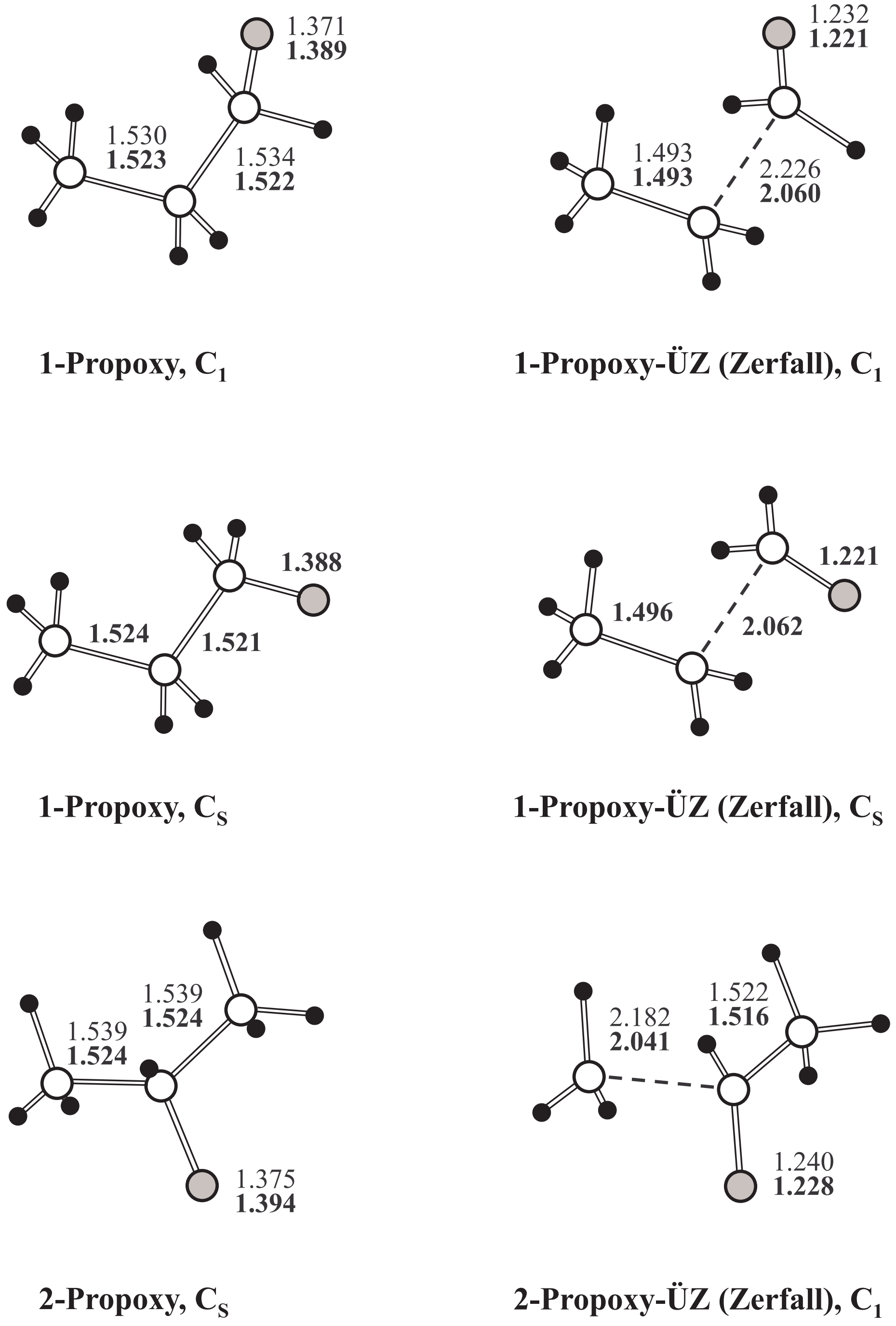


Abbildung 3.3: Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen für die Zerfallsreaktionen linearer Propoxy-Radikale. Die Bindungslängen (in Ångstrom) stammen aus Geometrieoptimierungen auf den theoretischen Niveaus: B3LYP/6-31G(d) (normale Zahlen) und MP2(FU)/6-31G(d) (fette Zahlen).

3.3.2 Barrierenhöhen

Aus den bisherigen Ergebnissen haben sich die G2-Methoden als die Rechnungen mit der höchsten Zuverlässigkeit herausgestellt. Diesen Methoden wird daher eine erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt. Die CBS- und DFT-Rechnungen werden weiterhin ausgeführt, um die gefundenen Trends zu bestätigen.

Korrekturen zur Nullpunktsenergie und Aktivierungsenthalpie

Auch für die kleineren Alkoxy Radikale wurden die molekularen Energiedifferenzen und die Beiträge der Nullpunktsenergien und Schwingungsenthalpien separat ausgewertet.

Methode	Methoxy Zerfall	Ethoxy Zerfall	1-Propoxy Zerfall	2-Propoxy Zerfall
	Nullpunktskorrektur (T= 0 K)			
ΔE_{ZPE}//HF/3-21G*	−5.9	−3.3	−3.7	−3.8
ΔE_{ZPE}//HF/6-31G(d)	−5.4	−2.8	−2.6	−3.0
ΔE_{ZPE}//HF/6-31G(d†)	−5.5	−2.4	−2.7	−3.1
ΔE_{ZPE}//B3LYP/6-31G(d)	−5.2	−2.4	−2.3	−2.6
ΔE_{ZPE}//MP2(FU)/6-31G(d)	−4.8	−2.1	−1.9	−2.4
	Korrektur zur Aktivierungsenthalpie bei T= 298 K			
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//HF/3-21G*	−5.7	−3.1	−3.2	−3.3
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//HF/6-31G(d)	−5.2	−2.6	−2.3	−2.7
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//HF/6-31G(d†)	−5.3	−2.4	−2.3	−2.7
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//B3LYP/6-31G(d)	−4.9	−2.1	−1.9	−2.2
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//MP2(FU)/6-31G(d)	−4.7	−1.9	−1.7	−2.1

Tabelle 3.7: Differenzen der Nullpunktsenergien, sowie der Enthalpien bei T=298 K, zwischen Übergangszustand und zugehörigem Alkoxy-Radikal, aufgeführt in kcal/mol für Frequenzberechnungen auf verschieden theoretischen Niveaus.

Ausschlaggebend für diese Werte sind die berechneten Normalschwingungen der Alkoxy-Radikale und ihrer zugehörigen Übergangszustände. Da es sich um nichtlineare Moleküle handelt, ist die Anzahl der Normalschwingungen durch $3N-6$

gegeben, wobei N die Zahl der im Molekül enthaltenen Atome darstellt. Insofern erwartet man, daß auch die Unterschiede in den mit verschiedenen theoretischen Schwingungsfrequenzen errechneten Korrekturtermen geringer ausfallen sollten. Anhand der Tab. 3.7 sieht man jedoch, daß die HF/3-21G* basierenden Werte nach wie vor um mehr als 1 kcal/mol von den Werten entfernt liegen, die mit korrelierten Methoden erzielt werden. Eine Berücksichtigung der HF/3-21G* optimierten Geometrien und Schwingungsfrequenzen ist somit ungeeignet für eine ausreichend zuverlässige Beschreibung von Übergangszuständen. Alle Korrekturen, die auf den korrelierten Methoden MP2 und B3LYP beruhen, zeigen wiederum eine gute Übereinstimmung. Die unkorrelierten HF/6-31G(d) Ergebnisse liegen jetzt näher an den besseren, korrelierten Ergebnissen als an den HF/3-21G* Werten.

Die CBS-Methoden und Ergebnisse der Dichte-Funktional-Theorie

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Methoden fallen insgesamt kleiner aus als bei den Butoxy-Radikalen. Dessen ungeachtet finden sich die Trends der vorhergegangenen Rechnungen auch hier wieder. In der Tabelle 3.8 sind die resultierenden Energiedifferenzen zusammengefaßt.

Die geringere Komplexität der molekularen Strukturen läßt die Anwendung der aufwendigen CBS-Q Methode zu. Sie liefert das beste Ergebnis aller hier vorgestellten CBS-Methoden. Weiterhin ist erkennbar, daß bei Modifikation der CBS-4 und CBS-q Methoden um MP2-Basisgeometrien die Barrierenhöhen in fast allen Fällen näher an die besseren CBS-Q Werte rücken. Besonders deutlich wird das bei der CBS-q Barriere für den 1-Propoxy-Zerfall, die von 12.9 auf 14.2 kcal/mol steigt, im Vergleich zu dem CBS-Q Wert von 14.9 kcal/mol. Das entsprechende CBS-q Resultat, basierend auf B3LYP-Geometrien, stellt mit 13.8 kcal/mol ebenfalls eine Verbesserung dar. Ansonsten ist es nicht sinnvoll, weitere Aussagen über die CBS-4/-q Methoden und ihre modifizierten Varianten zu treffen, da die Unterschiede ± 1 kcal/mol nicht überschreiten. Abweichungen in dieser Größenordnung sind kleiner als die mit diesen Methoden realisierbare Genauigkeit. Es bleibt jedoch auffällig, daß die CBS-4 Barrierenhöhen immer größer als ihre CBS-q Pendants sind. Das setzt sich gleichermaßen für die modifizierten CBS-4/-q Methoden fort, und macht die rechenzeitsparenden CBS-4 Methoden zur besseren Wahl. Ein Trend, der auch bei den Butoxy-Zerfällen beobachtbar war.

Methode	Methoxy Zerfall	Ethoxy Zerfall	1-Propoxy Zerfall	2-Propoxy Zerfall
CBS Komposit Rechnungen				
CBS-4		18.7	15.1	15.8
CBS-4//B3LYP		18.1	14.7	15.6
CBS-4//MP2		18.1	14.5	15.4
CBS-q		17.3	12.9	14.9
CBS-q//B3LYP		17.2	13.8	15.1
CBS-q//MP2		17.8	14.2	15.4
CBS-Q	27.6	18.0	14.9	15.7
DFT Single-Point Rechnungen				
B3LYP/6-311+G(3df,2p)//MP2	28.4	18.0	14.0	14.9
B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP	31.5	18.5	14.2	15.2
Nullpunktskorrektur ($T = 0$ K)				
ΔE_{ZPE}//HF/3-21G*	−5.9	−3.3	−3.7	−3.8
ΔE_{ZPE}//HF/6-31G(d†)	−5.5	−2.4	−2.7	−3.1
ΔE_{ZPE}//B3LYP/6-31G(d)	−5.2	−2.4	−2.3	−2.6
ΔE_{ZPE}//MP2(FU)/6-31G(d)	−4.8	−2.1	−1.9	−2.4

Tabelle 3.8: Relative elektronische Energien der Übergangszustände ($E_{\ddot{\mathrm{U}}\mathrm{Z}} - E_{\mathrm{GG}}$) für die Zerfallsreaktionen linearer $C_1 - C_3$ Alkoxy-Radikale, berechnet mit Varianten der CBS-Theorien und DFT-Methoden (B3LYP). Die Addition einer geeigneten Nullpunktskorrektur ΔE_{ZPE} führt auf die jeweilige kritische Barrierenhöhe E_0. (Alle Energien in kcal/mol)

Die DFT-Rechnungen beschränken sich auf die Anwendung des B3LYP-Funktionals mit dem 6-311+G(3df,2p) Basissatz. Die Ergebnisse liegen auf dem Niveau der besten CBS-4/-q Ergebnisse, was allerdings auch bedeutet, das die Barrierenhöhen generell unterschätzt werden. Es spielt dabei keine entscheidende Rolle, ob B3LYP oder MP2 optimierte Strukturen zugrunde gelegt werden. Eine Ausnahme bildet die um ungefähr 3 kcal/mol größere Barriere für den C-H Bindungsbruch im Methoxy-Radikal, wenn von B3LYP- anstatt von MP2-Geometrien ausgegangen wird. Dies hängt allerdings mit den oben genannten Schwierigkeiten zusammen, die sich bei der Geometrieoptimierung des Methoxy-Übergangszustandes mit dem B3LYP-Funktional ergaben. Aus diesem Grund wurde auch von weiteren Rechnungen für das Methoxy-Radikal abgesehen, die auf B3LYP optimierten Strukturen basieren.

Die G2-Methoden: Ergebnisse und Modifikationen

Neben der G2(MP2,SVP)-Variante können auch die rechenintensiveren Vertreter der G2-Familie, die G2(MP2)- und G2-Methode, angewandt werden. Diese Rechnungen dienen dem Zweck, die Konsistenz der G2(MP2,SVP)-Ergebnisse mit aufwendigeren Methoden aufzuzeigen. Weitere Rechnungen wurden mit den von Bauschlicher und Partridge definierten G2(MP2)-Methoden durchgeführt [20], die auf B3LYP-Geometrien und Frequenzen basieren. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, die Vor- und Nachteile von MP2- und B3LYP-Basisgeometrien anhand der G2(MP2)-Methoden zu beurteilen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in der nachfolgenden Tabelle 3.9 zusammengefaßt.

Vergleicht man zunächst die drei Standard G2-Varianten, ist festzustellen, daß sie nur um maximal 0.6 kcal/mol voneinander abweichen. Wechselt man dagegen zur G2(B3LYP,MP2)-Methode, so ist der Austausch der MP2- durch B3LYP-Geometrien in jedem Fall mit einer Verringerung der Barrierenhöhe verbunden und damit auch einer schlechteren Übereinstimmung mit dem Experiment. Das G2(B3LYP,MP2)-Resultat erreicht erst die Qualität der übrigen G2-Verfahren, wenn die QCISD(T)-Teilrechnung innerhalb dieser Methode durch eine CCSD(T)-Rechnung ersetzt wird. Dieses Verfahren wurde ebenfalls in Ref. [20] definiert und als G2(B3LYP,MP2,CC)-Methode bezeichnet. Trotzdem zeigen auch diese Ergebnisse, daß die MP2 optimierten Strukturen besser zur Beschreibung der Alkoxy-Radikalreaktionen geeignet sind.

Alle Schlußfolgerungen gelten gleichermaßen, wenn man in den Einzelschritten der verschiedenen G2-Varianten ausschließlich spin-projizierte Energien benutzt. Auf diese Weise sollten bessere Ergebnisse für Radikale erzielbar sein [31].

Die QCISD/6-311G(d,p) optimierten Übergangszustände vervollständigen die theoretische Beschreibung der Methoxy- und Ethoxy- Reaktionen um Multireferenz-Effekte. Eine entsprechenden Optimierung der Propoxy-Übergangszustände gelingt nicht mit den gegebenen Rechenresourcen. Von einer QCISD-Optimierung mit dem kleineren 6-31G(d) Basissatz wird andererseits abgesehen, da dies schon für den Hauptzerfallskanal des 2-Butoxy Radikales ohne Einfluß auf die Barrierenhöhe blieb.

Methode	Methoxy Zerfall	Ethoxy Zerfall	1-Propoxy Zerfall	2-Propoxy Zerfall
Standard G2-Varianten (MP2-Geometrien)				
G2(MP2,SVP)	27.7	18.9	15.9	16.4
G2(MP2)	27.9	18.3	15.8	16.3
G2	28.2	18.6		
G2(MP2)-Varianten auf B3LYP-Geometrien				
G2(B3LYP,MP2)		17.8	15.1	15.7
G2(B3LYP,MP2,CC)		18.2	15.5	16.1
G2-Ergebnisse mit spin-korrigierten Wellenfunktionen				
G2(B3LYP,PMP2)		18.5	15.8	16.3
G2(B3LYP,PMP2,CC)		18.9	16.2	16.7
G2(PMP2,SVP)	28.2	19.4	16.4	16.9
G2(PMP2)	28.3	18.8	16.3	16.8
G2(PU)	28.6	19.0		
G2-Varianten mit QCISD/6-311G(d,p) Übergangsstrukturen				
G2(PMP2,SVP)//QCISD/TZ2P	28.7	19.2		
G2(PMP2)//QCISD/TZ2P	28.8	18.6		
G2(PU)//QCISD/TZ2P	29.2	18.7		
Nullpunktskorrektur (T= 0 K)				
$\Delta E_{\,\mathrm{ZPE}}$//HF/6-31G(d)	−5.4	−2.8	−2.6	−3.0
$\Delta E_{\,\mathrm{ZPE}}$//B3LYP/6-31G(d)	−5.2	−2.4	−2.3	−2.6
$\Delta E_{\,\mathrm{ZPE}}$//MP2(FU)/6-31G(d)	−4.8	−2.1	−1.9	−2.4

Tabelle 3.9: Relative elektronische Energien der Übergangszustände ($E_{\ddot{\mathrm{U}}\mathrm{Z}} - E_{\mathrm{GG}}$) für die Zerfallsreaktionen linearer $C_1 - C_3$ Alkoxy-Radikale, berechnet mit Varianten der G2-Theorien. Die Addition einer geeigneten Nullpunktskorrektur $\Delta E_{\,\mathrm{ZPE}}$ führt auf die jeweilige kritische Barrierenhöhe E_0. (Alle Energien in kcal/mol.)

Vergleich mit quantenchemischen Ergebnissen der Literatur

Referenz und Methode	Methoxy Zerfall	Ethoxy Zerfall
Walch [32]		
CCI+Q/cc-TZ2P//CASSCF/DZP	23.4	
Page et al. [33]		
MRCI/TZP//MC-SCF/DZP	25.6	
Dixon [34]		
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/TZ2P		17.0
Selektive Ergebnisse dieser Arbeit		
G2(PMP2,SVP)	23.4	17.3
G2(PMP2,SVP)//QCISD/TZ2P	23.9	17.1

Tabelle 3.10: Gesamtbarrierenhöhen in kcal/mol für den Methoxy- und Ethoxy-Zerfall. Alle Werte enthalten eine Nullpunktskorrektur auf dem theoretischen Niveau der zugrunde liegenden Basisgeometrien.

Eine hochwertige *ab initio* Rechnung zum Methoxy-Zerfall stammt von Walch [32] und beruht auf extensiven CI-Rechnungen mit Basissätzen von ähnlichem Umfang, wie die in dieser Arbeit benutzten. Die von Walch ermittelte Barrierenhöhe von 23.4 kcal/mol stimmt exakt mit dem G2(PMP2,SVP)-Ergebnis überein. Wie die Tabellen 3.9 und 3.10 zeigen, läßt die Erweiterung der G2-Rechnungen um QCISD/6-311G(d,p) optimierte Übergangszustände die Barriere allerdings noch etwas ansteigen. Das bedeutet eine Verbesserung gegenüber den standardmäßig genutzten MP2-Geometrien, aber auch der von Walch berechneten CASSCF-Geometrien, die zudem kleinere Basissätze von nur double-ζ Qualität nutzten. Eine höhere Barriere von 25.6 kcal/mol stammt aus einer älteren Rechnung von Page *et al.* [33]. In ihren MRCI-Rechnungen kamen durchweg kleinere Basissätze zum Einsatz als in den aktuelleren Ergebnissen.

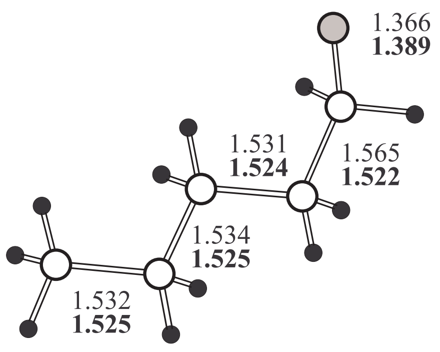
Zum Ethoxy-Zerfall existieren Coupled-Cluster-Rechnungen von Dixon [34]. Die publizierte Barrierenhöhe von 17.0 kcal/mol ist gleichfalls in sehr guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten.

Für die Propoxy Zerfälle liegen keine umfangreicheren *ab initio* Rechnungen vor.

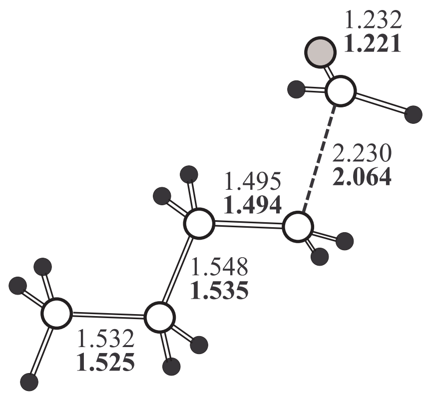
3.4 Pentoxy-Radikale

3.4.1 Strukturen

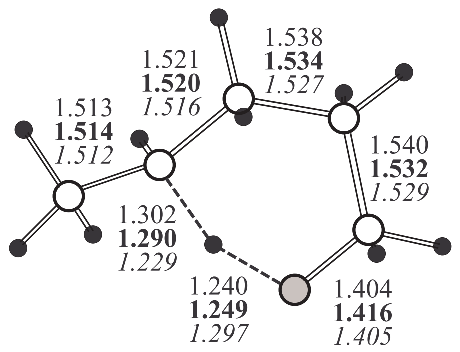
Bei der Betrachtung der Pentoxy-Radikale kann auf die Erfahrungen mit den kleineren Alkoxy-Radikalen zurückgegriffen werden. Das bedeutet, daß nachfolgende Energieberechnungen mindestens auf MP2-Geometrien basieren sollten. Weiterhin wurden die Übergangszustände der Isomerisierungsreaktionen mit der aufwendigen QCISD-Methode optimiert. Die wichtigsten strukturellen Charakteristika der resultierenden Geometrien zeigen die Abbildungen 3.4 und 3.5.



1-Pentoxy, C_1



1-Pentoxy-ÜZ (Zerfall), C_1



1-Pentoxy-ÜZ (Isom.), C_1

Abbildung 3.4: Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen für das 1-Pentoxy-Radikal. Die Bindungslängen (in Ångstrom) stammen aus Geometrieoptimierungen auf den theoretischen Niveaus: B3LYP/6-31G(d) (normale Zahlen), MP2(FU)/6-31G(d) (fette Zahlen), sowie QCISD/6-31G(d) (kursive Zahlen).

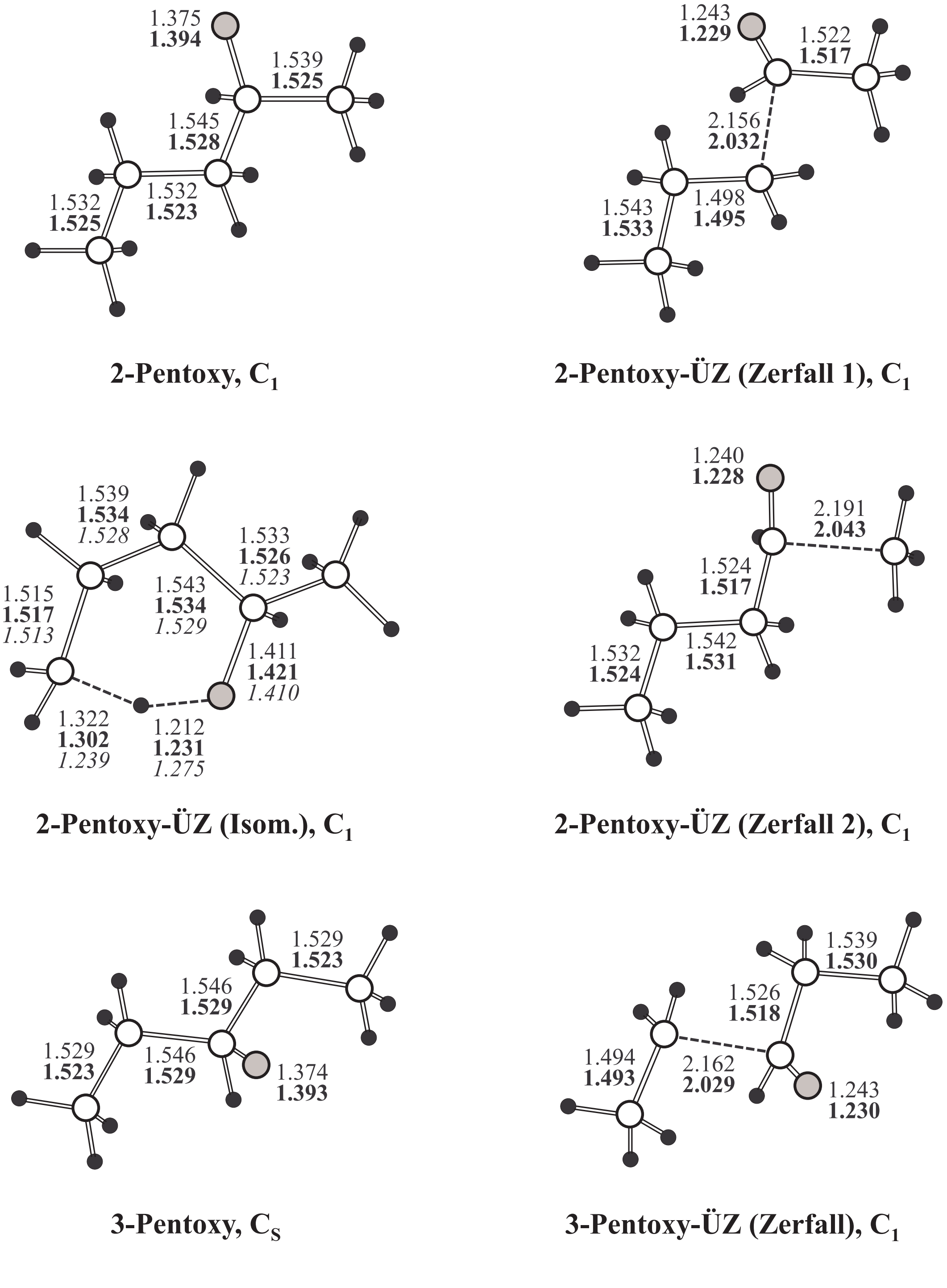


Abbildung 3.5: Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen für verschiedene unimolekulare Reaktionen des 2-Pentoxy- und 3-Pentoxy-Radikals. Die Bindungslängen in Ångstrom stammen aus Geometrieoptimierungen auf den theoretischen Niveaus: B3LYP/6-31G(d) (normale Zahlen), MP2(FU)/6-31G(d) (fette Zahlen), und QCISD/6-31G(d) (kursive Zahlen).

Um die Zuverlässigkeit der berechneten Geometrien zu überprüfen, wurden alle Strukturen und Frequenzen nach wie vor auch mit dem B3LYP-Funktional bestimmt.

Das 1-Pentoxy-Radikal in C_S-Symmetrie (nicht gezeigt in Abb. 3.4) liegt auf dem G2(PMP,SVP)-Niveau um 0.2 kcal/mol energetisch ungünstiger als die unsymmetrische Variante. Auf seine weitere Betrachtung wurde verzichtet. Es ist allerdings zu beachten, daß der Isomerisierungs-Übergangszustand sowohl von dem 1-Pentoxy-Radikal in C_1-Symmetrie als auch von dem in C_S-Symmetrie erreichbar ist.
Mit dem 2-Pentoxy-Radikal sind keine weiteren strukturellen Besonderheiten verbunden, es ist allerdings das kleinste Alkoxy-Radikal, das alle drei wichtigen unimolekularen Reaktionsmöglichkeiten zugleich aufweist, und zwar die Isomerisierung, als auch die zwei Zerfallswege durch C-C Bindungsbruch.
Beim 3-Pentoxy-Radikal ist die Spiegelebene, gebildet durch die Atome der CHO-Gruppe, zu beachten. Der Bindungsbruch jeder der zwei angrenzenden C-C Bindungen führt zu identischen Produkten (Ethyl und Propanal). Der entsprechende zweite Zerfalls-Übergangszustand ergibt sich durch Spiegelung an der durch die CHO-Gruppe definierten Ebene und ist in Abb. 3.5 nicht gesondert aufgeführt, da beide Übergangszustände energetisch identisch sind.

3.4.2 Barrierenhöhen

Die Bestimmung der Barrierenhöhen wird mit dem G2(MP2,SVP)-Verfahren durchgeführt. Verbessert werden diese Werte anschließend durch die Berücksichtigung von spin-korrigierten PMP2-Rechnungen, QCISD optimierten Strukturen für die Isomerisierungs-Übergangszustände und Nullpunktskorrekturen auf dem MP2-Niveau. Desweiteren werden B3LYP-Rechnungen durchgeführt, um ein alternatives Ergebnis herzuleiten, daß im Zweifelsfall die Aufdeckung etwaiger Inkonsistenzen ermöglicht. Die resultierenden Werte sind in den Tabellen 3.11 und 3.12 aufgeführt.

Ein Vergleich der DFT- und G2-Ergebnisse zeigt, daß beide Methoden die relative Bedeutung der verschiedenen Reaktionskanäle identisch beurteilen. Allerdings liegen die mit dem B3LYP-Funktional ermittelten Barrierenhöhen um ungefähr 1 bis 2 kcal/mol unterhalb der G2(PMP2,SVP)-Referenzwerte. Dies setzt den Trend fort, daß die B3LYP-Methode zu einer generellen Unterschätzung der Barrierenhöhen neigt. Diese Tendenz ist besonders ausgeprägt bei den Zerfallsreaktionen. Für die Isomerisierungen sind die Abweichungen von den G2-Ergebnissen kleiner.

Quantenchemische Rechnungen zu den Pentoxy-Radikalen liegen in der Literatur nicht vor.

	1-Pentoxy		3-Pentoxy
Methode	Isomer.	Zerfall	Zerfall
G2-Rechnungen			
G2(MP2,SVP)	11.0	16.1	13.5
G2(PMP2,SVP)	10.9	16.6	14.0
G2(PMP2,SVP)//QCISD/DZ	10.4		
DFT Single-Point Rechnungen			
B3LYP/6-311+G(3df,2p)//MP2	8.9	14.1	11.2
B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP	7.8	13.3	11.2
Nullpunktskorrektur (T= 0 K)			
$\Delta E_{\,\mathrm{ZPE}}$//HF/6-31G(d)	−2.4	−2.4	−2.7
$\Delta E_{\,\mathrm{ZPE}}$//B3LYP/6-31G(d)	−2.5	−2.2	−2.1
$\Delta E_{\,\mathrm{ZPE}}$//MP2(FU)/6-31G(d)	−2.3	−1.7	−1.9
Korrektur zur Aktivierungsenthalpie bei T= 298 K			
$\Delta H_{\,\mathrm{ZPE,298K}}$//HF/6-31G(d)	−3.1	−2.1	−2.3
$\Delta H_{\,\mathrm{ZPE,298K}}$//B3LYP/6-31G(d)	−3.2	−2.0	−1.7
$\Delta H_{\,\mathrm{ZPE,298K}}$//MP2(FU)/6-31G(d)	−3.0	−1.5	−1.7

Tabelle 3.11: Relative elektronische Energien der Übergangszustände $E_{\mathrm{ÜZ}} - E_{\mathrm{GG}}$ für verschiedene unimolekulare Reaktionen des 2-Pentoxy-Radikals, berechnet mit Varianten der G2(MP2,SVP)-Theorie und DFT-Methoden (B3LYP). Die Addition einer geeigneten Nullpunktskorrektur $\Delta E_{\,\mathrm{ZPE}}$ führt auf die jeweilige kritische Barrierenhöhe E_0. Entsprechend führt die Addition von $\Delta H_{\,\mathrm{ZPE,298K}}$ auf Aktivierungsenthalpien $\Delta H^{\ddagger}$ bei T = 298 K und über $E_\infty = \Delta H^{\ddagger} + RT$ auf Arrhenius-Aktivierungsenergien im Hochdruck-Grenzbereich. (Alle Energien in kcal/mol)

Methode	Isomer.	2-Pentoxy Zerfall 1	Zerfall 2
G2-Rechnungen			
G2(MP2,SVP)	12.3	13.5	16.5
G2(PMP2,SVP)	12.2	14.0	16.9
G2(PMP2,SVP)//QCISD/DZ	11.8		
DFT Single-Point Rechnungen			
B3LYP/6-311+G(3df,2p)//MP2	10.7	11.2	14.9
B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP	10.6	11.3	15.2
Nullpunktskorrektur (T= 0 K)			
ΔE_{ZPE}//HF/6-31G(d)	−2.8	−2.6	−3.0
ΔE_{ZPE}//B3LYP/6-31G(d)	−2.6	−2.0	−2.4
ΔE_{ZPE}//MP2(FU)/6-31G(d)	−2.6	−1.9	−2.2
Korrektur zur Aktivierungsenthalpie bei T= 298 K			
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//HF/6-31G(d)	−3.5	−2.3	−2.6
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//B3LYP/6-31G(d)	−3.3	−1.7	−2.0
$\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$//MP2(FU)/6-31G(d)	−3.3	−1.7	−2.0

Tabelle 3.12: Relative elektronische Energien der Übergangszustände $E_{\text{ÜZ}} - E_{\text{GG}}$ für verschiedene unimolekulare Reaktionen des 1-Pentoxy- und 3-Pentoxy-Radikals, berechnet mit Varianten der G2(MP2,SVP)-Theorie und DFT-Methoden (B3LYP). Die Addition einer geeigneten Nullpunktskorrektur ΔE_{ZPE} führt auf die jeweilige kritische Barrierenhöhe E_0. Entsprechend führt die Addition von $\Delta H_{\text{ZPE,298K}}$ auf Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$ bei T = 298 K und über $E_\infty = \Delta H^\ddagger + RT$ auf Arrhenius-Aktivierungsenergien im Hochdruck-Grenzbereich. (Alle Energien in kcal/mol)

3.5 Fehlerabschätzung

Aus der Kalibrierung der G2(MP2,SVP)-Methode auf den reduzierten G2-Testsatz ergab sich ein mittlerer absoluter Fehler von 0.6 kcal/mol und ein maximaler Fehler von 1.5 kcal/mol für die Atomisierungsenergien ausgesuchter Moleküle (Abschnitt 2.2). Hier auftretende Fehler kamen durch das Aufbrechen aller Bindungen in einem Molekül zustande. Betrachtet man hingegen Energiedifferenzen ähnlich strukturierter Moleküle, so kompensieren sich in der Regel die spezifischen Fehler. Da sich bei den betrachteten chemischen Reaktionen nur einzelne Bindungen im Übergangszustand verändert haben, sollten die Fehler in den relativen Energien generell kleiner bleiben. Dabei muß allerdings sicher gestellt sein, daß die Theorie in der Lage ist, die Übergangszustände korrekt zu beschreiben. Ebenso ist klar, daß die Barrierenhöhen der Isomerisierungsreaktionen weniger von einer Fehlerkompensation profitieren werden, da sich die zugehörigen zyklischen Übergangszustände stärker vom Ausgangsradikal unterscheiden als die linearen Zerfalls-Übergangszustände.

Dem konnte durch die verschiedenen Modifikationen in den G2-Theorien, wie z.B. die Berechnung von QCISD-Strukturen für alle zyklischen Übergangszustände, erfolgreich Rechnung getragen werden. Eine konservative Abschätzung des Fehlers in den Barrierenhöhen E_0 liefert dann einen Wert in der angestrebten Größenordnung von ± 1.0 kcal/mol.

Ein anderer Punkt von mehr qualitativer Bedeutung ist die Beobachtung, daß Abweichungen vom Experiment, wie sie bei der Berechnung der Atomisierungsenergien der C_1-C_3–Alkane auftraten, klein und konstant bleiben. Dies läßt darauf schließen, daß auch für die Alkoxy-Radikale Fehler in den Barrierenhöhen nicht mit der Radikalgröße anwachsen, da sich die größeren Alkoxy-Radikale ebenfalls nur durch zusätzliche CH_2-Gruppen von den kleineren unterscheiden.

3.6 Zusammenfassung

Aus der Vielzahl und der Systematik der durchgeführten Rechnungen ergeben sich eine Reihe von Folgerungen, die nicht nur auf Alkoxy-Radikalreaktionen beschränkt sind, sondern zum Teil von allgemeinerem Charakter sind. Insbesondere die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Komposit-Methoden in ihrer Anwendung auf reaktive Potentialflächen ist in der Fachliteratur kaum systematisch untersucht worden, was nicht zuletzt an der experimentellen Unzugänglichkeit der Übergangszustände liegt. Trotzdem lassen sich mit der Kenntnis um die theoretischen Grundlagen mögliche Schwachpunkte der Methoden identifizieren und überprüfen. Als wesentliche Ergebnisse ergeben sich die folgenden Punkte:

1. Die CBS-4 und CBS-q Methoden können in ihrer ursprünglichen Form nicht erfolgreich auf Übergangszustände angewandt werden. Der Grund für dieses Unvermögen ist eine generelle Unzulänglichkeit der HF/3-21G* Geometrien, strukturelle und energetische Charakteristika von Molekülen in der Übergangsregion korrekt zu beschreiben.

2. Modifikationen der CBS-4 und CBS-q Methoden, die diese Schwäche eventuell beheben könnten, sind nur bedingt erfolgreich. Der Austausch der HF-Geometrien durch solche auf den korrelierten MP2- oder B3LYP-Niveaus verbessern zwar die Ergebnisse, erreichen allerdings nicht die angestrebte chemische Genauigkeit von $\pm$(1–2) kcal/mol. Ein Grund dafür liegt in der komplexen Natur des semi-empirischen Korrekturterms beider Methoden, der einfache Modifikationen an der Theorie verhindert. Dieser Term ist nach wie vor auf HF/3-21G* Strukturen, Frequenzen und Nullpunktskorrekturen für Moleküle in ihren Gleichgewichtszuständen optimiert.

3. Die G2-Methoden können erfolgreich auf Übergangszustände angewandt werden. Mögliche Modifikationen profitieren vom einfachen Charakter des semi-empirischen Korrekturterms (HLC). Im Fall, daß die Anzahl der gepaarten und ungepaarten Elektronen im Ausgangsmolekül mit der im Übergangszustand identisch ist, kompensieren sich diese Terme bei der Berechnung relativer Energien. Der HLC Term kann somit keinen Fehler in die Methoden einführen. Zudem lassen sich Änderungen in den Basisgeometrien und Nullpunktskorrekturen vornehmen, ohne daß er neu optimiert werden müßte.

4. Die Berücksichtigung korrelierter Methoden zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen ist von entscheidender Bedeutung. Während unkorrelierte Frequenzen für Moleküle in ihren Gleichgewichtskonfigurationen ausreichende Ergebnisse liefern, bewirken sie angewandt auf Übergangszustände Abweichungen von bis zu $\pm$ 2 kcal/mol in den Barrierenhöhen der hier untersuchten Reaktionen.

Die nachfolgenden Punkte gelten spezieller für unimolekulare Alkoxy-Radikal Reaktionen und ähnliche molekulare Systeme:

5. In Bezug auf die CBS-4 und CBS-q Methoden ist kein Fall aufgetreten, in dem die aufwendigere CBS-q Rechnung eine Verbesserung bewirkt hätte. Die semi-empirische Spinkorrektur der CBS-4 Methode arbeitet vergleichbar zum zusätzlichen QCISD(T)-Schritt der CBS-q Methode, der dort eine Spinkorrektur unnötig macht. Es sollte im Einzelfall abgewägt werden, ob der Mehraufwand für eine CBS-q Rechnung gerechtfertigt ist, zumal sich die CBS-4 Methode häufig als die ausgewogenere der beiden Methoden erwiesen hat [15].

6. MP2-Geometrien sind den ansonsten gleichwertigen B3LYP-Geometrien als Basis für Energieberechnungen vorzuziehen, wenn die betrachteten Moleküle ausschließlich aus Einfachbindungen der Atome C, H und O zusammengesetzt sind. Dieser Trend wird sowohl durch die modifizierten CBS-4/-q als auch durch die G2(B3LYP,MP2)-Ergebnisse bestätigt.

7. In Verbindung mit der ähnlichen Leistungsfähigkeit der G2(B3LYP,MP2)- und G2(MP2)-Methoden auf dem G2-Testsatz impliziert der vorangegangene Punkt die Überlegenheit von B3LYP optimierten Basisgeometrien für Moleküle, die anders zusammengesetzt sind. Eine vorläufige Auswertung belegt überlegene Ergebnisse mit B3LYP-Strukturen von Molekülen, die Atome aus der zweiten Reihe des Periodensystems enthalten.

8. Die G2-Methoden, ergänzt um Nullpunktsenergien auf Basis von MP2-Frequenzen, sind in der Lage, die Barrierenhöhen der Alkoxy-Radikalreaktionen mit chemischer Genauigkeit vorherzusagen. Weitere Verbesserungen wurden durch Anwendung spin-projizierter PMP-Methoden n-ter Ordnung in allen Einzelschritten, sowie der Berechnung von QCISD-Übergangsstrukturen erreicht.

Neben diesen methodischen Ergebnissen ist zum ersten Mal ein kompletter Satz von molekularen Daten für die Alkoxy-Radikale und ihre unimolekularen Reaktionen hergeleitet worden. Da der Datensatz auf größtmögliche Konsistenz, beginnend vom Ethoxy-Radikal bis zu den Pentoxy-Radikalen, ausgelegt ist, läßt er sich nutzen, um generelle Trends in der Reaktivität zu ermitteln (Kapitel 6). Die Genauigkeit der Daten ermöglicht zudem ihre direkte Verwendung in statistischen Reaktionstheorien und die Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten für die atmosphärisch relevanten Alkoxy-Radikalreaktionen (Kapitel 5).

4 Theorie unimolekularer Reaktionen

In der theoretischen Beschreibung unimolekularer Reaktionen wird von einem zweistufigen Mechanismus ausgegangen. Physikalisch wird dabei der eigentliche Reaktionsschritt von den Aktivierungs- bzw. Desaktivierungsprozessen entkoppelt, die das Molekül in schwingungsangeregte Zustände überführen, aus denen die Reaktion energetisch möglich wird. Eine Aktivierung oder Desaktivierung findet durch Stöße mit einem Badgas M statt und bewirkt keine chemische Reaktion sondern nur einen Energie- und Impulsaustausch. Ist kein separates Badgas vorhanden, dienen die reagierenden Moleküle als ihr eigenes Badgas. Zusätzliche Möglichkeiten der Aktivierung bzw. Desaktivierung sind beispielsweise durch optische Anregung oder chemische Aktivierung gegeben.

1. (Des-) Aktivierungsschritt :

$$\mathrm{A} \ + \mathrm{M} \xrightarrow{R_+} \mathrm{A}^* + \mathrm{M} \tag{4.1}$$

$$\mathrm{A}^* + \mathrm{M} \xrightarrow{R_-} \mathrm{A} \ + \mathrm{M} \tag{4.2}$$

2. Reaktionsschritt :

$$\mathrm{A}^* \xrightarrow{k} Produkte \tag{4.3}$$

4.1 Master-Gleichung

Eine korrekte Bilanzgleichung muß die Schritte (4.1)–(4.3) auf mikroskopischer Ebene verknüpfen. Unter Berücksichtigung der internen Energie- und Drehimpulszustände der reagierenden Moleküle ist eine vollständige Beschreibung über eine zeitabhängige Master-Gleichung möglich:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\, n(E,J,t)}{\partial\, t} = &+ [\mathrm{M}] \int\limits_0^\infty R_{(E',J')\to(E,J)}\; n(E',J',t)\; dE' \\ &- [\mathrm{M}] \int\limits_0^\infty R_{(E,J)\to(E',J')}\; n(E,J,t)\; dE' \\ &- k(E,J)\; n(E,J,t) \qquad (4.4)\end{aligned}$$

wobei $n(E, J, t)$ die Besetzung des Molekülensembles im Zustand mit der internen Energie E und dem Drehimpuls J repräsentiert. Die spezifische Geschwindigkeitskonstante für den Reaktionsschritt ist durch $k(E, J)$ gegeben, die spezifischen Raten für einen Transfer von Besetzung aus dem Zustand (E, J) in einen Zustand (E', J') durch [M] $R_{(E,J)\to(E',J')}$. Negative Terme auf der rechten Seite der Gleichung (4.4) beschreiben die Entleerung des Zustandes (E, J) durch Reaktion und Desaktivierung, der positive die Aktivierung von Molekülen aus beliebigen Zuständen (E', J') in den Zustand (E, J).

Es läßt sich zeigen, daß nach einer kurzen Induktionszeit die Lösung der Master-Gleichung zu einem gleichmäßigen exponentiellen Abfall der Besetzungen aller Zustände führt. Die entsprechende Zeitkonstante ist das Negative des größten Eigenwertes der integralen Eigenwert-Gleichung und entspricht demzufolge der makroskopisch beobachtbaren, thermischen Geschwindigkeitskonstante k_{uni}. Die Master-Gleichung läßt sich für beliebige Temperaturen und Drücke lösen, so daß Fall-off Kurven $k_{\mathrm{uni}}(p)$ berechnet werden können, die die charakteristische Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen aufzeigen.

4.2 RRKM-Theorie

Der gebräuchlichste Ansatz zur Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E, J)$ ist durch die RRKM-Theorie gegeben. Sie leitet sich aus der Anwendung der Theorie vom Übergangszustand (*Eyring*, [6, 7]) auf ein mikrokanonisches Molekülensemble ab und wird daher auch als mikrokanonische Theorie des Übergangszustandes (μ-CTST) bezeichnet.

Entscheidend für die Berechnung von $k(E, J)$ ist es, die optimale Position der trennenden Hyperfläche im Phasenraum zu ermitteln, an der gemäß der Annahme einer

Konfiguration ohne Wiederkehr (TS oder ÜZ) die reaktiven Trajektorien gezählt werden. Es ist zu beachten, daß der in der RRKM-Theorie gebräuchliche Begriff des Übergangszustandes nur eine hypothetische Konfiguration des reagierenden Moleküls darstellt, von der man annimmt, daß, falls sie erreicht wird, das Molekül nur noch zu den Produkten übergehen kann. Dies ist nicht zwangsläufig identisch mit den aus *ab initio* Rechnungen ermittelten Übergangszuständen, die ihrerseits ausgezeichnete physikalische Molekülkonfigurationen darstellen und durch Sattelpunkte auf der Fläche der potentiellen Energie definiert sind.

Die Unterschiede in den beiden Begriffsdefinitionen des Übergangszustandes resultieren daraus, daß die Höhe einer im Verlauf der Reaktion zu überwindenden Energiebarriere nicht ausschließlich durch die potentielle elektronische Energie gegeben ist, die mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen bestimmt werden kann. Vielmehr muß die Gesamtenergie des Systems betrachtet werden. Als Erhaltungsgrößen müssen dabei die Gesamtenergie E_{Ges}, der Gesamtimpuls $\vec{p}_{\text{Ges}}$ und der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}_{\text{Ges}}$ beachtet werden.

Aufgrund der Forderung nach der Erhaltung des Gesamtimpulses $\vec{p}_{\text{tot}}$ bleibt die Bewegung des Schwerpunktes des Systems konstant. Die Translationsenergie des Schwerpunktes bleibt folglich erhalten. In einem Schwerpunktskoordinatensystem bleibt neben der potentiellen Energie nur noch die kinetische Energie aus der Bewegung relativ zum Schwerpunkt zu beachten. Für ein zweiatomiges Modell läßt sich das effektive Gesamtpotential V_{eff} entlang der Reaktionskoordinate r folgendermaßen definieren:

$$V_{\text{eff}}(r,J) \;=\; \underbrace{V(r,J\!=\!0)}_{E_{\text{Pot}}} \;+\; \underbrace{B(r)\;J(J+1)}_{E_{\text{Rot}}} \tag{4.5}$$

$B(r)$ beschreibt die Rotationskonstante des Moleküls, die sich im Verlauf der Reaktion verändert. Zusammen mit der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses (Quantenzahl J) führt dies zwangsläufig zu einer Variation der Rotationsenergie. Auf diese Art wird im Übergangszustand Rotationsenergie aus einer adiabatischen Mode frei, wenn sich die Rotationskonstante verkleinert bzw. das Trägheitsmoment anwächst. Die zusätzliche Energie fließt in die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate und kann genutzt werden, um die Energiebarriere zu überwinden. Dieser Effekt wird signifikant, wenn die Rotationskonstanten der Übergangszustände und Reaktanden sich stark unterscheiden und zudem $V(r,J=0)$ kein ausgeprägtes Maximum zeigt. Dies ist der Fall bei einfachen Dissoziationsreaktionen nicht-radikalischer Moleküle, bei denen es zur Ausbildung einer reinen Zentrifugalbarriere kommt, deren Position

$r^\dagger$ abhängig vom Drehimpuls J ist. Abb. 4.1 verdeutlicht diesen Effekt, wobei zum besseren Verständnis die Maxima im effektiven Potential $V_{\text{eff,max}}(r, J)$ vergrößert dargestellt sind.

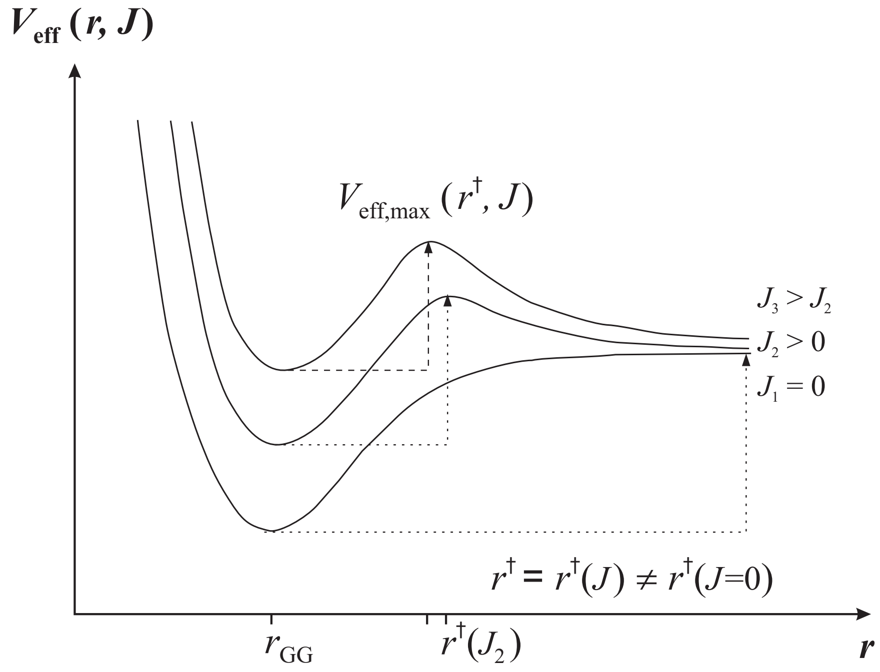


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des effektiven Gesamtpotentials für eine Reaktion, die ohne eine ausgeprägte Barriere in der potentiellen Energie verläuft. Bei mittleren Drehimpulsquantenzahlen kommt es zur Ausbildung eines Maximums (Zentrifugalbarriere).

Die korrekte Position der Konfiguration ohne Wiederkehr ($r^\dagger$) ist folglich durch das Maximum des effektiven Potentials gegeben und läßt sich über die Bedingung $\partial V_{\text{eff}}/\partial r = 0$ für jedes J berechnen.

Der Sachverhalt wird erheblich komplizierter, wenn man das Zwei-Körper-Problem verläßt und zu polyatomaren Molekülen übergeht. Im Gegensatz zu einem zweiatomigen System tragen in einem mehratomigen Molekül viele verschiedene externe und interne Rotationen zum Gesamtdrehimpuls bei. Es bleibt in den meisten Fällen offen, welche der individuellen Quantenzahlen erhalten bleiben und welche nicht. Als Folge kann die Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses normalerweise nicht mehr exakt mit den adiabatischen Rotationen verknüpft werden. Nur diese machen den Effekt einer zusätzlich freiwerdenden Rotationsenergie aus, die mit den aktiven Freiheitsgraden wechselwirken kann. Insofern kann das effektive Potential nur noch unter Annahme vereinfachter Modelle durch Gl. (4.5) approximiert werden.

Üblicherweise geht man im Fall einer einfachen Dissoziationsreaktion von einem pseudo-zweiatomigen Modell aus, in dem analog zum oben beschriebenen zweiatomigen System der sogenannte „Orbital“-Drehimpuls erhalten bleibt. Per Definition beschreibt er die Rotationen um die beiden Achsen, die senkrecht auf der Verbindungsachse der entstehenden Molekülfragmente stehen. Zusätzlich muß die korrekte Position des Übergangszustand nun über einen alternativen Weg gefunden werden. Es läßt sich dabei ausnutzen, daß der RRKM-Ausdruck für die spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E, J)$ immer eine strikte Obergrenze des wirklichen Wertes ist. Durch Variation von $r^\dagger$ kann $k(E, J)$ minimiert und die beste Position des Übergangszustandes ermittelt werden. Trotz allem wird deutlich, daß der Effekt der Drehimpulserhaltung in der RRKM-Theorie nur angenähert beschrieben wird. In schwierigen Fällen sollte auf andere Theorien wie das Modell der statistischen adiabatischen Kanäle (SAC-Modell) zurückgegriffen werden, das ohne die Definition eines Übergangszustandes auskommt und hier eine bessere Beschreibung liefern kann [9].

Um so interessanter ist es, sich die Bedingungen klarzumachen, unter denen die Drehimpulserhaltung weniger Einfluß nimmt. Dies ist in Abb. 4.2 dargestellt.

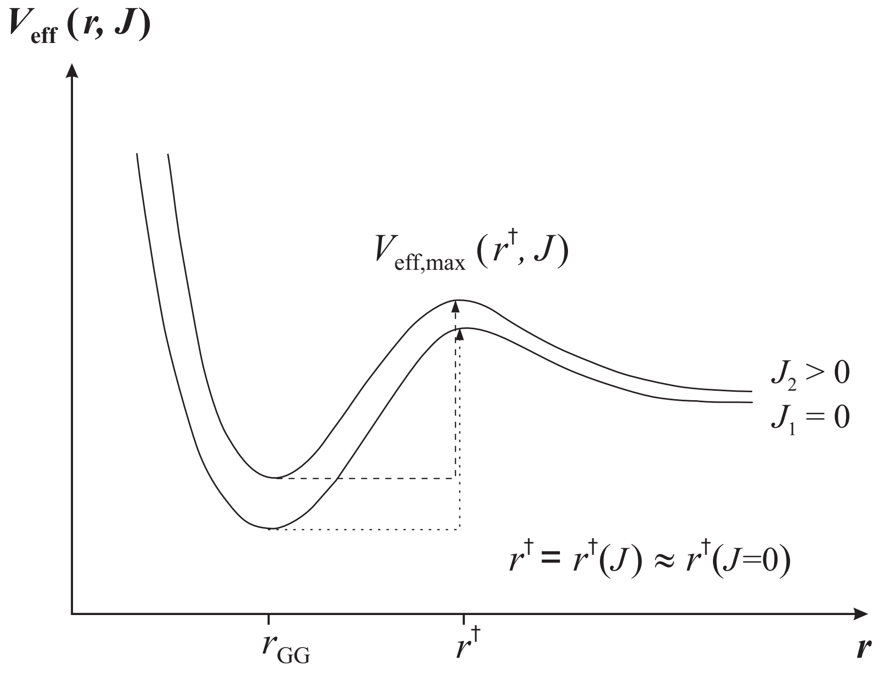


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des effektiven Gesamtpotentials für eine Reaktion, die über eine ausgeprägte Barriere in der potentiellen Energie verläuft. Dies entspricht den Gegebenheiten, die bei den unimolekularen Reaktionen der Alkoxy-Radikale vorliegen.

Ein ausgeprägtes Maximum in der potentiellen Energie $V(r, J=0)$ bestimmt die Position des Maximums im effektiven Potential (Zentrifugalbarriere). Der Grund liegt in der starken Variation der potentiellen Energie und ihrer Steigung, die zudem am Sattelpunkt ihr Vorzeichen wechselt. Die Rotationsenergie variiert in diesem Bereich nur schwach, da sich die Rotationskonstanten der molekularen Konfiguration in der Nähe des quantenchemischen Übergangszustandes ebenfalls nur graduell verändern. Die Lage des Maximum kann daher nur unwesentlich verschoben werden.

Es bleibt festzuhalten, daß für eine Reaktion, die über eine ausgeprägte Barriere in der potentiellen Energie verläuft, die Position der Zentrufugalbarriere im wesentlichen identisch ist mit der Lage des quantenmechanischen Übergangszustandes. Gleichzeitig macht die geringere Bedeutung der Drehimpulserhaltung die RRKM-Theorie zu einem verläßlichen Modell zur Beschreibung unimolekularer Reaktionen.

In dem speziellen Fall, daß die Rotationskonstanten des Übergangszustandes und des Ausgangsmoleküls identisch sind: $B' \equiv B(r_{\mathrm{GG}}) = B(r^\dagger)$, reduziert sich der Einfluß der Drehimpulserhaltung innerhalb der RRKM-Theorie auf exakt Null. Anhand der Abb. 4.2 kann man sich verdeutlichen, daß an beiden Positionen der identische Betrag an Rotationsenergie ($B'J(J+1)$) addiert wird und damit die Höhe der Zentrifugalbarriere unabhägig vom Drehimpuls wird. Das effektive Potential wird an diesen Punkten lediglich um einen von J abhängigen Betrag zu größeren Werten verschoben, aber die absolute Höhe der Barriere bleibt konstant und ist durch die Differenz der potentiellen Energien von Übergangszustand und Reaktand gegeben.

In diesem Sinn kann bei den unimolekularen Alkoxy-Radikalreaktionen auf eine explizite Berücksichtigung der Drehimpulsabhängigkeit verzichtet werden, da sie allesamt über ausgeprägte Barrieren verlaufen und auch die Trägheitsmomente der relativ kompakten Übergangszustände sich nur geringfügig von denen der Ausgangsmoleküle unterscheiden. Eine Berücksichtigung der Drehimpulsabhängigkeit ist im Hochdruckgrenzbereich allerdings nach wie vor durch den Faktor $(I^\dagger/I)$ gegeben, der die Trägheitsmomente von Übergangszustand und Reaktand in Beziehung setzt. Eine Beeinträchtigung der erzielbaren Ergebnisse ist für die untersuchten Reaktionen nicht zu erwarten. Die energiespezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ nimmt sodann in der RRKM-Theorie die folgende Form an [35–37]:

$$k(E) = [h\,\rho(E)]^{-1} \sum_{0}^{E-E_0} P^\dagger(E_+) \tag{4.6}$$

h ist das Plancksche Wirkungsquantum und $\rho(E)$ beschreibt die Zustandsdichte des Reaktanden bei der Energie E. Die Summe zählt die bei der Reaktandenenergie E energetisch erreichbaren Zustände des Übergangszustandes. Auf einer um die Höhe der Energiebarriere E_0 verschobenen Energieskala des Übergangszustandes können diese daher nicht höher als $E_+ = E - E_0$ liegen. („Gekreuzte“ Größen (†) gelten für Übergangszustände im Sinn der RRKM-Theorie.) Es ist noch anzumerken, daß es in einem variationalen Verfahren zur Bestimmung des optimalen $r^\dagger$ ausreicht, die Summe der Zustände in Gl. (4.6) zu minimieren, da die Zustandsdichte $\rho(E)$ unabhängig von der Position des Übergangszustandes ist.

4.3 Implementation der kinetischen Rechnungen

Wesentliche Teile der Rechnungen konnten mit Hilfe der Unimol-Programmsammlung [38] oder unter Zuhilfenahme darin enthaltener Algorithmen ausgeführt werden.

4.3.1 Energiespezifische Geschwindigkeitskonstanten

Energiebarrieren

Alle für die Berechnung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ benötigten Daten können den quantenchemischen Rechnungen entnommen werden. Das sind einerseits die Rotationskonstanten der Alkoxy-Radikale und ihrer jeweiligen Übergangszustände, als auch deren Schwingungsfrequenzen und die Position und Höhe etwaiger Energiebarrieren, für die bei Vernachlässigung der J-Abhängigkeit nun gilt:

$$V_{\text{eff}}(r^\dagger) = E_0 \tag{4.7}$$

Konkret wurden die G2(PMP2,SVP)-Energien für alle Zerfallsreaktionen genutzt. Im Fall der Isomerisierungsbarrieren wurden die Rechnungen auf dem jeweils höchsten theoretischen Niveau herangezogen, die bei 1-Butoxy als G2(PMP2)//QCISD/DZ und bei 1-Pentoxy und 2-Pentoxy als G2(PMP2,SVP)//QCISD/DZ gegeben sind. Alle Barrierenhöhen wurden um eine Nullpunktskorrektur auf dem MP2 Niveau ergänzt.

Zustandsdichten

Im ersten Schritt müssen die Rotations- und Schwingungszustandsdichten berechnet werden. Die benötigten Informationen stammen aus den MP2 bzw. QCISD optimierten Strukturen, sowie den auf dem MP2 Niveau berechneten Schwingungsfrequenzen. Es wird der Beyer-Swineheart-Algorithmus [39] benutzt, wobei eine analytische Form der Rotationszustandsdichte als quasi-kontinuierlicher Hintergrund in die exakte Zustandszählung der Schwingungszustände hineingefaltet wurde. Alle Zustandsdichten sind mit einer hohen energetischen Auflösung von 10 cm^{-1} berechnet worden.

In einem separaten Durchgang wird anschließend die Summe der Zustände für den Übergangszustand $\sum P^{\dagger}(E_{+}) = \int \rho^{\dagger}(E_{+})dE_{+}$ ohne den Umweg über die Zustandsdichte $\rho^{\dagger}$ exakt gezählt, um Fehler durch eine zusätzliche numerische Integration zu vermeiden.

Interne Freiheitsgrade

Es bleibt zu bestimmen, welche Freiheitsgrade als aktiv angenommen werden und Energie mit der Reaktionskoordinate austauschen können. Standardmäßig sind das alle Schwingungen. Für die niederfrequenten Schwingungen bleibt abzuwägen, ob man sie statt als harmonische Schwingung besser als Torsion oder interne Rotation in einem winkelabhängigen, sterischen Hinderungspotential beschreibt. Aus zwei Gründen wird aber davon abgesehen:

- Bei den größeren Alkoxy-Radikalen ist oft keine eindeutige Zuordnung von internen Rotationen zu einer einzelnen Normalschwingung möglich. Dieses Problem wird noch verstärkt, wenn zusätzliche Symmetrieelemente in den geometrischen Strukturen existieren wie z.B. im 3-Pentoxy-Radikal.

- Die entscheidende Schwierigkeit resultiert aus der Überlegung, daß korrespondierende Schwingungsmoden im Ausgangsmolekül und im Übergangszustand nicht unterschiedlich approximiert sein sollten.

Die Bedeutung des zweiten Punktes wird erst deutlich, wenn Reaktionen betrachtet werden, die über mehrere Reaktionskanäle verlaufen können. Ein physikalisch korrektes Modell erfordert die simultane Berücksichtigung aller möglichen Übergangszustände eines Reaktanden. Ist sowohl eine Isomerisierung als auch ein Zerfall möglich, kommt es zu Inkonsistenzen in der Behandlung der internen Freiheitsgrade, wenn eine eventuelle Torsionsschwingung im Ausgangsmolekül durch eine eingeschränkte, interne Rotation ersetzt wird. Die entsprechende Normalschwingung läßt sich zwar mit großer Wahrscheinlichkeit im Zerfallsübergangszustand wiederfinden und entsprechend ersetzen, aber im sechsgliedrigen zyklischen Übergangszustand der

Isomerisierung existiert diese Mode nicht mehr in einer als interne Rotation interpretierbaren Form. Eine einheitliche Beschreibung der internen Moden des Reaktanden und seiner Übergangszustände ist essentiell, da die energiespezifische Geschwindigkeitskonstante wesentlich von der Veränderung der einzelnen Moden bei Annäherung an die Übergangszustände abhängt. Selbst Freiheitsgrade, die vielleicht besser durch eine interne Rotation statt als harmonische Schwingung beschrieben werden sollten, bewirken keine Fehler in $k(E)$, wenn die korrespondierenden Moden konsistent behandelt werden und sich vom Reaktand zum Übergangszustand nur wenig verändern. Für die drei Alkoxy-Radikale (1-Butoxy, 1-Pentoxy und 2-Pentoxy), die sowohl isomerisieren als auch zerfallen können, müssen konsequenterweise die internen Freiheitsgrade aller Übergangszustände als harmonische Schwingungen aufgefaßt werden. Die Behandlung eindeutig identifizierbarer Torsionsschwingungen und interner Rotationen als freie oder eingeschränkte interne Rotationen bleibt eine Option für Alkoxy-Radikale, die ausschließlich zerfallen können.

Der Grund für die ausführliche Diskussion der niederfrequenten Schwingungen liegt in ihrer Bedeutung für die Zustandsdichten. Bei der Zustandszählung sind die niedrigsten Schwingungsfrequenzen entscheidend, weil ihre Vielfache mit größerer Wahrscheinlichkeit, und in der Regel auch größerer Anzahl, in ein vorgegebenes Energieintervall fallen. Anders formuliert, die Vielfachen der kleineren Schwingungsfrequenzen liegen dichter zusammen und tragen somit auch mehr zur Gesamtzahl der Zustände bei. Da die Zustandsdichten direkt in den RRKM-Ausdruck (Gl. 4.6) eingehen, hängt auch die energiespezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ wesentlich von den niederfrequenten Moden bzw. ihrer Änderung ab. Um diesem Rechnung zu tragen, werden die quantenchemisch errechneten Schwingungsfrequenzen mit einem Faktor skaliert, der eine Anharmonizitätskorrektur und eine bestmögliche Übereinstimmung mit dem Experiment im niederfrequenten Bereich bewirkt.

Die weithin genutzten Standard-Skalierungsfaktoren erfüllen dies nur teilweise, da sie aus einer Minimierung der mittleren Fehlerquadrate von Theorie zum Experiment abgeleitet wurden, was generell die numerisch höheren Werte bevorzugt. Eine optimale Repräsentation der wichtigeren niedrigen Frequenzen kann dagegen durch eine Anpassung der inversen Frequenzen erreicht werden. Im Einzelnen wurden bei allen RRKM-Rechnungen die MP2-Frequenzen mit einem Faktor von 1.0214 skaliert, anstatt des Faktors 0.9427 für eine optimale Anpassung über das gesamte Schwingungsspektrum. Alle Skalierungsfaktoren sind in der Tabelle 3.1 aufgeführt und wurden von Scott und Radom [26] übernommen.

Externe Freiheitsgrade

Nachdem die Beschreibung der internen Freiheitsgrade festgelegt ist, muß darüber nachgedacht werden, ob auch externe Freiheitsgrade als aktiv angenommen werden müssen und folglich in den RRKM-Ausdruck einfließen. Für die Zerfallsreaktionen ist es angebracht, eine externe Rotation als nicht-konservativen Freiheitsgrad zu betrachten. Dies Verfahren steht in Äquivalenz zu den (2M+1) quantenmechanischen Einstellungsmöglichkeiten der z-Komponente des Drehimpulses J_z gemäß der magnetischen Quantenzahl M. Üblicherweise ist das die Rotation um die Achse mit dem kleinsten Trägheitsmoment. Bei den Isomerisierungen wurde gleichfalls eine externe Rotation als aktiver Freiheitsgrad angenommen, was in den oben genannten Argumenten einer konsistenten Behandlung korrespondierender Moden im Reaktand und im Übergangszustand begründet liegt.

Die übrigen zwei externen Rotationen werden als adiabatische Freiheitsgrade behandelt, die nur über den Effekt der Drehimpulserhaltung (Abschnitt 4.2) Energie mit der Reaktionskoordinate austauschen könnnen und ansonsten nicht zur Reaktion beitragen.

Reaktionspfadentartungen

Der RRKM-Ausdruck (Gl. (4.6)) wurde aus der Idee abgeleitet, daß ein Molekül über einen einzelnen, wohldefinierten Reaktionspfad zu den Produkten übergeht. Es kann allerdings auch der Fall eintreten, daß es mehrere physikalisch unterscheidbare Reaktionspfade gibt, die aber im Hinblick auf die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante äquivalent sind. Die verschiedenen physikalischen Übergangszustände sind dann geometrische oder optische Isomere. Es bleibt in diesen Fällen ein geeigneter statistischer Faktor zu bestimmen, der diese Reaktionspfadentartungen beschreibt.

Bei den Zerfallsreaktionen weisen das 2-Propoxy- und das 3-Pentoxy-Radikal Reaktionspfadentartungen auf. Bewirkt wird dies durch eine zusätzliche Spiegelebene im Ausgangsmolekül, die aus den Atomen der reaktiven CHO-Gruppe gebildet wird. Aus diesem Grund entstehen identische Produkte bei der Dissoziation unterschiedlicher C-C Bindungen. Damit verbunden sind zwei energetisch äquivalente Übergangszustände, die optische Isomere sind. Für beide Radikale muß eine Reaktionspfadentartung von zwei angenommen werden.

Von theoretischer Seite muß zu jedem Reaktionspfad genau ein (quantenchemischer) Übergangszustand gehören. Die Reaktiospfadentartung pro Übergangszustand ist zwangsläufig eins, wodurch die Anzahl der Übergangszustände abzuzählen bleibt, um den gesamten statistischen Faktor zu bestimmen. Im Fall der Isomerisierungsreaktionen sind die Reaktionspfadentartungen jedoch nicht eindeutig, da nur ein sechsgliedriger zyklischer Übergangszustand identifiziert werden kann, wobei unklar bleibt, von welcher Position das zu abstrahierende H-Atom stammt, das den Ringschluß bewirkt. Im Fall der 1-Butoxy- und 2-Pentoxy-Radikale gibt es drei mögliche H-Atome, die abstrahiert werden können, im Fall des 1-Pentoxy nur zwei, da die Abstraktion von einer CH_2 statt CH_3-Gruppe stattfindet. Weil die verschiedenen H-Atome im Reaktanden in unterschiedlichen Abständen vom reaktiven O-Atom plaziert sind, können die Positionen der H-Atome nicht wirklich äquivalent sein, und der Übergangszustand muß über unterschiedliche interne Reaktionswege erreicht werden. Die Dinge werden noch kompliziert, wenn man bedenkt, daß die Reaktionen von den energetisch nur unwesentlich ungünstigeren, symmetrischen Formen des 1-Butoxy- oder 1-Pentoxy-Radikals ausgehen. Die zusätzliche angenäherte Spiegelebene, gebildet durch die Kette der C-Atome, führt dann dazu, daß jeweils zwei H-Atome äquivalente Positionen aufweisen.

Eine definitive Schlußfolgerung allein aufgrund der Theorie ist nicht möglich, sondern muß durch einen Vergleich mit dem Experiment gestützt werden. Im Folgenden wurde die vereinfachende Annahme getroffen, daß die Reaktionspfadentartung bei den Isomerisierungsreaktionen durch die Anzahl der abstrahierbaren H-Atome gegeben ist. Dies entspricht dem Vorgehen anderer Autoren [30] bei der Isomerisierung des 1-Butoxy-Radikals und findet seine Bestätigung in den nachfolgenden kinetischen Ergebnissen.

4.3.2 Mehrfache Reaktionskanäle und das Modell der schwachen Stöße

Die mikroskopischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ beschreiben die reaktiven Prozesse im Verlauf einer unimolekularen Reaktion. Um makroskopisch beobachtbare, thermische Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen, müssen auch die energiespezifischen Raten der Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse theoretisch beschrieben werden. Der früher oftmals benutzte Ansatz eines Modells der starken Stöße ist physikalisch falsch und hatte nur seine Berechtigung in der einfachen mathematischen Beschreibung des Problems. Auch nachträgliche Korrekturen dieses Modells um eine Stoßeffizienz β, die zwischen 0 und 1 liegt, ändert nichts an der grundsätzlich falschen Beschreibung der Fall-off Region. Dies gilt um so mehr, wenn die Stoßpartner Atome oder kleine zweiatomige Moleküle sind. Aufgrund ihrer kurzen Wechselwirkungszeit während des Stoßes ist der Energieübertrag nur sehr klein.

Die Stöße sind generell „schwach".

Da Reaktionen unter atmosphärischen Bedingungen untersucht werden, wird N_2 als Stoßpartner angenommen und eine Berechnung thermischer Geschwindigkeitskonstanten muß in einem Modell der schwachen Stöße stattfinden. Dazu ist die komplette Master-Gleichung (Gl. 4.4) zu lösen. Nach Vernachlässigung der J-Abhängigkeit (Abschnitt 4.2) und der nicht statistischen Einschwingzeit ergibt sich die eindimensionale, zeitunabhängige Master-Gleichung zu:

$$\lambda\, n(E) \;=\; -\sum_i k_i(E)\, n(E) \;+\; [\mathrm{M}] \int\limits_0^{\infty} \left(R_{E' \to E}\, n(E') - R_{E \to E'}\, n(E)\right)\, dE' \tag{4.8}$$

λ ist der größte Eigenwert dieser Gleichung und $n(E)$ ist die zugehörige Eigenfunktion, die die Besetzung der Zustände im Molekülensemble beschreibt. In dieser Form der Master-Gleichung sind mehrfache Reaktionskanäle berücksichtigt, wobei $k_i(E)$ die energiespezifische Geschwindigkeitskonstante für den i-ten Reaktionskanal darstellt. Im Fall einer Reaktion, die nur einen Reaktionskanal aufweist ($i = 1$), wird die thermische Geschwindigkeitskonstante direkt als größter Eigenwert von Gl. (4.8) berechnet ($\lambda = -k_{\mathrm{uni}}$). Bei mehrfachen Reaktionskanälen muß zunächst die Eigenfunktion $n(E)$ zum größten Eigenwert errechnet werden, und die individuellen thermischen Geschwindigkeitskonstanten k^i_{uni} für jeden Reaktionskanal ergeben sich aus:

$$k^i_{\mathrm{uni}} \;=\; \frac{\int_0^{\infty} k_i(E)\, n(E)\, dE}{\int_0^{\infty} n(E)\, dE} \tag{4.9}$$

Nur in dieser vollständigen Form läßt sich der Einfluß der verschiedenen Reaktionskanäle untereinander berücksichtigen, der mikroskopisch auf der Entleerung reaktiver Zustände durch die energetisch begünstigten Reaktionskanäle beruht. Als Folge nehmen bei den energetisch benachteiligten Reaktionskanälen die thermischen Geschwindigkeitskonstanten mit sinkendem Druck deutlich schneller ab, als es bei einem Nichtvorhandensein anderer Reaktionskanäle der Fall wäre.

Die individuellen energiespezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_i(E)$ sind dagegen voneinander unabhängig, solange die Ergoden-Hypothese erfüllt ist. In ihrer exakten Form erfordert sie, daß alle Zustände der Energie E die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen und nach einer endlichen Zeit auch erreicht werden. Für die Trajektorien, die die zeitliche Entwicklung des Molekülensembles im Phasenraum beschreiben, bedeutet dies, daß sie schnell divergieren müssen, um den gesamten Phasenraum auszufüllen. Das ist eine zentrale Forderung aller statistischen Theorien, da nur in diesem Fall die zeitlichen Mittelwerte des dynamischen Problems mit statistischen Ensemblemittelwerten gleichgesetzt werden dürfen.

In der RRKM-Theorie formuliert man dies vereinfacht, wenn man fordert, daß die Anregungsenergie in einer Zeitspanne über alle Freiheitsgrade verteilt werden muß, die kurz ist im Vergleich mit der Zeitskala der Reaktion. Da dies streng genommen nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für Ergodizität ist, wird sie auch als Quasi-Ergodizität bezeichnet. Nichtergodisches Verhalten ist bei den Alkoxy-Radikalen bisher nicht bekannt geworden.

4.3.3 Aktivierungs- und Desaktivierungsraten

Zur einfacheren theoretischen Beschreibung der Aktivierungs- und Desaktivierungsraten wird angenommen, daß sie separierbar sind in eine Stoßfrequenz ω und eine Wahrscheinlichkeit $P_{E\to E'}$ für einen Energietransfer, der Besetzung aus einem Zustand mit der Energie E in einen mit der Energie E' überführt:

$$[\mathrm{M}]\, R_{E\to E'} \;=\; \omega\, P_{E\to E'} \qquad \text{mit} \qquad \omega \;=\; \omega_{\mathrm{HS}}\, \Omega^{(2,2)} \tag{4.10}$$

Stoßfrequenzen

Die Stoßfrequenz ω ist im einfachsten Fall durch die gaskinetische Stoßfrequenz nach dem Modell der harten Kugeln ω_{HS} gegeben. Für alle nachfolgenden Rechnungen wird ω aus einem realistischeren Modell berechnet, das die Wechselwirkung der Stoßpartner über ein Lennard-Jones Potential beschreibt. Der numerische Wert der Stoßfrequenz wird explizit über das reduzierte Stoßintegral $\Omega^{(2,2)}$ ermittelt, das sich durch numerische Integration berechnen läßt. Tabellierte Werte finden sich auch in Ref. [40]. Alternativ ist eine einfache numerische Approximation durch Gl.(4.11) möglich, die der Ref. [41] entnommen und in dieser Arbeit benutzt wurde:

$$\Omega^{(2,2)} \;=\; \frac{1.16145}{(T^*)^{0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.7732\, T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.437887\, T^*)} \tag{4.11}$$

$T^* = k_B T/\epsilon$ ist eine reduzierte Temperatur, die als Parameter die Tiefe ϵ des Lennard-Jones Potentialwalls enthält. Die für die Berechnung von ω notwendigen Lennard-

Jones Parameter [a]σ_{AM} und ϵ_{AM} für die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Molekülen A (Alkoxy-Radikal) und dem Badgas M (N_2) werden aus den folgenden Beziehungen berechnet:

$$\sigma_{\mathrm{AM}} = \frac{1}{2}(\sigma_{\mathrm{AA}} + \sigma_{\mathrm{MM}}) \qquad \text{und} \qquad \epsilon_{\mathrm{AM}} = \sqrt{(\epsilon_{\mathrm{AA}}\epsilon_{\mathrm{MM}})} \tag{4.12}$$

σ_{AA}, ϵ_{AA} und σ_{MM}, ϵ_{MM} sind die Lennard-Jones Parameter für Selbstkollisionen der entsprechenden Spezies, die für viele Badgase und zahlreiche Reaktanden aus der Literatur bekannt sind [40, 42]. Für N_2 wurden dabei die Werte σ = 3.9 Å und ϵ= 48 K gefunden. Im Fall der Alkoxy-Radikale müssen diese Größen abgeschätzt werden, z.B. über:

$$\epsilon_{\mathrm{AA}}(\mathrm{K}) = 1.21\ T_S \qquad \text{und} \qquad \sigma_{\mathrm{AA}}(\text{Å}) = 1.45\ (\sum V_i)^{1/3} \tag{4.13}$$

Für den Siedepunkt T_S des Alkoxy-Radikals wurde der des korrespondierenden Alkohols eingesetzt. σ_{AA} wird über das additive Volumeninkrement V_i berechnet, das für einzelne Atome bzw. Atomgruppen in Molekülen definiert ist und der Ref. [35] entnommen wurde.

Wahrscheinlichkeitsverteilungen für Energietransfer durch Stöße

Es ist möglich, verschiedene Modelle für $P_{E \to E'}$ anzunehmen, wobei die korrekte physikalische Form unbekannt ist. Aus zahlreichen Untersuchungen ist allerdings bekannt, daß das Fall-off Verhalten weniger von der exakten funktionellen Form von $P_{E \to E'}$ abhängt, als vielmehr von einer einzelnen charakteristischen Größe dieser Verteilung, wie z.B. der mittleren Energie $< \Delta E >$, die bei einem Stoß übertragen wird. Es gibt noch weitere charakteristische Momente, die ineinander konvertierbar sind und von denen in dieser Arbeit das Moment $< \Delta E_{\mathrm{down}} >$ bevorzugt wird. $< \Delta E_{\mathrm{down}} >$ ist die mittlere Energie, die bei Stößen übertragen wird, in denen das Molekül Energie verliert:

$$< \Delta E_{\mathrm{down}} > = \frac{\int_0^{E'} (E' - E)\ P_{E' \to E}\ dE}{\int_0^{E'} P_{E' \to E}\ dE} \tag{4.14}$$

[a]σ ist eine charakteristische Länge des Lennard-Jones Potentials, die in ω_{HS} den Durchmesser im Modell der harten Kugeln ersetzt

Im Einzelnen wurde für alle Reaktionen das Biased-Random-Walk-(BRW)-Modell von Lim und Gilbert [43] benutzt, in dem $P_{E \to E'}$ die funktionelle Form einer verschobenen Gaussfunktion aufweist. Im Gegensatz zu anderen häufig benutzten Ansätzen, die meistens von einer physikalisch nicht begründbaren exponentiellen oder bi-exponentiellen Form der Wahrscheinlichkeitsverteilung ausgehen, beruht die BRW-Theorie auf einer rigorosen theoretischen Ableitung. Es wird dabei davon ausgegangen, daß die im Zeitraum des Stoßes auftretenden Oszillationen der internen Energie des Reaktanden im wesentlichen unkorreliert sind. Begründet wird das durch den Umstand, daß in einem schwingungsangeregten Molekül die Phasen der Schwingungen und somit auch die Bewegungen von Atomgruppen quasi-zufällig sind. In diesem Sinn kann der Energiefluß zwischen den wechselwirkenden Teilchen als diffusiver Prozess im Energieraum beschrieben werden.

Generell treten nur geringe Unterschiede auf, unabhängig davon, welche der oben genannten funktionellen Formen von $P_{E' \to E}$ in der Master-Gleichung benutzt werden. Entscheidend ist, daß der zugehörige Energietransferparameter den korrekten Wert annimmt. An dieser Stelle besitzt die BRW-Theorie den Vorteil, daß aufgrund seiner theoretischen Ableitung der Parameter $< \Delta E_{\mathrm{down}} >$ berechenbar wird. Aus der Kenntnis der molekularen Zusammensetzung des Reaktanden und des Badgases sowie der Lennard-Jones Parameter für ihre Wechselwirkung resultieren die in dieser Arbeit benutzten Daten zum Energietransfer.

An dieser Stelle ist noch anzumerken, daß kleine Veränderungen im Reaktanden, wie es durch das Hinzufügen eines H-Atoms zum Alkoxy-Radikal bei der Berechnung von ϵ_{AA} stattgefunden hat, den Wert von $< \Delta E_{\mathrm{down}} >$ kaum beeinflussen. Nachträglich rechtfertigt das den Gebrauch der Siedetemperaturen des korrespondierenden Alkohols in der Abschätzung von ϵ für das Alkoxy-Radikal.

4.4 Approximative Methoden: Analytische Darstellung der Druckabhängigkeit

Die bisher vorgestellten Methoden ermöglichen es, die Geschwindigkeitskonstante einer unimolekularen Reaktionen bei beliebigen Drücken und Temperaturen numerisch zu berechnen. Das Ergebnis aller Rechnungen ist ein Satz von $k(p, T)$ Werten, der z.B. tabelliert oder graphisch aufgetragen werden kann. In der praktischen Anwendung wie z.B. der Simulation komplexer kinetischer Prozesse ist es oft wünschenswert, die Druckabhängigkeit in einer einfachen analytischen Form zu repräsentieren. Verschiedene Autoren haben solche analytischen Darstellungen entwickelt, die die tatsächlichen Fall-off Kurven mit einer für viele Zwecke ausreichendenden Genauigkeit annähern können. Diese Verfahren sind allerdings keine echten analytischen Lösungen der Master-Gleichung, sondern beruhen auf empirischen Anpassungen an exakte theoretischen Ergebnisse für eine Anzahl verschiedener Modellsysteme. Die resultierenden Parameter konnten teilweise über Näherungslösungen der Master-Gleichung mit physikalischen Größen korreliert werden.

1. Das physikalisch fundierteste dieser Verfahren, die J-Gleichung, wurde von Oref [44–46] entwickelt:

$$k = \frac{-(k_\infty + k_0[\mathrm{M}]) + \left[(k_\infty + k_0[\mathrm{M}])^2 + 4(J_{3/2} - 1)k_\infty k_0[\mathrm{M}]\right]^{1/2}}{2(J_{3/2} - 1)} \tag{4.15}$$

   wobei $J_{3/2}$ über den Wert der Geschwindigkeitskonstante definiert ist, an der die Reaktionsordnung den Wert 3/2 annimmt (gegeben durch $k_0[\mathrm{M}] = k_\infty$):

$$J_{3/2} = \left[\frac{k_\infty}{k_{3/2}} - 1\right]^2 \tag{4.16}$$

   Im Gegensatz zu anderen Verfahren liegt dieser Form ein generelles physikalisches Verständnis sowie eine theoretische Ableitung zugrunde. Es hat aber bisher nur geringe Verbreitung in der Literatur gefunden und wird daher an dieser Stelle nicht eingehender behandelt.

2. Ähnliches gilt für den rein empirischen Ausdruck von Gardiner [47], der sich im wesentlichen auf eine Minkowski-Metrik begründet:

$$\frac{1}{k} = \left[\left(\frac{1}{k_0[\mathrm{M}]}\right)^a + \left(\frac{1}{k_\infty}\right)^a\right]^{1/a} \tag{4.17}$$

   Der Parameter a wird durch einen empirischen Zusammenhang mit der Wärmekapazität des Moleküls und dem Druck $p_{3/2}$ verknüpft, an dem die Reaktionsordnung den Wert 3/2 annimmt.

3. Die weiteste Verbreitung hat das Verfahren von Troe gefunden [48]. Hier wurde der Lindemann-Hinshelwood Ausdruck für die Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen beibehalten und durch ebenfalls druckabhängige Verbreiterungsfaktoren F_{SC} und F_{WC} an reale Fall-off Kurven angepaßt. Die reduzierte

Darstellung k/k_∞ nimmt eine einfache Form an, wobei $k_0[\mathrm{M}]/k_\infty$ den Druck in einer dimensionslosen Größe repräsentiert:

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{k_0[\mathrm{M}]/k_\infty}{1 + k_0[\mathrm{M}]/k_\infty} \; F_{\mathrm{SC}} \, F_{\mathrm{WC}} \tag{4.18}$$

Die Faktoren berücksichtigen Abweichungen zum exakten RRKM-Ergebnis im Modell der starken Stöße (F_{SC}) und zur realen Beschreibung der Stoßprozesse über eine Master-Gleichung und das Modell der schwachen Stöße (F_{WC}). Der kombinierte Verbreiterungsfaktor $F = F_{\mathrm{SC}} \, F_{\mathrm{WC}}$ wurde über seinen Wert F_{cent} an der Stelle ($k_0[\mathrm{M}] = k_\infty$) parametrisiert [49]:

$$\log(F) = \frac{\log(F_{\mathrm{cent}})}{1 + \{\kappa/(N - 0.14\,\kappa)\}^2} \tag{4.19}$$

$$\kappa = \log(k_0[\mathrm{M}]/k_\infty) + c \tag{4.20}$$

$$c = -0.4 - 0.67\log(F_{\mathrm{cent}}) \tag{4.21}$$

$$N = 0.75 - 1.27\log(F_{\mathrm{cent}}) \tag{4.22}$$

Mit der Kenntnis von k_0, k_∞ und F_{cent} ist es möglich, bei der vorgegebenen Temperatur die Punkte einer Fall-off Kurve zu berechnen. Da in den meisten Experimenten oft nur ein limitierter Druckbereich untersucht werden kann, bleiben meist zwei der drei Parameter unbekannt. Es wurden daher auch empirische Abschätzungungen für F_{cent} entwickelt, die allein von molekularen Parametern ausgehen. Diese sind allerdings bereits derart aufwendig, daß zur Bestimmung von F_{cent} eine einzelne RRKM-Rechnung mit anschließender Lösung der Master-Gleichung (beim Druck $p_{3/2}$) ökonomischer und auch exakter ist.

Alle drei Näherungen zeichnen sich durch eine vergleichbare Leistungsfähigkeit aus. Auftretende Abweichungen zu exakten Fall-off Kurven liegen typischerweise im Bereich von 20%, obwohl in Einzelfällen auch deutlich größere Diskrepanzen auftreten können. Aufgrund der differierenden funktionellen Formen zeigen die einzelnen Modelle ihre maximalen Fehler aber in jeweils anderen Druckbereichen.

5 Ergebnisse und Diskussion der kinetischen Rechnungen

In diesem Abschnitt werden die mit Hilfe der Master-Gleichung ermittelten druck- und temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten vorgestellt. Alle Rechnungen wurden in Schritten von 10 K für die Temperaturen von 220 bis 300 K ausgeführt, dem für die Troposphäre relevanten Temperaturbereich. Als übliche Darstellungsform druckabhängiger Geschwindigkeitskonstanten werden Fall-off Kurven gezeigt. Jeder Punkt auf einer Fall-off Kurve folgt aus einer separaten Lösung der Master-Gleichung unter Berücksichtigung aller Reaktionskanäle. Die thermischen Geschwindigkeitskonstanten wurden daher bei ausreichend vielen diskreten Drücken berechnet, um eine kontinuierliche Darstellung des Druckbereiches von $10^{-3} \leq p \leq 10^{4}$ bar zu ermöglichen. In allen Fällen kann der Hochdruckgrenzbereich $\lim_{p\to\infty} k_{\mathrm{uni}} = k_\infty$ als auch der Niederdruckgrenzbereich $\lim_{p\to 0} k_{\mathrm{uni}} = k_0\,[\mathrm{M}]$ erfaßt werden.

Aus den druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten sind die Verbreiterungsfaktoren $F_{\mathrm{cent}}^{\mathrm{SC}}$ und $F_{\mathrm{cent}}^{\mathrm{WC}}$ bei einer Temperatur von 300 K bestimmt worden. Die Temperaturabhängigkeit von k_∞ wird zum einen über einen Arrhenius-Ausdruck dargestellt, der direkt aus den Zustandssummen bei T=300 K berechnet wurde. Zum anderen wurden die numerischen Hoch- und Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten an modifizierte Arrhenius-Ausdrücke der Form $k = AT^n \exp(-B/T)$ angepaßt. Diese Form ist insbesondere besser geeignet, die Temperaturabhängigkeit von $k_0(T)$ zu beschreiben. Mit diesen Daten ist eine approximative Darstellung der theoretischen Fall-off Kurven über den Troe-Formalismus möglich. Auf eine explizite Darstellung der Temperaturabhängigkeit des kombinierten Verbreiterungsfaktors $F_{\mathrm{cent}} = F_{\mathrm{cent}}^{\mathrm{SC}}\, F_{\mathrm{cent}}^{\mathrm{WC}}$ wird verzichtet, da seine Variation im betrachteten Temperaturbereich innerhalb von 20% lag; eine Größenordnung, in der auch die grundsätzlich zu erwartenden Abweichungen des approximativen Troe-Modells liegen.

Obwohl die gezeigten Ergebnisse auf troposphärische Bedingungen abzielen, lassen es die vorhandenen Methoden und Daten zu, ohne zusätzliche Annahmen Geschwindigkeitskonstanten für beliebige Temperaturen und Drücke zu berechnen. Gleichfalls lassen sich andere Stoßpartner als das hier benutzte N_2 annehmen.

5.1 Zerfall des Ethoxy-Radikals

Der Zerfall des Ethoxy-Radikals über einen C-C Bindungsbruch führt zu den Produkten Methyl und Formaldehyd. Wie auch alle anderen Alkoxy-Zerfälle verläuft die Reaktion endotherm[a] und über eine hohe Energiebarriere. Sie beträgt in diesem Fall 17.33 kcal/mol.

$$C_2H_5O \xrightarrow{+M} CH_3 + CH_2O \qquad\qquad | \ \Delta H_R = +13.0 \text{ kcal/mol}$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten in den Hoch- und Niederdruckgrenzbereichen sowie die Troe-Parameter ergibt sich bei einer Temperatur von $T = 300$ K:

$$\begin{aligned}
k_\infty(300\text{K}) &= 2.43 \text{ s}^{-1} \\
k_0\,(300\text{K}) &= 5.01 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\
p_{3/2}(300\text{K}) &= 201 \text{ mbar} \\
F_{\text{cent}}^{\text{SC}} = 7.90 \times 10^{-1} &\quad , \quad F_{\text{cent}}^{\text{WC}} = 8.19 \times 10^{-1}
\end{aligned}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$\begin{aligned}
k_\infty(T) &= 3.68 \times 10^{13} \ \exp(-9038\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\
k_\infty(T)' &= 8.46 \times 10^{12} \ (T/300 \text{ K})^{1.46} \ \exp(-8653\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\
k_0(T) &= 1.20 \times 10^{-5} \ (T/300 \text{ K})^{-2.33} \ \exp(-9242\,\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}
\end{aligned}$$

Ausführliche Informationen über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der berechneten Geschwindigkeitskonstanten bieten die in Abb. 5.1 gezeigten Fall-off Kurven.

In der Literatur sind keine experimentellen Vergleichswerte vorhanden. Es existieren zwar ältere Messungen, die bei niedrigen Drücken in der Fall-off Region der Reaktion stattfanden, allerdings konnten daraus keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Hochdruckbereich gezogen werden. Zudem wichen die ermittelten Arrhenius-Energien und exponentiellen Vorfaktoren um mehrere Größenordnungen voneinander ab. Ein oftmals empfohlener Wert basiert auf der Arbeit von Batt [51], der in einer Reihe von Experimenten diverse Alkoxy-Radikale untersucht hat. Für den Ethoxy-Zerfall sind dabei aus thermochemischen Daten und dem Vergleich mit ähnlichen Reaktionen Arrhenius-Parameter abgeschätzt worden, die auf eine Geschwindigkeitskonstante von 0.2 s^{-1} bei einer Temperatur von 300 K und Atmosphärendruck führen. Der

[a] Sofern nicht gesondert vermerkt, wurden alle Reaktionsenthalpien ΔH_R über die in Ref. [50] empfohlenen Bildungsenthalpien unter Standardbedingungen berechnet.

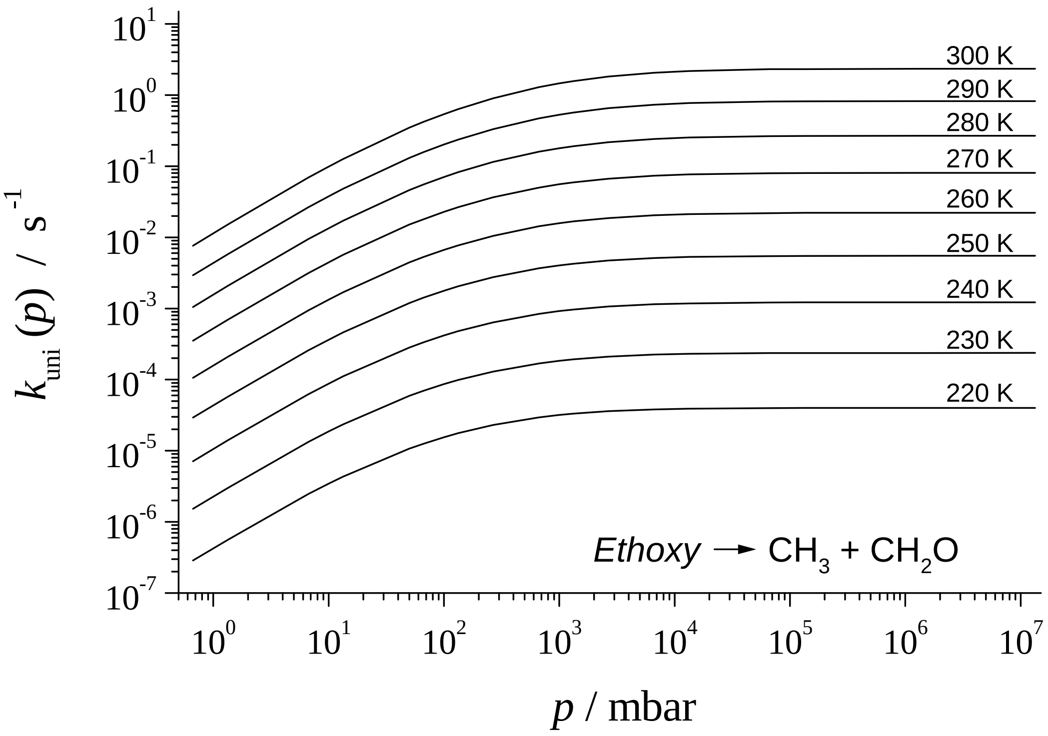


Abbildung 5.1: Fall-off Kurven der Reaktion $C_2H_5O \xrightarrow{+M} CH_3 + CH_2O$ bei verschiedenen Temperaturen. (Stoßpartner: N_2)

in dieser Arbeit für diese Bedingungen berechnete Wert von $k_{300K}(1\text{ bar}) = 1.46\text{ s}^{-1}$ spricht allerdings für eine deutlich größere Geschwindigkeitskonstante. Das ist im Einklang mit anderen hochwertigen *ab initio* Rechnungen [34], die ebenfalls kleinere Aktivierungsenergien und größere Geschwindigkeitskonstanten als die von Batt abgeschätzten vorhersagen.

5.2 Zerfall der Propoxy-Radikale

1-Propoxy

Die einzig relevante unimolekulare Reaktion für die Propoxy-Radikale ist, wie beim Ethoxy-Radikal, der Zerfall über einen C-C Bindungsbruch. Bei dem Zerfall des 1-Propoxy-Radikals führt das zu den Produkten Ethyl und Formaldehyd:

$$C_2H_5CH_2O \xrightarrow{+M} C_2H_5 + CH_2O \qquad | \; \Delta H_R = +12.8 \text{ kcal/mol}$$

In den Hoch- und Niederdruckgrenzbereichen ergeben sich bei einer Temperatur von 300 K die folgenden charakteristischen Ausdrücke und Größen:

1-Propoxy-Zerfall:

$$k_\infty(300\text{K}) \;=\; 336\ \text{s}^{-1}$$
$$k_0\ (300\text{K}) \;=\; 2.26 \times 10^{-16}\ \text{cm}^3\ \text{s}^{-1}$$
$$p_{3/2}(300\text{K}) = \; 62\ \text{mbar}$$
$$F_{\text{cent}}^{\text{SC}} = 6.43 \times 10^{-1} \quad , \quad F_{\text{cent}}^{\text{WC}} = 8.35 \times 10^{-1}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$k_\infty(T) \;= 5.19 \times 10^{13}\ \exp(-7679\,\text{K}/T)\ \text{s}^{-1}$$
$$k_\infty(T)' = 1.26 \times 10^{13}\ (T/300\ \text{K})^{1.41}\ \exp(-7299\,\text{K}/T)\ \text{s}^{-1}$$
$$k_0(T) \;= 1.91 \times 10^{-4}\ (T/300\ \text{K})^{-4.80}\ \exp(-8238\,\text{K}/T)\ \text{cm}^3\ \text{s}^{-1}$$

Die vollständigen Fall-off Kurven zeigt Abb. 5.2.

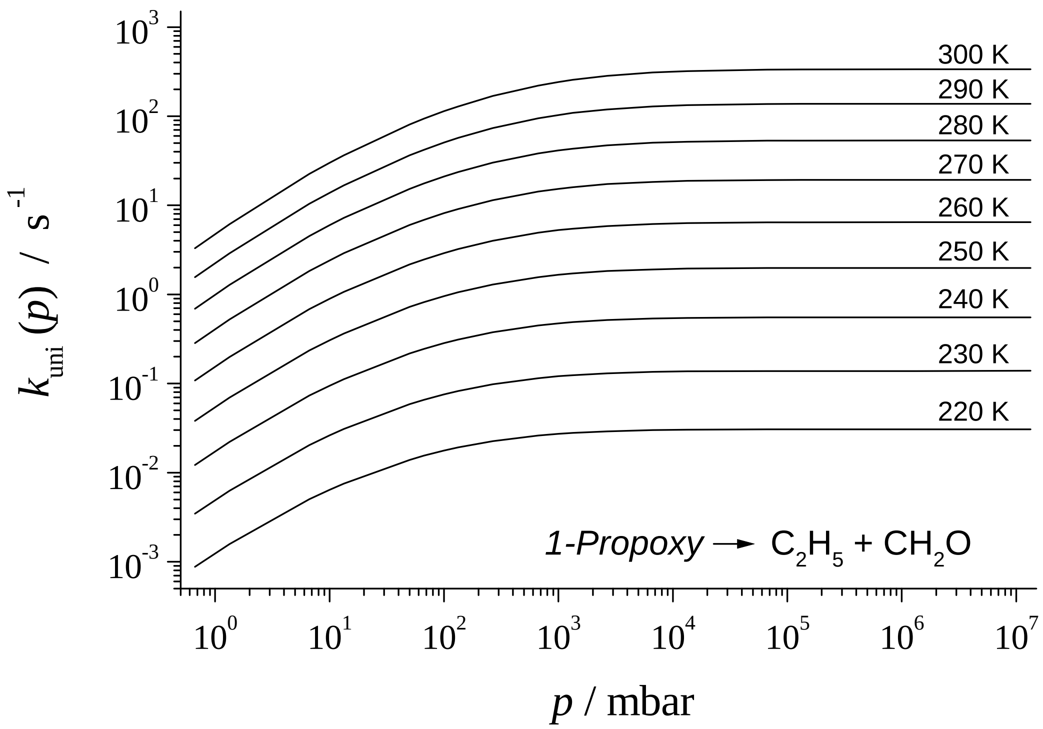


Abbildung 5.2: Fall-off Kurven der Reaktion $C_2H_5CH_2O \xrightarrow{+M} C_2H_5 + CH_2O$ bei verschiedenen Temperaturen. (Stoßpartner: N_2)

Der Vergleich mit der Literatur gestaltet sich für das 1-Propoxy-Radikal ähnlich schwierig wie für das Ethoxy-Radikal, da keine direkten Messungen oder allgemein akzeptierte Werte bekannt sind. Eine Möglichkeit, diese Geschwindigkeitskonstante abzuschätzen, bieten Struktur-Aktivitäts-Relationen (SAR). Verschiedene Autoren [52–54] korrelierten die Reativität der Alkoxy-Radikale mit ihrer Struktur, um Extrapolationsverfahren zu entwickeln. Das jüngste dieser Verfahren stammt von Atkinson [54] und beruht im wesentlichen auf den Ideen von Choo and Benson [53], wobei allerdings aktuellere Daten einbezogen wurden. Aus diesem Ansatz resultiert eine Geschwindigkeitskonstante von 410 s^{-1} (Atkinson) bzw. 220 s^{-1} (Choo *et al.*) unter atmosphärischen Bedingungen. Obwohl diese Geschwindigkeitskonstanten gut mit dem theoretischen $k_{300K}(1\ \text{bar}) = 242\ s^{-1}$ übereinstimmen, ist das weder eine Bestätigung der Extrapolationsmethoden noch des hier berechneten Wertes. Die Zuverlässigkeit dieser Ansätze konnte nie nachgewiesen werden. Eine umfangreiche Diskussion folgt daher auch in Kapitel 6 dieser Arbeit. An dieser Stelle wird vorerst nur angemerkt, daß Inkonsistenzen bei der praktischen Anwendung dieser Extrapolationsverfahren auftreten.

2-Propoxy

Beim 2-Propoxy Radikal führt ein C-C Bindungsbruch in jedem Fall zu den Produkten Methyl und Acetaldehyd:

$$(CH_3)_2CHO \xrightarrow{+M} CH_3 + CH_3CHO \qquad\qquad |\ \Delta H_R = +7.7\ \text{kcal/mol}$$

Es ergeben sich bei einer Temperatur von 300 K die folgenden charakteristischen Ausdrücke und Größen. Die zugehörigen Fall-off Kurven werden in der Abb. 5.3 gezeigt.

<u>2-Propoxy-Zerfall:</u>

$$\begin{aligned} k_\infty(300\text{K}) &= 559\ \text{s}^{-1} \\ k_0\ (300\text{K}) &= 2.41 \times 10^{-16}\ \text{cm}^3\ \text{s}^{-1} \\ p_{3/2}(300\text{K}) &= 96\ \text{mbar} \\ F_{\text{cent}}^{\text{SC}} = 6.58 \times 10^{-1} &\quad , \quad F_{\text{cent}}^{\text{WC}} = 8.11 \times 10^{-1} \end{aligned}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$
\begin{aligned}
k_\infty(T) &= 9.31 \times 10^{13}\ \exp(-7689\,\mathrm{K}/T)\ \mathrm{s}^{-1} \\
k_\infty(T)' &= 1.76 \times 10^{13}\ (T/300\ \mathrm{K})^{1.65}\ \exp(-7246\,\mathrm{K}/T)\ \mathrm{s}^{-1} \\
k_0(T) &= 1.74 \times 10^{-4}\ (T/300\ \mathrm{K})^{-4.54}\ \exp(-8193\,\mathrm{K}/T)\ \mathrm{cm}^3\ \mathrm{s}^{-1}
\end{aligned}
$$

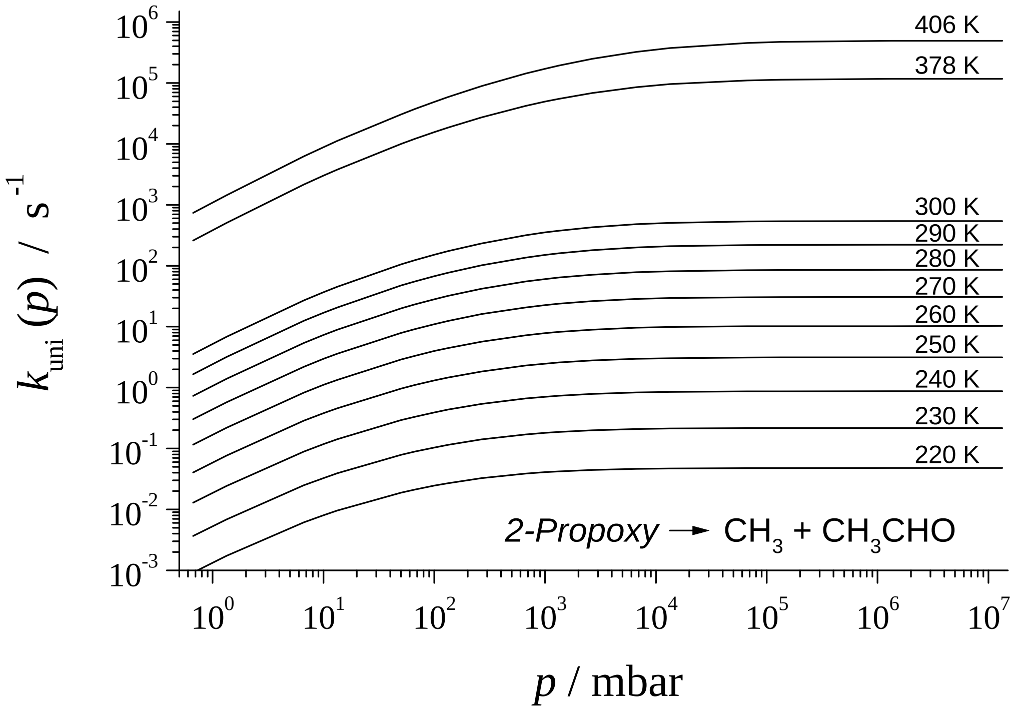


Abbildung 5.3: Fall-off Kurven der Reaktion $(CH_3)_2CHO \xrightarrow{+M} CH_3 + CH_3CHO$ bei verschiedenen Temperaturen. (Stoßpartner: N_2)

Ältere Messungen des 2-Propoxy-Zerfalls relativ zur Reaktion mit NO stammen von Batt und Milne [55] und resultieren in einer Geschwindigkeitskonstante von 120 s^{-1}. Die bereits oben erwähnten Struktur-Aktivitäts-Relationen nutzen in ihrer Herleitung die von Batt *et al.* abgeschätzten bzw. gemessenen Werte für den Ethoxy- und 2-Propoxy-Zerfall. Bei Anwendung dieser Extrapolationsverfahren ergeben sich schließlich Geschwindigkeitskonstanten für den 2-Propoxy-Zerfall, die mit 20 s^{-1} (Atkinson) und 40 s^{-1} (Choo *et al.*) nochmals kleiner als der theoretische Wert von $k_{300\mathrm{K}}(1\ \mathrm{bar}) = 353\ \mathrm{s}^{-1}$ sind. Abweichungen dieser Größenordnung liegen außerhalb des maximal zu erwartenden Fehlers der Rechnungen dieser Arbeit und sprechen für eine deutlich größere Geschwindigkeitskonstante.

Dieses Ergebnis wird auch durch neuere Experimente von Balla *et al.* [56] unterstützt, die in direkten Messungen die druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten des 2-Propoxy-Zerfalls bei Drücken zwischen 2 und 296 Torr und Temperaturen von 378 K und 406 K untersuchten. Die Autoren fanden, daß die Reaktion bei allen Drücken im Fall-off Bereich liegt. Aus ihren Ergebnissen konnten sie zurückschließen, daß die Hochdruck-Geschwindigkeitskonstanten erheblich größer sein müssen, als die, die aus dem von Batt empfohlenen Arrhenius-Ausdruck berechnet werden können.

Um die Werte von Balla *et al.* mit den Ergebnissen dieser Arbeit zu vergleichen, wurden weitere Fall-off Kurven (Abb. 5.3) für die Temperaturen von 378 K und 406 K berechnet. Tabelle 5.1 vergleicht die theoretischen Geschwindigkeitskonstanten mit denen aus der Originalmessung von Balla *et al.*. Die Übereinstimmung ist in allen Fällen besser als ein Faktor von zwei.

	Balla et al. [56]	Diese Arbeit
$k_{378\mathrm{K}}(p = 10$ Torr$)$	3.3×10^3 s^{-1}	3.79×10^3 s^{-1}
$k_{378\mathrm{K}}(p = 200$ Torr$)$	2.0×10^4 s^{-1}	2.72×10^4 s^{-1}
$k_{406\mathrm{K}}(p = 10$ Torr$)$	8.0×10^3 s^{-1}	1.12×10^4 s^{-1}
$k_{406\mathrm{K}}(p = 200$ Torr$)$	5.5×10^4 s^{-1}	8.87×10^4 s^{-1}

Tabelle 5.1: Vergleich der von Balla et al. [56] gemessenen druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten des 2-Propoxy Zerfalls mit den berechneten Werten dieser Arbeit für zwei verschiedene Temperaturen und Drücke.

Eine weitere aktuelle Analyse des 2-Propoxy Zerfalls stammt von Devolder *et al.* [57]. Zwischen 330 K und 408 K untersuchten sie die Druckabhängigkeit der Reaktion. Die Fall-off Kurven wurden an das vereinfachte semi-empirische Modell von Troe [48] angepaßt. Eine Extrapolation der experimentellen Daten in den Hochdruckbereich ergab einen Arrhenius-Ausdruck von: $k_\infty = 1.2 \times 10^{14} \exp(-7661\,\mathrm{K}/R)$ s^{-1}. Für die Niederdruck-Geschwindigkeitskonstante läßt sich aus ihrer besten Anpassung ein Wert von 2.37×10^{-16} cm^3 s^{-1} bei einer Temperatur von 300 K berechnen, der mit einer Fehlergrenze von $\pm 30\%$ angegeben wird. Beide Ergebnisse sind in exzellenter Übereinstimmung mit den hier durchgeführten Rechnungen.

Abschließend wird in der Abb. 5.4 das Fall-off Verhalten der Ethoxy- und Propoxy-Zerfälle verglichen.

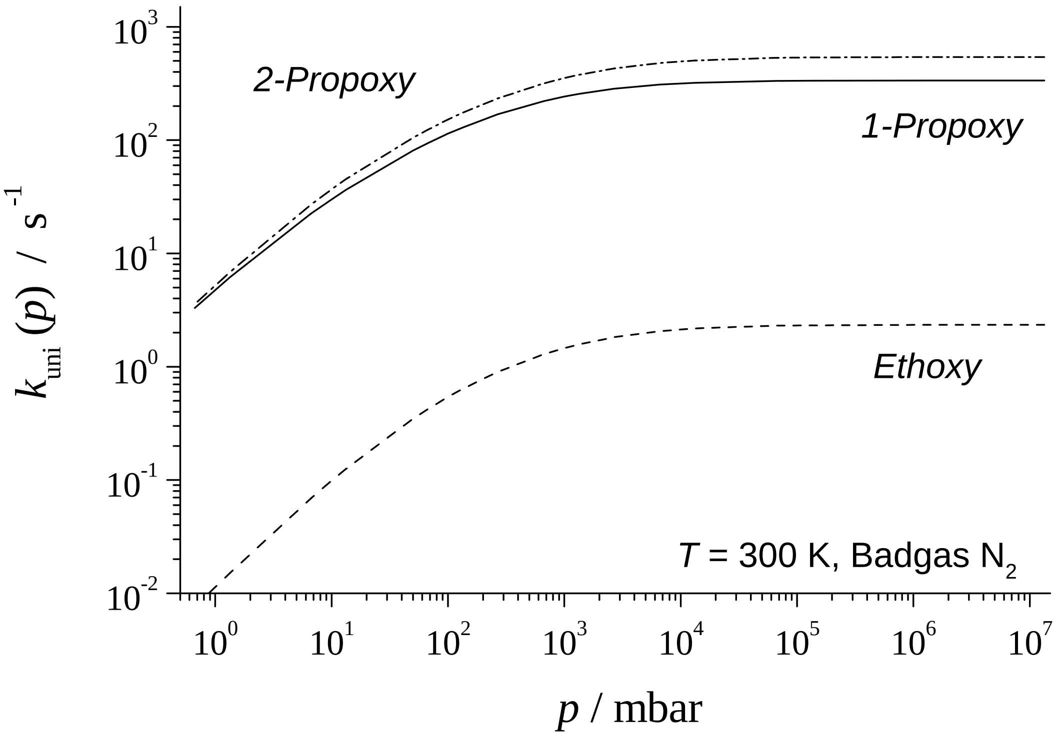


Abbildung 5.4: Fall-off Kurven für die Zerfallsreaktionen von Ethoxy, 1-Propoxy und 2-Propoxy bei einer Temperatur von 300 K. (Stoßpartner: N_2)

Die weitgehend identische Form der Fall-off Kurven spiegelt wider, daß alle drei Zerfälle über ähnliche Übergangszustände zerfallen und ähnliche Schwingungsfreiheitsgrade des Reaktanden in Rotationsfreiheitsgrade der entstehenden Fragmente umgewandelt werden. Da die beiden Propoxy-Radikale zudem über vergleichbare Energiebarrieren von 14.51 kcal/mol (1-Propoxy-Zerfall) und 14.56 kcal/mol (2-Propoxy-Zerfall) zerfallen, liegen diese beiden Kurven sehr eng zusammen. Die Hochdruck-Geschwindigkeitskonstante des 2-Propoxy-Zerfalls ist allerdings im Vergleich zu der des 1-Propoxy-Zerfalls fast doppelt so groß. Der Grund dafür liegt in der Reaktionspfadentartung von zwei, die sich in einem erhöhten exponentiellen Vorfaktor im Arrhenius-Ausdruck von $k_\infty(T)$ bemerkbar macht. Ansonsten unterscheiden sich die exponentiellen Vorfaktoren in den Arrhenius-Ausdrücken nicht signifikant, da bei allen Zerfällen ähnliche Übergangsmoden auftreten. Die absoluten Geschwindigkeitskonstanten geben demzufolge direkt die Barrierenhöhen wieder.

An dieser Stelle wird die Aufmerksamkeit erneut auf die Konsistenz der aktuellen Struktur-Aktivitäts-Relation nach Atkinson gerichtet. Extrapolierte Zerfalls-

Geschwindigkeitskonstanten von 400 s^{-1} (1-Propoxy) und 20 s^{-1} (2-Propoxy) sagen einen zwanzigfach schnelleren Zerfall des 1-Propoxy-Radikals voraus. Dieser Faktor ist unglaubwürdig, insbesondere weil der 2-Propoxy-Zerfall eine Reaktionspfadentartung von zwei aufweist, die eine Verdoppelung der Geschwindigkeitskonstanten relativ zu den Verhältnissen des 1-Propoxy-Zerfalls bewirkt. Wie schon diskutiert, muß das in Verbindung mit den ähnlichen Barrierenhöhen, unabhängig von ihrem absoluten Wert, in ähnlichen oder leicht größeren Geschwindigkeitskonstanten für den 2-Propoxy-Zerfall resultieren, wie es auch hier berechnet wurde. Das ist ein Indiz, daß die momentan verfügbaren Struktur-Aktivitäts-Relationen sehr stark an wenige selektierte, teilweise abgeschätzte Stützpunkte angepaßt sind, die sie schließlich mehr oder weniger gut reproduzieren können. Es bleibt aber die Frage offen, ob solch ein Extrapolationsverfahren geeignet ist, um Geschwindigkeitskonstanten für unbekannte Alkoxy-Radikalreaktionen vorherzusagen. Die Propoxy-Zerfälle stellen offensichtlich einen ernsthaften Test für alle Ansätze dar, die systematische Aussagen über die Reaktivität von Alkoxy Radikalen machen.

5.3 Zerfall und Isomerisierung von Butoxy-Radikalen

Die nächstgrößeren Alkoxy-Radikale sind 1-Butoxy und 2-Butoxy. Bei ihren unimolekularen Reaktionen muß beachtet werden, daß beide Radikale mehrere, gleichzeitig erreichbare Reaktionskanäle aufweisen. In der Master-Gleichung wurden daher alle reaktiven Prozesse simultan über ihre energiespezifischen Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt.

1-Butoxy

Das 1-Butoxy-Radikal ist zudem das kleinste Alkoxy-Radikal, das über einen energetisch günstigen sechsgliedrigen Ring-Übergangszustand isomerisieren kann. Bei der Isomerisierung wird ein H-Atom von der δ-Position abstrahiert, und es entsteht ein δ-Hydroxybutyl-Radikal. Im Gegensatz zu den Zerfallsreaktionen der Alkoxy-Radikale verlaufen die Isomerisierungen mittels 1,5-H Verschiebung exotherm. Die Reaktionsenthalpie von $\Delta H_R = -3.5$ kcal/mol wurde über zusätzliche Rechnungen zum δ-Hydroxy-1-Butyl-Radikal auf dem G2(PMP2,SVP)-Niveau bestimmt. Für das 1-Butoxy-Radikal besteht auch weiterhin die Möglichkeit, über einen C-C Bindungsbruch zu zerfallen, was zur Bildung von Propyl und Formaldehyd führt.

$$
\begin{aligned}
C_3H_7CH_2O &\xrightarrow{+M} CH_2CH_2CH_2CH_2OH && \mid \Delta H_R = -3.5 \text{ kcal/mol} \\
&\xrightarrow{+M} C_3H_7 + CH_2O && \mid \Delta H_R = +12.3 \text{ kcal/mol}
\end{aligned}
$$

Aus der Theorie ergeben sich deutlich differierende exponentielle Vorfaktoren in den Arrhenius-Ausdrücken. Sie verdeutlichen, daß die Isomerisierung über einen vollständig anderen Typ von Übergangszustand verläuft als es bei den Zerfallsreaktionen der Fall ist. Bei $T = 300$ K ergibt sich:

<u>1-Butoxy-Isomerisierung:</u> $C_3H_7CH_2O \xrightarrow{+M} CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

$$
\begin{aligned}
k_\infty(300\text{K}) &= 1.31 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \\
k_0\,(300\text{K}) &= 1.12 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}
\end{aligned}
$$

$$p_{3/2}(300\text{K}) = 48 \text{ mbar}$$

$$F_{\text{cent}}^{\text{SC}} = 7.98 \times 10^{-1} \quad , \quad F_{\text{cent}}^{\text{WC}} = 8.28 \times 10^{-1}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$
\begin{aligned}
k_\infty(T) &= 2.70 \times 10^{12} \ \exp(-5017\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\
k_\infty(T)' &= 3.67 \times 10^{12} \ (T/300 \text{ K})^{-0.29} \ \exp(-5143\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\
k_0(T) &= 2.39 \times 10^{-4} \ (T/300 \text{ K})^{-7.64} \ \exp(-6445\,\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}
\end{aligned}
$$

<u>1-Butoxy-Zerfall:</u> $C_3H_7CH_2O \xrightarrow{+M} C_3H_7 + CH_2O$

$$
\begin{aligned}
k_\infty(300\text{K}) &= 170 \text{ s}^{-1} \\
k_0\,(300\text{K}) &= 1.99 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}
\end{aligned}
$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$
\begin{aligned}
k_\infty(T) &= 5.37 \times 10^{13} \ \exp(-7916\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\
k_\infty(T)' &= 1.72 \times 10^{13} \ (T/300 \text{ K})^{1.14} \ \exp(-7602\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\
k_0(T) &= 3.74 \times 10^{27} \ (T/300 \text{ K})^{-75.7} \ \exp(-35434\,\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}
\end{aligned}
$$

Der exponentielle Vorfaktor von $k_\infty(T)$ ist bei der Isomerisierung aufgrund des kompakteren Übergangszustandes um fast zwei Zehnerpotenzen kleiner. Die geringere Barrierenhöhe von 10.21 kcal/mol gegenüber 15.01 kcal/mol sorgt allerdings in dem beobachteten Temperaturbereich dafür, daß die Geschwindigkeitskonstante um einen Faktor von ≈ 800 größer ist als die des Zerfalls; ein Verhältnis, das sich mit steigender Temperatur zugunsten des Zerfalls verschiebt. Der langsamere Zerfallskanal kann mit dem Troe-Formalismus nicht beschrieben werden, da er die Konkurrenz gleichzeitig auftretender Reaktionskanäle nicht berücksichtigt. Die angenäherte analytische Form ist daher ungeeignet, um die Fall-off Kurven bei mittleren und geringen Drücken zu repräsentieren. Entsprechendes gilt für alle Reaktionen, die mehrere Reaktionskanäle aufweisen. Die korrekten temperaturabhängigen Fall-off Kurven beider Reaktionskanäle zeigt Abb. 5.5.

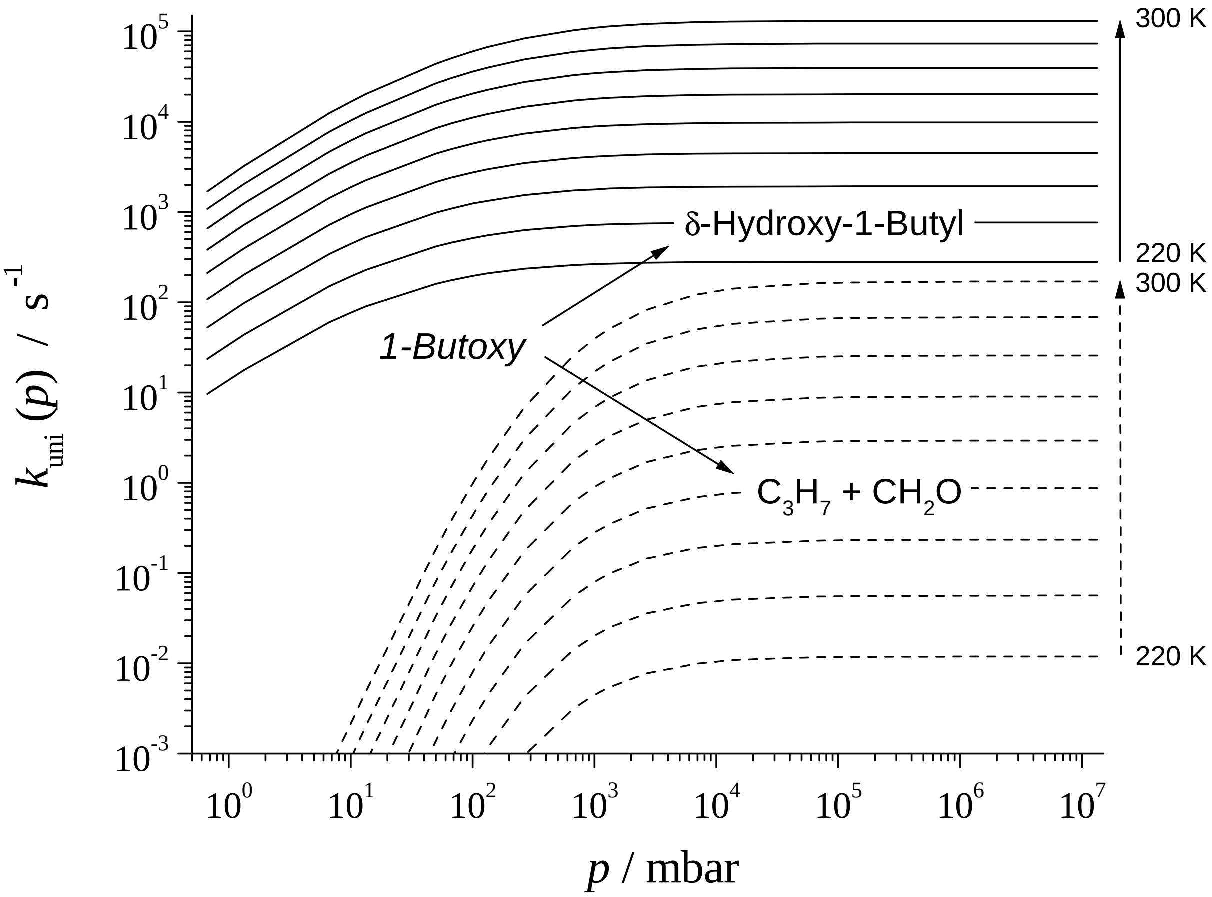


Abbildung 5.5: Fall-off Kurven für die Isomerisierung und den Zerfall des 1-Butoxy-Radikals für jeweils neun Temperaturen im Intervall von $220 \leq T \leq 300$ K in Schritten von ΔT=10 K. (Stoßpartner: N_2)

Die physikalische Konsequenz einer gemeinsamen Behandlung beider Reaktionskanäle in einer Master-Gleichung zeigt sich in dem Fall-off Verhalten der energetisch benachteiligten Zerfallsreaktion. Im Vergleich zu einer separaten Berechnung des Zerfalls fällt die zugehörige Geschwindigkeitskonstante mit sinkendem Druck sehr viel schneller ab, wogegen der Isomerisierungskanal unbeeinflußt bleibt und die Konkurrenzreaktion kaum bemerkt. Der Grund liegt in der Entleerung reaktiver Zustände durch die Reaktion mit dem größten $k_i(E)$. Ist die Reaktion im Fall-off Bereich, können diese Zustände nicht mehr schnell genug durch Stoßaktivierung aufgefüllt („nachgeliefert“) und ins thermische Gleichgewicht gebracht werden. Sie stehen damit dem benachteiligten Reaktionskanal nur noch eingeschränkt als reaktives Niveau zur Verfügung.

In den letzten Jahren wurden vermehrt Anstrengungen unternommen, um die Geschwindigkeitskonstante für die 1-Butoxy-Isomerisierung zu ermitteln. Es wurde offenbar, daß Isomerisierungen über einen sechsgliedrigen zyklischen Übergangszustand unter atmosphärischen Bedingungen schneller als die Zerfälle und die Reaktion mit O_2 sind. Das macht sie zu wichtigen Reaktionen im Abbau von Alkoxy-Radikalen und somit von Alkanen in der Troposphäre. Die experimentellen Untersuchungen werden allerdings erschwert, weil der weitere Verbleib des bei der Isomerisierung entstehenden δ-Hydroxyalkyl-Radikals nicht vollständig aufgeklärt ist. Da in den meisten Fällen Geschwindigkeitskonstanten aus Produktstudien abgeleitet wurden, stellt sich die Frage, in welchem Ausmaß die Nachfolgereaktionen des δ-Hydroxyalkyl-Radikals die Produktverteilung beeinflußten.

In den Untersuchungen von Carter *et al.* [58] und Cox *et al.* [59] wurden jeweils relative Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von 1-Butoxy zur Reaktion mit O_2 bestimmt. Unabhängig voneinander kamen sie zu ähnlichen Ergebnissen. Nimmt man den empfohlenen Wert von 9.5×10^{-15} cm^3 s^{-1} [54] für die Reaktion primärer Alkoxy-Radikale mit O_2 an, erhält man in beiden Fällen Geschwindigkeitskonstanten von 1.6×10^5 s^{-1}.

Eine weitere Messung der Isomerisierungs-Geschwindigkeitskonstanten, in diesem Fall relativ zur Zerfallsreaktion, stammt von Heiss *et al.* [60]. Sie bestimmten die Differenz in den Aktivierungsenergien beider unimolekularer Reaktionskanäle. Mit Bezug auf Arrhenius-Parameter für den 1-Butoxy-Zerfall [61] ergab sich eine Geschwindigkeitskonstante von 1.1×10^5 s^{-1}, die ebenfalls gut mit dem hier berechneten Wert von $k_{300\mathrm{K}}(1\ \mathrm{bar}) = 1.32 \times 10^5$ s^{-1} übereinstimmt.

Arrhenius-Parameter für den 1-Butoxy-Zerfall wurden von Altshuller [61] und von Carter *et al.* [62] publiziert. Daraus lassen sich Geschwindigkeitskonstanten von 140 s^{-1} bzw. 40 s^{-1} ableiten. Beide sind mit dem berechneten Wert von $k_{300\mathrm{K}}(1\ \mathrm{bar}) = 39.4$ s^{-1} vergleichbar.

2-Butoxy

Das 2-Butoxy Radikal weist zwei Zerfallskanäle auf, von denen einer zum Ethyl und Acetaldehyd führt und der andere zum Methyl und Propanal. Die Endothermizitäten beider Reaktionen unterscheiden sich nur um 0.7 kcal/mol, aber die Barriere für den Zerfall in Ethyl und Acetaldehyd ist mit 11.69 kcal/mol wesentlich kleiner als die des zweiten Zerfallskanals mit 14.84 kcal/mol.

$$\begin{aligned} CH_3CH_2CH(O)CH_3 &\xrightarrow{+M} C_2H_5 + CH_3CHO & \mid \Delta H_R = +5.8 \text{ kcal/mol} \\ &\xrightarrow{+M} CH_3 + C_2H_5CHO & \mid \Delta H_R = +7.1 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

In den charakteristischen Grenzbereichen sehr hoher und sehr niedriger Drücke ergeben sich bei T=300 K die folgenden Resultate:

2-Butoxy-Zerfall 1 : $CH_3CH_2CH(O)CH_3 \xrightarrow{+M} C_2H_5 + CH_3CHO$

$$\begin{aligned} k_\infty(300\text{K}) &= 3.96 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \\ k_0\,(300\text{K}) &= 3.12 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$p_{3/2}(300\text{K}) = 53 \text{ mbar}$$

$$F_{\text{cent}}^{\text{SC}} = 5.41 \times 10^{-1} \quad , \quad F_{\text{cent}}^{\text{WC}} = 8.18 \times 10^{-1}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$\begin{aligned} k_\infty(T) &= 5.16 \times 10^{13} \exp(-6255\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\ k_\infty(T)' &= 1.23 \times 10^{13} (T/300 \text{ K})^{1.44} \exp(-5865\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\ k_0(T) &= 1.08 \times 10^{-3} (T/300 \text{ K})^{-7.92} \exp(-7281\,\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

2-Butoxy-Zerfall 2 : $CH_3CH_2CH(O)CH_3 \xrightarrow{+M} CH_3 + C_2H_5CHO$

$$\begin{aligned} k_\infty(300\text{K}) &= 211 \text{ s}^{-1} \\ k_0\,(300\text{K}) &= 4.10 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$\begin{aligned} k_\infty(T) &= 5.57 \times 10^{13} \exp(-7855\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\ k_\infty(T)' &= 1.06 \times 10^{13} (T/300 \text{ K})^{1.69} \exp(-7393\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\ k_0(T) &= 3.26 \times 10^{9} (T/300 \text{ K})^{-39.0} \exp(-20672\,\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Die Fall-off Kurven für beide Zerfallskanäle sind in Abb. 5.6 abgebildet. Der schnellere Abfall der Geschwindigkeitskonstante des zweiten Zerfallskanals bei sinkendem Druck ist auch hier deutlich sichtbar.

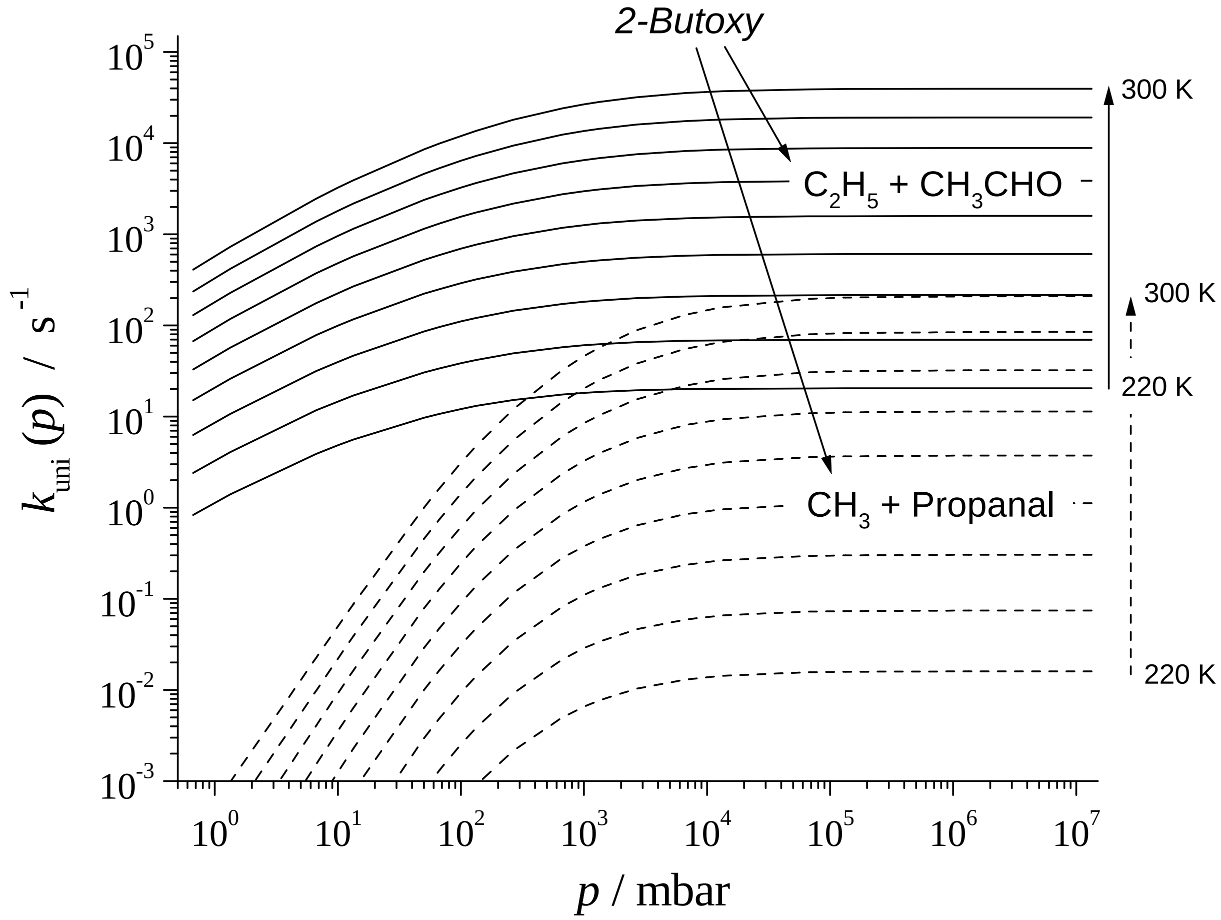


Abbildung 5.6: Fall-off Kurven der zwei Zerfallsreaktionen des 2-Butoxy-Radikals für jeweils neun Temperaturen im Intervall von $220 \leq T \leq 300$ K in Schritten von ΔT=10 K. (Stoßpartner: N_2)

Batt and McCulloch [63] veröffentlichten Arrhenius-Parameter für den 2-Butoxy-Zerfall in Ethyl und Acetaldehyd. Daraus kann eine Geschwindigkeitskonstante von 5700 s^{-1} bei T=300 K berechnet werden. Die Messungen wurden relativ zur Reaktion des 2-Butoxy-Radikals mit NO durchgeführt. Etwas jüngeren Datums sind die experimentellen Untersuchungen von Heiss *et al.* [64]. Sie bestimmten ebenfalls relative Aktivierungsenergien für den bevorzugten 2-Butoxy-Zerfall, in diesem Fall relativ zur Reaktion mit O_2. Sie fanden eine sehr große Differenz in den Aktivierungsenergien beider Reaktionen, was schließlich auf eine kleinere Geschwindigkeitskonstante von 750 s^{-1} führte. Sowohl in den Messungen von Batt and McCulloch [63] als auch in denen von Heiss *et al.* [64] konnten keine Produkte nachgewiesen werden, die aus dem zweiten Zerfallskanal des 2-Butoxy-Radikals resultieren.

Aus diesem Grund scheinen die in den Studien von Carter *et al.* [58] und Cox *et al.* [59] gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für den Hauptzerfallskanal des 2-Butoxy-Radikals realistischer. Die Messung erfolgte relativ zur Reaktion mit O_2. Der aktuell empfohlene Wert von 8×10^{-15} cm^3 s^{-1} [54] für die Reaktion sekundärer Alkoxy-Radikale mit O_2 führt zu einer Zerfallskonstante von 2.5×10^4 s^{-1} bzw. 2.1×10^4 s^{-1}. Der entsprechende Wert aus der Lösung der Master-Gleichung liegt mit $k_{300\mathrm{K}}(1\ \mathrm{bar}) = 2.67 \times 10^4\ \mathrm{s}^{-1}$ in der gleichen Größenordnung.

In ebenfalls guter Übereinstimmung sind Ergebnisse, die erst kürzlich von Hein *et al.* [65] mit einer direkten Methode bei einem Druck von 50 mbar und einer Temperatur von 293 K erzielt wurden. Ihr Resultat von $(3.5 \pm 2) \times 10^3$ s^{-1} ist innerhalb der Fehlergrenze identisch mit dem hier berechneten $k_{290\mathrm{K}}(50\ \mathrm{mbar}) = 4.62 \times 10^3\ \mathrm{s}^{-1}$ und damit gleichfalls konsistent mit den Werten von Carter *et al.* und Cox *et al.*.

Für den zweiten Zerfallskanal von 2-Butoxy ist in der Literatur nur eine Messung bekannt. Drew *et al.* [66] bestimmten das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls in Methyl und Propanal relativ zu der des Zerfalls in Ethyl und Acetaldehyd. Es resultierte eine Differenz von (2.7 ± 0.2) kcal/mol in den Aktivierungsenergien zugunsten des Zerfalls in Ethyl. Weiterhin ermittelten sie, daß der exponentielle Vorfaktor des herkömmlichen Arrhenius-Ausdruckes für den energetisch bevorzugten Zerfall zwar etwas kleiner ist, aber eindeutig von der gleichen Größenordnung wie der des zweiten Zerfallskanals. Diese relativen Daten sind im Einklang mit den berechneten Arrhenius-Ausdrücken und bestätigen die Konsistenz des theoretischen Verfahrens.

Die Abb. 5.7 faßt die verschiedenen unimolekularen Reaktionen linearer Butoxy-Radikale bei einer Temperatur von 300 K zusammen. Die schnellste Reaktion ist die 1-Butoxy-Isomerisierung. Abhängig vom Gesamtdruck ist sie um einen Faktor drei bis vier schneller als der schnellste 2-Butoxy-Zerfall. Die jeweils energetisch benachteiligten Reaktionskanäle spielen nur eine untergeordnete Rolle und können in diesem Temperaturbereich nicht wirklich mit den Hauptkanälen konkurrieren.

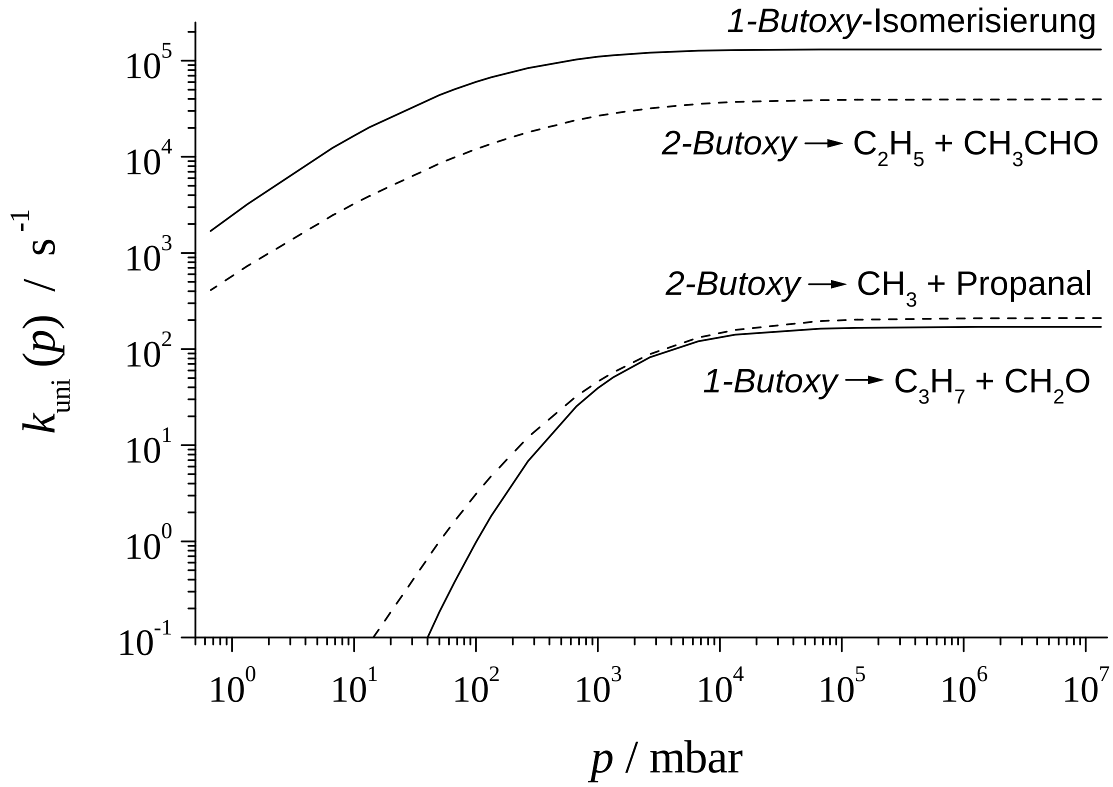


Abbildung 5.7: Vergleich der unimolekularen Reaktionen der 1-Butoxy- und 2-Butoxy-Radikale. Die Fall-off Kurven gelten für T=300 K. (Stoßpartner: N_2)

5.4 Zerfall und Isomerisierung von Pentoxy-Radikalen

Im Fall der linearen Pentoxy-Radikale müssen drei Isomere und insgesamt sechs Reaktionen berücksichtigt werden.

1-Pentoxy

Für das 1-Pentoxy-Radikal ergeben sich identische Reaktionsmöglichkeiten wie für das 1-Butoxy-Radikal:

$$\begin{aligned} \mathrm{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O} &\xrightarrow{+\mathrm{M}} \mathrm{CH_3CHCH_2CH_2CH_2(OH)} \quad &| \; \Delta H_R = -6.1 \text{ kcal/mol} \\ &\xrightarrow{+\mathrm{M}} \mathrm{C_4H_9 + CH_2O} \quad &| \; \Delta H_R = +8.7 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Die Isomerisierung liefert das δ-Hydroxy-2-Pentyl-Radikal und verläuft über eine energetische Barriere, die mit einer Höhe von 8.10 kcal/mol die kleinste aller untersuchten unimolekularen Alkoxy-Radikalreaktionen ist. Im Gegensatz zur 1-Butoxy-Isomerisierung wird das H-Atom von einer CH_2-Gruppe und nicht von einer CH_3-Gruppe abstrahiert. Als Reaktionspfadentartung wurde für diesen Kanal daher der Faktor zwei angenommen. Beim Zerfall von 1-Pentoxy muß die wesentlich höhere Barriere von 14.91 kcal/mol überwunden werden, um zu den Produkten Butyl und Formaldehyd zu gelangen.

Im Einzelnen ergibt sich bei einer Temperatur von 300 K in den Grenzbereichen:

<u>1-Pentoxy-Isomerisierung :</u> $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O \xrightarrow{+M} CH_3CHCH_2CH_2CH_2(OH)$

$$\begin{aligned} k_\infty(300\text{K}) &= 2.66 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \\ k_0\,(300\text{K}) &= 1.76 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$p_{3/2}(300\text{K}) = 63 \text{ mbar}$$

$$F_{\text{cent}}^{\text{SC}} = 6.72 \times 10^{-1} \quad , \quad F_{\text{cent}}^{\text{WC}} = 8.17 \times 10^{-1}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$\begin{aligned} k_\infty(T) &= 1.90 \times 10^{12} \exp(-4016\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\ k_\infty(T)' &= 2.43 \times 10^{12} \,(T/300\text{ K})^{-0.26} \exp(-4118\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\ k_0(T) &= 7.33 \times 10^{-5} \,(T/300\text{ K})^{-8.43} \exp(-5263\,\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

<u>1-Pentoxy-Zerfall :</u> $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O \xrightarrow{+M} C_4H_9 + CH_2O$

$$\begin{aligned} k_\infty(300\text{K}) &= 188 \text{ s}^{-1} \\ k_0\,(300\text{K}) &= 9.55 \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$\begin{aligned} k_\infty(T) &= 5.48 \times 10^{13} \exp(-7855\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\ k_\infty(T)' &= 1.47 \times 10^{13} \,(T/300\text{ K})^{1.25} \exp(-7525\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\ k_0(T) &= 9.25 \times 10^{40} \,(T/300\text{ K})^{-97.5} \exp(-48351\,\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Die exponentiellen Vorfaktoren A_∞ liegen in den schon bekannten Bereichen von $\approx 2 \times 10^{12}$ s^{-1} für die Isomerisierung und $\approx 5 \times 10^{13}$ s^{-1} für den Zerfall.

In den Fall-off Kurven (Abb. 5.8) ist zu erkennen, daß der Zerfall in dem betrachteten Temperaturbereich keine echte Konkurrenz für die Isomerisierung darstellt. Die

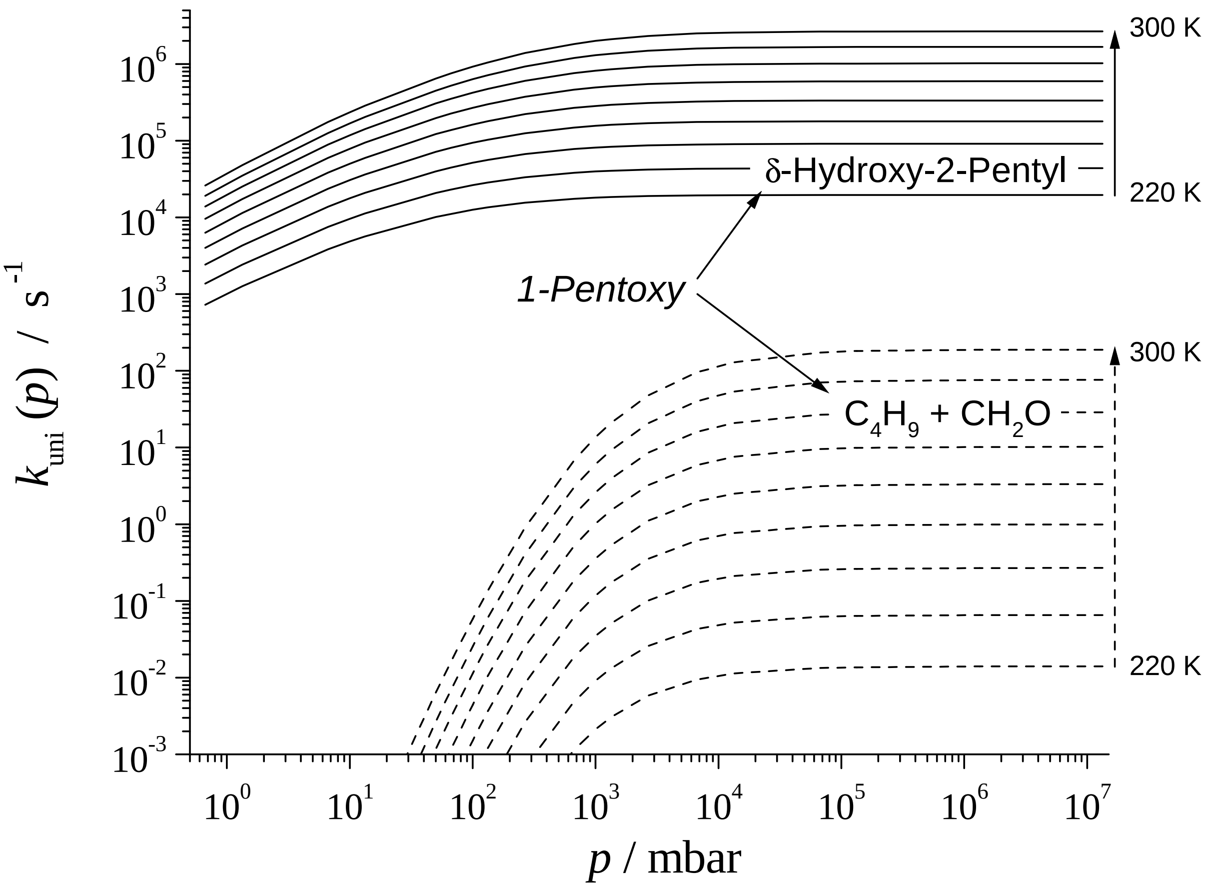


Abbildung 5.8: Fall-off Kurven für die Isomerisierung und den Zerfall des 1-Pentoxy-Radikals für jeweils neun Temperaturen im Intervall von $220 \leq T \leq 300$ K in Schritten von ΔT=10 K. (Stoßpartner: N_2)

großen Unterschiede in den absoluten Geschwindigkeitskonstanten resultieren vorrangig aus der fast 7 kcal/mol niedrigeren Energiebarriere für die Isomerisierung.

Der direkte Vergleich mit der Literatur ist nicht möglich, da weder experimentelle Ergebnisse noch verläßliche Abschätzungen bezüglich der 1-Pentoxy-Reaktionen bekannt sind. Unterstellt man aber, daß alle Alkoxy-Radikal-Isomerisierungen, die ein H-Atom von einer CH_2-Gruppe abstrahieren, ähnliche Geschwindigkeitskonstanten aufweisen, kann man die 2-Hexoxy-Isomerisierung zum Vergleich heranziehen. Relativmessungen wurden von Eberhard *et al.* [67] durchgeführt und lieferten eine Geschwindigkeitskonstante in dem Bereich von $(1.4-4.7)\times10^6$ s^{-1}. Als Referenzreaktion diente die bimolekularen Reaktion von 2-Hexoxy mit O_2. Diese Geschwindigkeitskonstante kann mit dem theoretisch berechneten Wert von $k_{300K}(1 \text{ bar}) = 2.00 \times 10^6$ s^{-1} verglichen werden.

2-Pentoxy

Das 2-Pentoxy-Radikal kann als ein Prototyp für die Gesamtheit der linearen Alkoxy-Radikale angesehen werden, da es als kleinster Vertreter die maximale Anzahl von drei unimolekularen Reaktionskanälen aufweist.

$$\begin{aligned}
CH_3CH_2CH_2CH(O)CH_3 &\xrightarrow{+M} CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3 && \mid \Delta H_R = -6.9 \text{ kcal/mol} \\
&\xrightarrow{+M} C_3H_7 + CH_3CHO && \mid \Delta H_R = +6.0 \text{ kcal/mol} \\
&\xrightarrow{+M} CH_3 + CH_3CH_2CH_2CHO && \mid \Delta H_R = +8.4 \text{ kcal/mol}
\end{aligned}$$

Es besteht wieder die Möglichkeit, daß eine der zwei C-C Bindungen, die mit der reaktiven (C-O)-Gruppe verknüpft sind, gespalten wird. Im energetisch günstigeren Fall führt das über eine Barriere von 12.12 kcal/mol zu Propyl und Acetaldehyd, im anderen über eine Barriere von 14.68 kcal/mol zu Methyl und Butanal. Beide Zerfallsreaktionen verlaufen im Gegensatz zur Isomerisierung exotherm, die wiederum mit einer Barriere von 9.18 kcal/mol am leichtesten zugänglich ist. Wie beim 1-Butoxy-Radikal wird ein H-Atom von einer CH_3-Gruppe abstrahiert.

Die Reaktionen können vollständig durch die Lösung der Master-Gleichung beschrieben werden, die nun alle drei Kanäle berücksichtigen muß. Es ergeben sich die Fall-off Kurven in Abb. 5.9 und die untenstehenden Hoch- und Niederdruck-Grenzwerte bei 300 K:

2-Pentoxy-Isomerisierung : $CH_3CH_2CH_2CH(O)CH_3 \xrightarrow{+M} CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$

$$\begin{aligned}
k_\infty(300\text{K}) &= 6.48 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \\
k_0\,(300\text{K}) &= 1.02 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\
p_{3/2}(300\text{K}) &= 26 \text{ mbar} \\
F_{\text{cent}}^{\text{SC}} &= 6.74 \times 10^{-1} \quad , \quad F_{\text{cent}}^{\text{WC}} = 6.00 \times 10^{-1}
\end{aligned}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$\begin{aligned}
k_\infty(T) &= 2.58 \times 10^{12} \exp(-4514\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\
k_\infty(T)' &= 3.23 \times 10^{12}\ (T/300\text{ K})^{-0.26} \exp(-4627\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1} \\
k_0(T) &= 2.88 \times 10^{-4}\ (T/300\text{ K})^{-8.41} \exp(-5837\,\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}
\end{aligned}$$

2-Pentoxy-Zerfall 1 : $CH_3CH_2CH_2CH(O)CH_3 \xrightarrow{+M} C_3H_7 + CH_3CHO$

$$k_\infty(300\text{K}) = 2.21 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$
$$k_0\,(300\text{K}) = 2.06 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$k_\infty(T) = 5.60 \times 10^{13} \exp(-6471\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1}$$
$$k_\infty(T)' = 1.46 \times 10^{13} (T/300\text{ K})^{1.39} \exp(-6092\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1}$$
$$k_0(T) = 1.08 \times 10^{2} (T/300\text{ K})^{-20.7} \exp(-13720\,\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

2-Pentoxy-Zerfall 2 : $CH_3CH_2CH_2CH(O)CH_3 \xrightarrow{+M} CH_3 + CH_3CH_2CH_2CHO$

$$k_\infty(300\text{K}) = 240 \text{ s}^{-1}$$
$$k_0\,(300\text{K}) = 2.01 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$k_\infty(T) = 5.14 \times 10^{13} \exp(-7760\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1}$$
$$k_\infty(T)' = 1.01 \times 10^{13} (T/300\text{ K})^{1.51} \exp(-7339\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1}$$
$$k_0(T) = 1.00 \times 10^{23} (T/300\text{ K})^{-62.8} \exp(-33036\,\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

In dem betrachteten Temperaturbereich ist die Isomerisierung die schnellste Reaktion, obwohl der Zerfall in Propyl und Acetaldehyd einen nicht vernachlässigbaren Anteil an der gesamten Reaktionsrate des 2-Pentoxy Radikals hat. Der Zerfall in Methyl und Butanal ist dagegen in Anwesenheit der beiden oben genannten Kanäle von untergeordneter Bedeutung.

Die Literatur bietet nur einzelne Referenzen. Dóbé *et al.* [68] untersuchten den Zerfall in Propyl und Acetaldehyd relativ zur Reaktion mit NO. Aus ihrem Arrhenius-Ausdruck ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von 1.2×10^4 s^{-1} bei T=300 K, der mit dem theoretisch berechneten Wert von $k_{300\text{K}}(1\text{ bar}) = 1.04 \times 10^4$ s^{-1} übereinstimmt. In der gleichen Veröffentlichung, aber einem anderen Experiment, bestimmten Dóbé *et al.* [68] ebenfalls die Geschwindigkeitskonstante für die 2-Pentoxy-Isomerisierung. Die Messung erfolgte relativ zum obengenannten Zerfallskanal. Aus dem zugehörigen Arrhenius-Ausdruck resultierte eine Geschwindigkeitskonstante bei

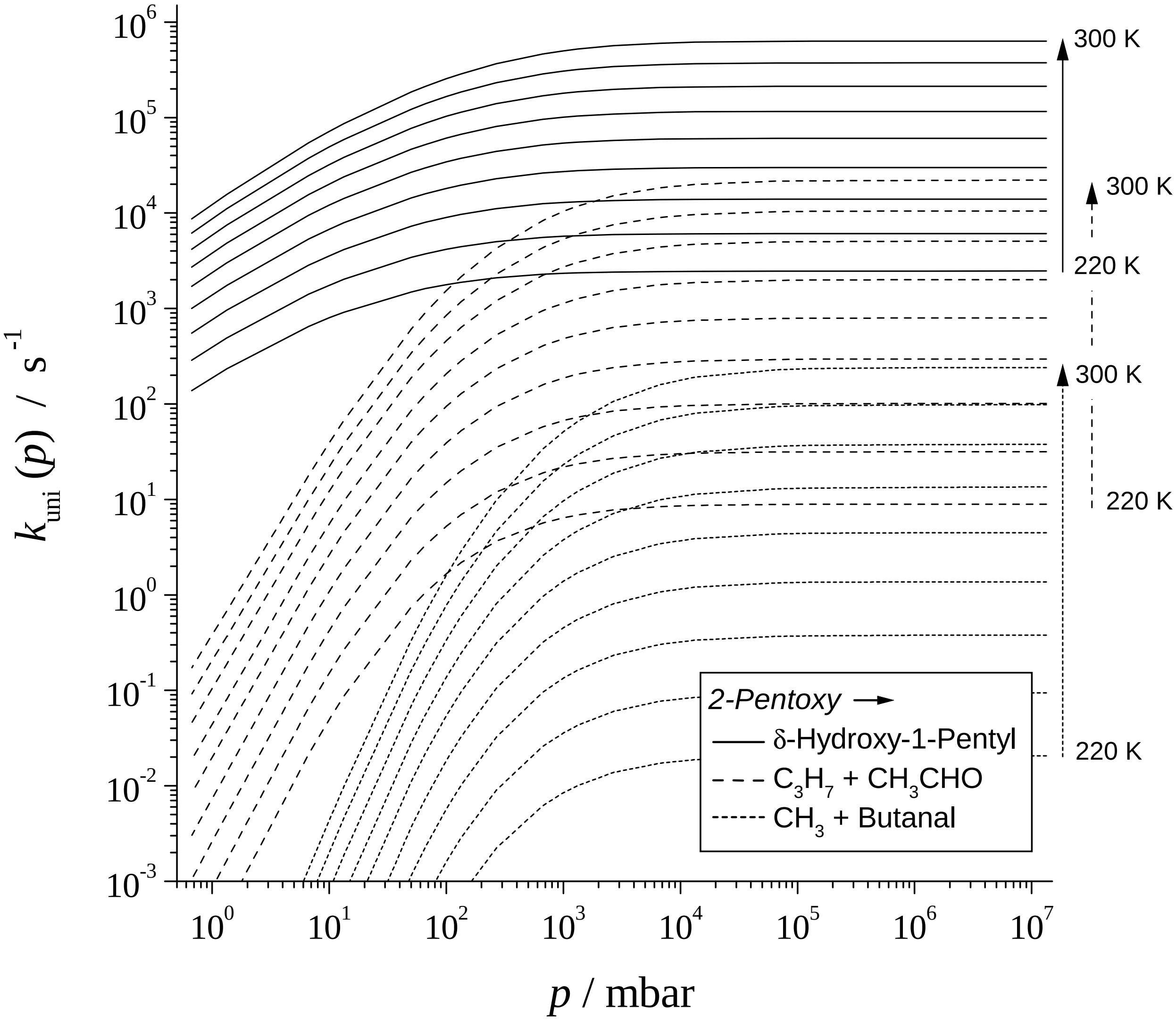


Abbildung 5.9: Fall-off Kurven für die Isomerisierung und die beiden Zerfälle des 2-Pentoxy-Radikals für jeweils neun Temperaturen im Intervall von $220 \leq T \leq 300$ K in Schritten von ΔT=10 K. (Stoßpartner: N_2)

300 K von 8.3×10^3 s^{-1}. Diese Geschwindigkeitskonstante ist sehr klein, und es wird in der Literatur angenommen [54], daß sie mit einem großen Fehler behaftet ist. Der hier berechnete Wert liegt bei $k_{300\mathrm{K}}(1\ \mathrm{bar}) = 5.00 \times 10^5$ s^{-1} und ist um einen Faktor ≈ 60 größer. Ein neueres Experiment zur 2-Pentoxy-Isomerisierung stammt von Atkinson *et al.* [69]. In einer Messung relativ zur Reaktion mit O_2 ergab sich eine Geschwindigkeitskonstante von 2.5×10^5 s^{-1}, die lediglich um einen Faktor zwei kleiner ist als der theoretische Wert.

Anhand der drei gleichzeitig erreichbaren Reaktionskanäle wird der Effekt der Mehrkanal-Rechnungen besonders deutlich. Die Geschwindigkeitskonstanten beider Zerfallskanäle sinken im Fall-off Bereich sehr viel schneller ab, als wenn man sie als unabhängig von den konkurrierenden Reaktionskanälen behandelte. Es spiegelt sich wider, daß bei niedrigen Drücken reaktive Niveaus, die über eine Stoßaktivierung erreicht werden, sofort über den schnellsten Reaktionskanal abreagieren. Dementsprechend gelangt man für die Reaktionen mit kleineren energiespezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_i(E)$ zu Niederdruckgrenzwerten, die um viele Größenordnungen kleiner sind, als die isolierter Reaktionen bzw. des schnellsten Reaktionskanals.

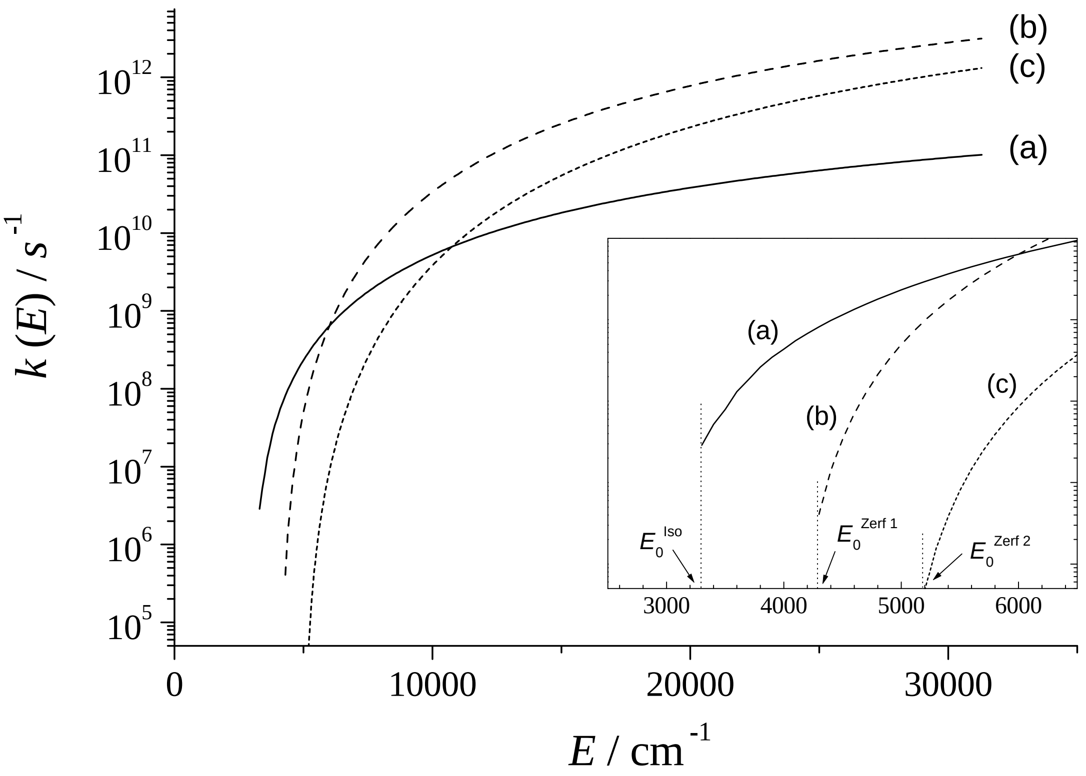


Abbildung 5.10: Energiespezifische Geschwindigkeitskonstanten $k_i(E)$ für die Isomerisierung (a), den Zerfall 1 (b) und den Zerfall 2 (c) des 2-Pentoxy-Radikals.

Die benachteiligten Reaktionen verschwinden im Niederdruckbereich nicht vollständig, da es immer eine Restwahrscheinlichkeit gibt, daß ein reaktives Niveau über einen langsameren Kanal reagiert. Zudem ist das Verhältnis der energiespezifischen Geschwindigkeitskonstanten zweier Reaktionskanäle $k_i(E)/k_j(E)$ in der Regel nicht konstant. Tatsächlich wachsen die energiespezifischen Geschwindigkeitskonstanten für die Zerfälle stärker an als für die Isomerisierungen (Abb. 5.10). Bei hohen Anregungsenergien werden daher die Zerfälle die energetisch bevorzugten Reaktionen, obwohl sie deutlich höhere Energiebarrieren aufweisen.

Für die thermischen Geschwindigkeitskonstanten folgt, daß mit steigender Temperatur der Zerfall immer wichtiger wird und schließlich dominiert. Besonders einfach wird dies ersichtlich, wenn man die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten im Hochdruckgrenzbereich untersucht. In diesem Fall ist die Geschwindigkeitskonstante durch die simple Faltung von $k_i(E)$ mit einer Boltzmann-Verteilung bei der betrachteten Temperatur gegeben. Die Abb. 5.10 findet dann ihre makroskopische Entsprechung in einer Arrhenius-Auftragung, wie sie in der Abb. 5.11 für die 2-Pentoxy-Radikalreaktionen gezeigt ist.

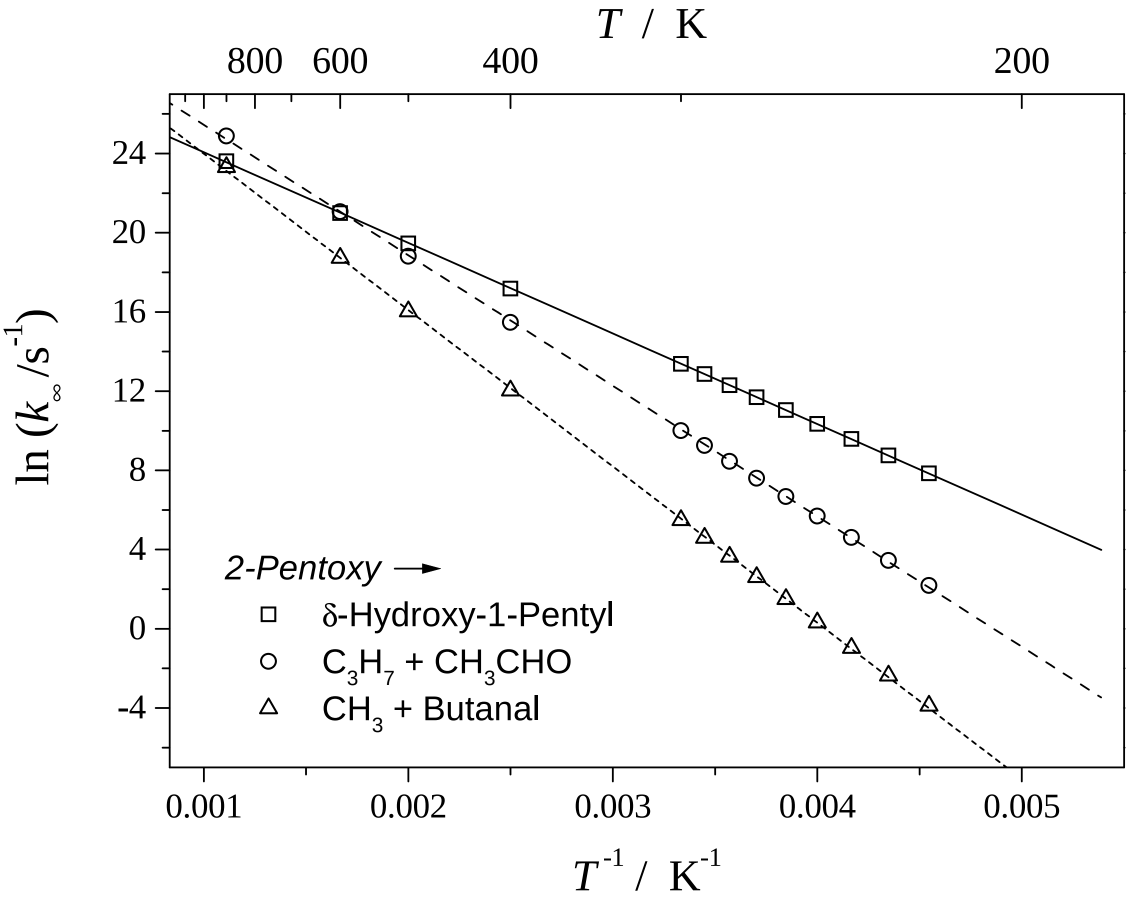


Abbildung 5.11: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten im Hochdruckgrenzbereich für die drei unimolekularen Reaktionskanäle des 2-Pentoxy-Radikals im Temperaturbereich von 220 – 900 K.

Deutlich sichtbar schneiden sich die Geraden bei genügend hohen Temperaturen. Die Zerfälle weisen dann größere Geschwindigkeitskonstanten als die Isomerisierung auf. Dieser Sachverhalt ist gleichfalls in den makroskopischen Fall-off Kurven (Abb. 5.9) zu erahnen, da sich mit zunehmender Temperatur der Abstand zwischen den zugehörigen Kurven der Isomerisierungs- und Zerfalls-Kanäle verringert. Hinsichtlich des Verhaltens im Niederdruckgrenzbereich ist allerdings zu bedenken, daß die Fall-off Kurve für die Isomerisierung auch bei hohen Temperaturen niemals so steil absinken wird wie die der Zerfälle (Abb. 5.9), da die energetischen Niveaus im Intervall $[\,E_0^{\mathrm{Iso}}, E_0^{\mathrm{Zerf\,1}}\,]$ ausschließlich durch die Isomerisierungsreaktion reaktiv entleert werden können (siehe Abb.5.10).

3-Pentoxy

Das 3-Pentoxy Radikal hat nicht die Möglichkeit, einen zyklischen sechsgliedrigen Übergangszustand auszubilden und kann nur zerfallen:

$$\mathrm{CH_3CH_2CH(O)CH_2CH_3} \longrightarrow \mathrm{C_2H_5} + \mathrm{CH_3CH_2CHO} \qquad |\ \Delta H_R = +7.0\ \mathrm{kcal/mol}$$

Die beiden C-C Bindungen des reaktiven Zentrums (C-O) zu den angrenzenden CH_2-Gruppen sind energetisch äquivalent und ihr Bindungsbruch von gleicher Wahrscheinlichkeit. Es muß eine Reaktionspfadentartung von zwei angenommen werden. Die Produkte des Zerfalls sind in jedem Fall Ethyl und Propanal. Es folgt aus der Lösung der Master-Gleichung (T=300 K):

<u>3-Pentoxy-Zerfall :</u> $\mathrm{CH_3CH_2CH(O)CH_2CH_3} \xrightarrow{+\mathrm{M}} \mathrm{C_2H_5} + \mathrm{CH_3CH_2CHO}$

$$\begin{aligned}
k_\infty(300\mathrm{K}) &= 4.63 \times 10^{4}\ \mathrm{s}^{-1} \\
k_0\,(300\mathrm{K}) &= 8.24 \times 10^{-14}\ \mathrm{cm}^3\ \mathrm{s}^{-1} \\
p_{3/2}(300\mathrm{K}) &= 23\ \mathrm{mbar} \\
F_{\mathrm{cent}}^{\mathrm{SC}} &= 4.35 \times 10^{-1} \quad , \quad F_{\mathrm{cent}}^{\mathrm{WC}} = 8.17 \times 10^{-1}
\end{aligned}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $220 \leq T \leq 300$ K :

$$\begin{aligned}
k_\infty(T) &= 1.18 \times 10^{14}\ \exp(-6451\,\mathrm{K}/T)\ \mathrm{s}^{-1} \\
k_\infty(T)' &= 3.08 \times 10^{13}\ (T/300\ \mathrm{K})^{1.28}\ \exp(-6095\,\mathrm{K}/T)\ \mathrm{s}^{-1} \\
k_0(T) &= 6.54 \times 10^{-3}\ (T/300\ \mathrm{K})^{-9.39}\ \exp(-7526\,\mathrm{K}/T)\ \mathrm{cm}^3\ \mathrm{s}^{-1}
\end{aligned}$$

Analog zum Zerfall des 2-Propoxy-Radikals bedingt die Reaktionspfadentartung einen leicht vergrößerten A_∞-Faktor im Arrhenius-Ausdruck. Die zugehörigen Fall-off Kurven finden sich in der Abb. 5.12.

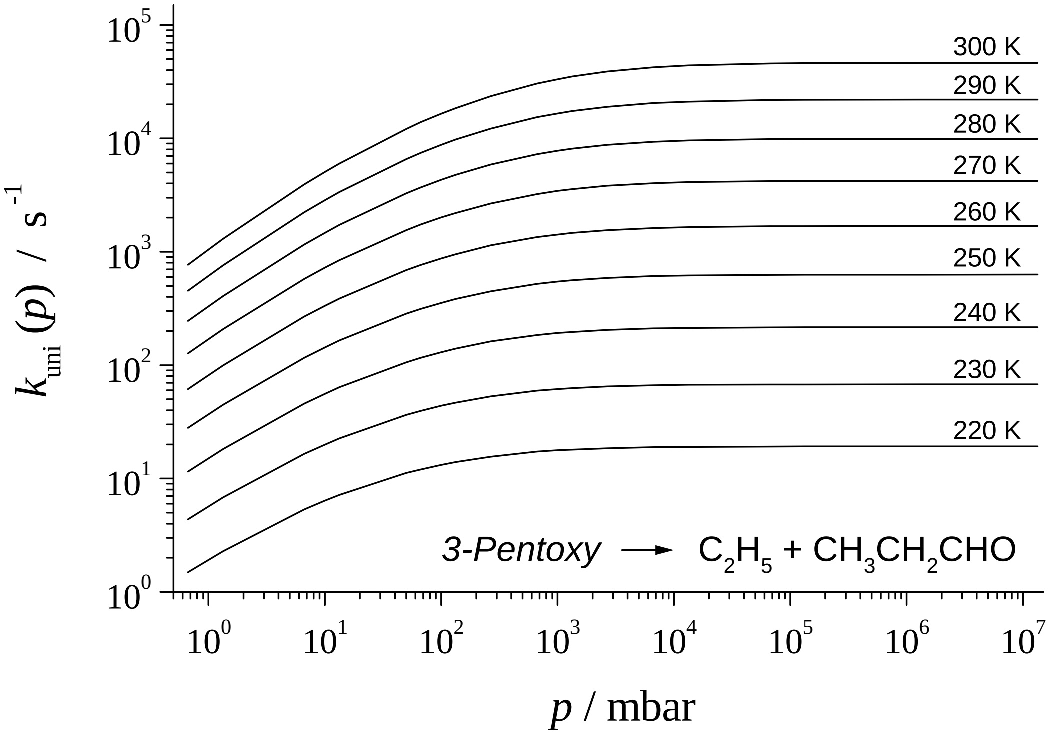


Abbildung 5.12: Fall-off Kurven der Reaktion $CH_3CH_2CH(O)CH_2CH_3 \xrightarrow{+M} C_2H_5 + CH_3CH_2CHO$ bei verschiedenen Temperaturen. (Stoßpartner: N_2)

Experimente zum 3-Pentoxy-Zerfall wurden von Atkinson *et al.* [69] ausgeführt. Relativ zur Reaktion des Radikals mit O_2 folgerten sie eine Geschwindigkeitskonstante von 2.6×10^4 s^{-1} unter atmosphärischen Bedingungen. Dieser Wert stimmt im Rahmen seiner Fehlergrenzen mit dem theoretischen Wert von $k_{300K}(1\ \text{bar}) = 3.32 \times 10^4$ s^{-1} überein.

Abschließend zeigt die Abb. 5.13 den Vergleich aller sechs relevanten unimolekularen Reaktionen der Pentoxy-Radikale bei einer Temperatur von T=300 K. Die Isomerisierungen dominieren in diesem Temperaturbereich und sind schneller als alle Zerfallsreaktionen. Dabei ist die Isomerisierung durch H-Atom-Abstraktion von einer CH_2-Gruppe (1-Pentoxy) schneller als die von einer CH_3-Gruppe (2-Pentoxy). Von Bedeutung sind zudem der 3-Pentoxy-Zerfall sowie der 2-Pentoxy-Zerfall in Propyl und Acetaldehyd. Im gegenseitigen Vergleich ist der 3-Pentoxy-Zerfall im Hochdruckgrenzbereich um den Faktor zwei der Reaktionspfadentartung schneller. Im Fall-off Bereich wächst dieser Faktor, weil die Geschwindigkeitskonstanten der 2-Pentoxy-Zerfälle aufgrund der Konkurrenz des schnellen Isomerisierungskanals mit abnehmendem Druck stärker abfallen als die des 3-Pentoxy-Zerfalls. Der Zerfall des 1-Pentoxy-

Radikals und der des 2-Pentoxy-Radikals in Methyl und Butanal sind dagegen um mehrere Größenordnungen langsamer als die entsprechenden Konkurrenzkanäle und nur von untergeordneter Bedeutung.

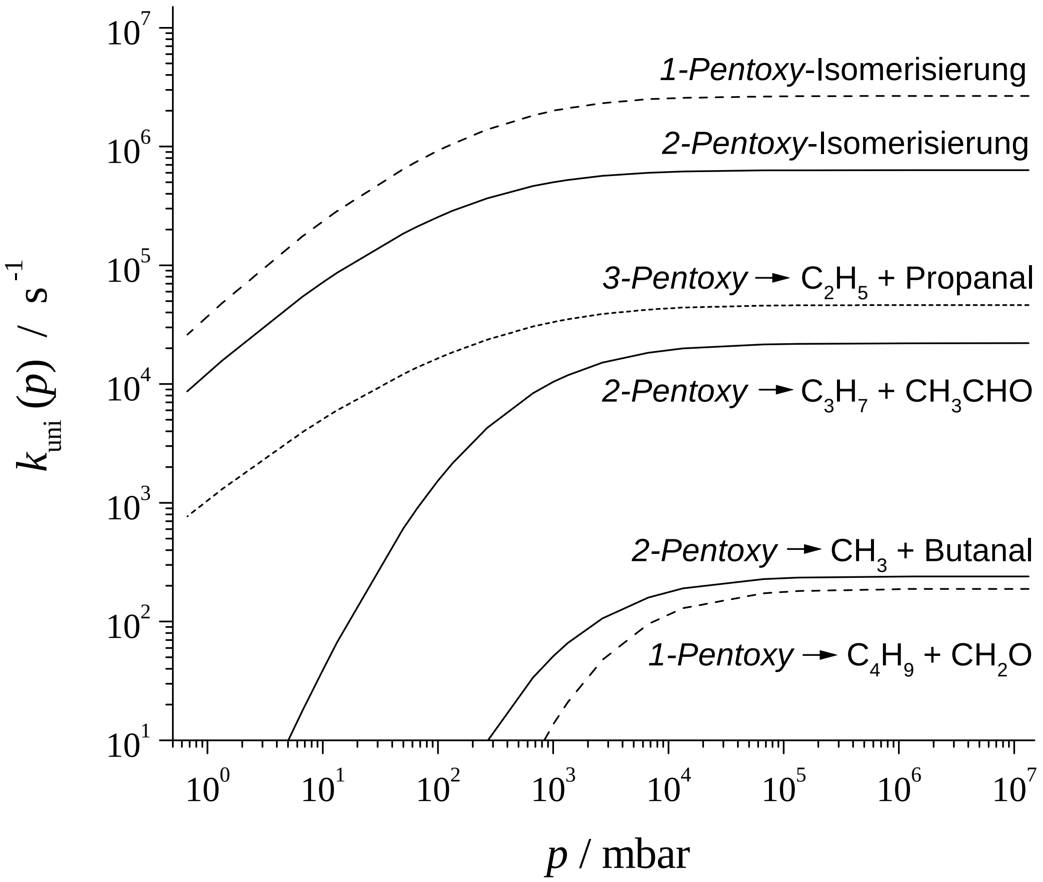


Abbildung 5.13: Vergleich der unimolekularen Reaktionen der 1-Pentoxy-, 2-Pentoxy- und 3-Pentoxy-Radikale. Die Fall-off Kurven gelten für T=300 K. Als Stoßpartner diente N_2.

5.5 Temperaturabhängigkeit von Fall-off Kurven

Ein bisher noch nicht diskutierter Effekt ist die Temperaturabhängigkeit von Fall-off Kurven. Das Absinken der Geschwindigkeitskonstanten mit geringerer Temperatur ist trivial und in der geringeren Energie des Molekülensembles begründet, deren Verteilung im Hochdruckgrenzbereich durch eine einfache Boltzmann-Verteilung repräsentiert wird. Eine Temperaturveränderung beeinflußt die absolute Größe der

Geschwindigkeitskonstanten im Sinne eines ebenfalls druckabhängigen, multiplikativen Faktors. Somit kommt es mit Variation der Temperatur auch zu qualitativen Änderungen im Verlauf einer Fall-off Kurve. Anhand der Abb. 5.12 ist zu erkennen, daß mit einer Temperaturverringerung der Hochdruckgrenzbereich zu kleineren Drücken verschoben wird. Dieses Phänomen ist typisch für alle Fall-off Kurven und wurde beim 2-Propoxy Zerfall (Abb. 5.3) besonders deutlich, da dort ein größerer Temperaturbereich von 220 − 406 K gezeigt wurde.

Ebenso wie für die Druckabhängigkeit von Fall-off Kurven gibt es keinen exakten analytischen Ausdruck für ihre Temperaturabhängigkeit. Im Troe-Formalismus sind alle drei Parameter ($k_0, k_\infty, F_{\mathrm{cent}}$) temperaturabhängig, wobei die Form der Fall-off Kurve durch den Verbreiterungsfaktor F_{cent} bestimmt wird. Es ist üblich geworden, die Hoch- und Niederdruck-Geschwindigkeitskonstanten in modifizierter Arrheniusform anzugeben ($k = AT^n \exp(-B/T)$). Die Temperaturabhängigkeit des Verbreiterungsfaktors wird in der Regel durch eine Linearkombination geeignter Funktionen empirisch angepaßt. Die Auswahl dieser Funktionen hat allerdings keinen physikalischen Hintergrund. Es ist daher nicht ohne weiteres möglich, anhand dieser approximativen Methode den Einfluß molekularer Parameter auf die Temperaturabhängigkeit zu verstehen.

Um so wichtiger ist es, sich die zugrunde liegenden physikalischen Zusammenhänge aus der Master-Gleichung und ihrer numerischen Lösungen zu verdeutlichen. Der Grund für das frühere Einsetzen des Hochdruckbereichs bei niedrigeren Temperaturen ist in der Verteilungsfunktion des Molekülensembles zu suchen. Es ist nicht nur so, daß weniger Moleküle in angeregten, reaktiven Niveaus vorliegen (s.o.), sondern die Verteilung ist auch sehr viel schmaler. Anders ausgedrückt heißt das, daß weniger Energien signifikant zur gesamten Reaktionsgeschwindigkeit beitragen als bei höheren Temperaturen. Die Aktivierungsprozesse können diese wenigen Niveaus, die ständig durch Reaktion entvölkert werden, leichter auffüllen und ins thermische Gleichgewicht überführen, als wenn ein größeres Spektrum abgedeckt werden müßte. Im Fall eines verbreiterten Energieintervalles reaktiver Zustände benötigt zum Beispiel ein tiefer liegendes (nicht reaktives) Niveau in der Regel mehr Stöße, um die höchsten, für die Reaktion noch relevanten Niveaus wieder aufzufüllen. Folglich wird der Hochdruckgrenzbereich bei höheren Temperaturen erst bei größeren Drücken erreicht.

Es ist leicht einzusehen, daß die obengenannten Argumente auf Situationen übertragbar sind, in denen Fall-off Kurven bei der gleichen Temperatur aber für verschiedene Reaktanden verglichen werden. Der Fall-off Bereich ist für das größere Molekül (z.B. Pentoxy gegenüber Ethoxy) insgesamt breiter, und der Hochdruck-Grenzbereich setzt erst bei höheren Drücken ein. [b]

5.6 Zusammenfassung der kinetischen Ergebnisse

Aus der Biased-Random-Walk (BRW) -Theorie sowie der nachfolgenden Lösung der Master-Gleichung ergaben sich weitere Informationen betreffs der charakteristischen Energie-Transfer-Parameter der dynamischen Stoßprozesse. Ohne an dieser Stelle auf die einzelnen Resultate einzugehen, konnten die verschiedenen Momente der Stoßwahrscheinlichkeitsverteilung $P_{E \rightarrow E'}$ für alle Temperaturen berechnet werden. Das hier favorisierte Moment $< \Delta E_{\text{down}} >$ beschreibt die mittlere Energie, die bei Stößen übertragen wird, die ausschließlich eine Energieverminderung verursachen. Dieses Moment liegt bei T=220 K für alle Reaktionen im Bereich von 260 cm^{-1} und steigt kontinuierlich mit der Temperatur an, um bei T=300 K einen Wert von $\approx$ 370 cm^{-1} zu erreichen. Diese Ergebnisse liegen im Bereich dessen, was in der Literatur für Stöße mit einem homonuklearen zweiatomigen Stoßpartner wie N_2 erwartet werden kann [70]. Zusätzliche Rechnungen mit O_2 als Stoßpartner resultieren in erwartungsgemäß kleineren $< \Delta E_{\text{down}} >$ Energien, was sich in den Fall-off Kurven mit einem stärkeren Abfall der Geschwindigkeitskonstanten mit niedrigerem Druck bemerkbar macht.

Zur besseren Übersicht sind die wichtigsten Ergebnisse für alle berechneten Alkoxy-Radikalreaktionen in der Tabelle 5.2 zusammengefaßt. In der ersten Spalte finden sich die kritischen Barrierenhöhen, wie sie sich aus dem *ab initio* Verfahren ergeben haben und direkt in die RRKM-Rechnungen eingeflossen sind. Als E_0 diente bei den Zerfällen einheitlich das G2(PMP2,SVP)-Ergebnis inklusive einer Nullpunktskorrektur auf dem MP2-Niveau. Bei den drei Isomerisierungsreaktionen wurde davon abweichend auf das jeweils höchste angewandte theoretische Niveau zurückgegriffen, welches bei den Pentoxy-Isomerisierungen ebenfalls die G2(PMP2,SVP)-Rechnungen waren und bei 1-Butoxy die G2(PMP2)-Rechnungen. Alle drei Energiebarrieren basieren auf QCISD optimierten Strukturen der Übergangszustände. Die absoluten Werte für E_0 können in der Tabelle 5.2 um 0.1 kcal/mol von den Daten in Kapitel 3 abweichen, da in der getrennten Darstellung der molekularen Energiedifferenzen und der Differenzen der Nullpunktsenergien beide Terme separat gerundet wurden.

[b] Aufgrund ihrer direkten Proportionalität nimmt mit jedem Anwachsen der Zustandsdichte $\rho(E)$ die Breite der energieabhängigen Verteilungsfunktion des Molekülensembles zu. Ein Anwachsen von $\rho(E)$ kann erreicht werden, wenn die Zahl der aktiven Freiheitsgrade im Reaktanden zunimmt (größere Moleküle) oder die Frequenz der niedrigsten Schwingungsmode verringert wird.

Die nächsten Spalten zeigen numerische Ergebnisse aus den RRKM-Rechnungen und der nachfolgenden Lösung der Master-Gleichung. Explizit sind das die Arrhenius-Parameter E_∞ und $\lg(A_\infty/\mathrm{s}^{-1})$ im Hochdruckgrenzbereich bei einer Temperatur von T=300 K. Ihre Berechnung erfolgte durch die Zustandssummen und die aus der statistischen Thermodynamik bekannten Zusammenhänge mit der Aktivierungsentropie und Aktivierungsenthalpie. Die alternative Berechnung der Aktivierungsenergien E_∞ über die molekulare Energiedifferenz zuzüglich der über die Gleichungen (3.1–3.3) definierten thermischen Korrektur stimmt in allen Fällen bis auf 0.1 kcal/mol mit den exakten Werten überein.

Desweiteren werden exemplarisch Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt, wie sie den Bedingungen der oberen Troposphäre (T=220 K, p=267 mbar), beziehungsweise der unteren Troposphäre (T=300 K, p=1 bar) entsprechen. Das zusätzlich aufgeführte Verhältnis $k_{300\mathrm{K},\,1\mathrm{bar}}/k_{300\mathrm{K},\infty}$ verdeutlicht die relative Lage der letztgenannten Geschwindigkeitskonstante zum Hochdruck-Grenzbereich. Die letzte Spalte zeigt schließlich Geschwindigkeitskonstanten, die in der Literatur aus Experimenten oder Abschätzungen bekannt sind. Sie beziehen sich ebenfalls auf Temperaturen von $T \approx 300$ K und Atmosphärendruck.

In Übereinstimmung mit Überlegungen bezüglich der Aktivierungsentropie liegen die (dekadisch logarithmierten) Vorfaktoren $\lg(A_\infty/\mathrm{s}^{-1})$ für alle Zerfälle bei Werten um 13.7. Das liegt in dem Umstand begründet, daß sich die Strukturen der Übergangszustände nur geringfügig von denen der Ausgangsradikale unterscheiden und daher Änderungen in der Entropie ebenfalls klein bleiben. Bei den „symmetrischen“ Zerfällen von 2-Propoxy und 3-Pentoxy sind die Vorfaktoren zusätzlich aufgrund der Reaktionspfadentartung von zwei auf einen Wert von ≈ 14 erhöht. Die Isomerisierungen weisen dagegen $\lg(A_\infty/\mathrm{s}^{-1})$ Werte im Bereich um 12.3 auf, da bei Annäherung an den Übergangszustand die Entropie abnimmt und die Aktivierungsentropie negativ wird. Der Grund für den Entropieverlust ist der höhere Ordnungsgrad des sechsgliedrigen zyklischen Übergangszustandes im Vergleich zum Ausgangsradikal.

Der Vergleich der theoretisch berechneten Daten mit den aus der Literatur zitierten Geschwindigkeitskonstanten zeigt generell eine gute Übereinstimmung. Da die absoluten Geschwindigkeitskonstanten zudem ganz entscheidend von der Barrierenhöhe abhängen, ist dies insbesondere ein Nachweis für die Qualität der modifizierten G2(PMP2,SVP)-Methode, die auf die Behandlung von Übergangszuständen optimiert wurde. Eine weitergehende Diskussion der kinetischen Daten erfolgt im Rahmen einer Fehlerbetrachtung.

Reaktion	ΔH_R [kcal mol^{-1}]	E_0 [kcal mol^{-1}]	E_∞ [kcal mol^{-1}]	$\lg(A_\infty/\mathrm{s}^{-1})$	$k_{267\mathrm{mbar},220\mathrm{K}}$ [s^{-1}]	$k_{1\mathrm{bar},300\mathrm{K}}$ [s^{-1}]	$k_{1\mathrm{bar},300\mathrm{K}}/k_{\infty,300\mathrm{K}}$	Literatur $k_{1\mathrm{bar},300\mathrm{K}}$ [s^{-1}]	
	Theorie, diese Arbeit							**Literatur**	
Ethoxy → CH_3 + CH_2O	13.0	17.3	18.0	13.6	2.30×10^{-5}	1.46×10^{0}	(0.62)	(0.2)	[51]
1-Propoxy → C_2H_5 + CH_2O	12.8	14.5	15.3	13.7	2.26×10^{-2}	2.42×10^{2}	(0.72)	(220)	[53]
2-Propoxy → CH_3 + CH_3CHO	7.7	14.6	15.3	14.0	3.26×10^{-2}	3.53×10^{2}	(0.63)	s. Text	[57]
1-Butoxy → $CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	-3.5	10.2	10.0	12.4	2.35×10^{2}	1.10×10^{5}	(0.84)	1.1×10^{5}	[60]
1-Butoxy → C_3H_7 + CH_2O	12.3	15.0	15.7	13.7	9.53×10^{-4}	3.94×10^{1}		40	[62]
2-Butoxy → C_2H_5 + CH_3CHO	5.8	11.7	12.4	13.7	1.52×10^{1}	2.67×10^{4}	(0.67)	2.5×10^{4}	[58]
2-Butoxy → CH_3 + C_2H_5CHO	7.1	14.8	15.6	13.7	2.16×10^{-3}	4.60×10^{1}		s. Text	[66]
1-Pentoxy → $CH_3CHCH_2CH_2CH_2OH$	-6.1	8.1	8.0	12.3	1.56×10^{4}	2.00×10^{6}	(0.75)	$(1.4\text{-}4.7)\times10^{6}$	[67]
1-Pentoxy → C_4H_9 + CH_2O	8.7	14.9	15.7	13.7	1.63×10^{-4}	1.36×10^{1}			
2-Pentoxy → $CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	-6.9	9.2	9.0	12.4	2.10×10^{3}	5.00×10^{5}	(0.79)	2.5×10^{5}	[69]
2-Pentoxy → C_3H_7 + CH_3CHO	6.0	12.1	12.9	13.7	3.64×10^{0}	1.04×10^{4}		1.2×10^{4}	[68]
2-Pentoxy → CH_3 + C_3H_7CHO	8.4	14.7	15.4	13.7	2.21×10^{-3}	5.10×10^{1}			
3-Pentoxy → C_2H_5 + C_2H_5CHO	7.0	12.0	12.8	14.1	1.56×10^{1}	3.32×10^{4}	(0.72)	2.6×10^{4}	[69]

Tabelle 5.2: Ausgewählte Ergebnisse aus der RRKM/Master-Gleichungs–Beschreibung der unimolekularen Reaktionen linearer C_2-C_5–Alkoxy-Radikale. Die Geschwindigkeitskonstanten bei T=300K und einem Druck p=1 bar werden verglichen mit Ergebnissen aus der Literatur.

5.7 Abschätzung von Fehlergrenzen

In dem Bemühen, eine realistische Fehlerabschätzung der errechneten Geschwindigkeitskonstanten zu erzielen, müssen die Fehler in jedem Teil der Rechnung, sowie ihr Einfluß auf das Gesamtergebnis, abgeschätzt werden. Es sollten dabei die folgenden zwei Fehler unterschieden werden:

1. Die mittlere bzw. maximale Abweichung zum wahren Wert.
2. Der mittlere bzw. maximale Fehler, der aufgrund der verschiedenen Unsicherheiten und Näherungen nicht ausgeschlossen werden kann.

Obwohl viele experimentelle Ergebnisse vorgeben, Fehlergrenzen im Sinne des ersten Punktes anzugeben, werden oft nur die statistischen Meßfehler innerhalb einer Reihe von identischen Einzelmessungen ermittelt. Dieser Fehler sinkt beständig mit der Anzahl der Messungen, berücksichtigt aber keine systematischen Fehler, die sehr viel größer sein können. Es sei zum Beispiel noch einmal auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die in Produktstudien der Isomerisierungsreaktionen auftreten, wenn bei der Auswertung die beobachteten Produkte genau einem Reaktionskanal zugeordnet werden müssen, aber nicht sicher ist, ob sie auch aus anderen Kanälen entstanden sein könnten.

In komplexen Reaktionssystemen kann sich durch Sensitivitätsanalysen eine bessere Fehlerabschätzung ergeben. Nach wie vor können aber systematische Fehler nur eingeschränkt erkannt werden, da die Sensitivitätsanalyse nur auf Reaktionen wirkt, die im Reaktionssystem eingeschlossen sind. Wird eine relevante Einzelreaktion nicht berücksichtigt, muß das nicht zwangsläufig in einer Sensitivitätsanalyse erkennbar sein.

Abgesehen von diesen generellen Bemerkungen, sind die Geschwindigkeitskonstanten für Alkoxy-Radikalreaktionen nicht oder nur unsicher bekannt. Experimentelle Ergebnisse sind für viele Reaktionen nicht verfügbar, andernfalls werden sie schon mit großen Fehlergrenzen angegeben oder die Ergebnisse zu gleichen Reaktionen weichen deutlich voneinander ab. Unterstellt man, daß das Experiment dem wahren Wert am nächsten kommt, ist wegen mangelnder Daten eine Fehlerabschätzung im Sinne des ersten Punktes nicht möglich. In Hinblick auf die Vorhersage nicht bekannter Geschwindigkeitskonstanten ist es interessanter, den zweiten Fehler abzuschätzen, was im besonderen Fall der Alkoxy-Radikalreaktionen losgelöst vom Experiment geschehen sollte.

Die absolute Größe einer Geschwindigkeitskonstante ist am empfindlichsten von der Barrierenhöhe E_0 abhängig. Es ist daher sinnvoll, dies als separate Fehlerquelle zu betrachten. Der Fehler der G2(PMP2,SVP)-Barrierenhöhen wurde bereits in Abschnitt 3.5 zu ± 1.0 kcal/mol abgeschätzt. Dies führt in der resultierenden Geschwindigkeitskonstante zu einer Variation um den Faktor fünf. Für die RRKM-Rechnungen und die anschließende numerische Lösung der Master-Gleichung muß weiterhin ein Unsicherheitsfaktor von zwei erlaubt werden, der im wesentlichen weitere Fehler in den Eingabedaten aber auch generelle Schwächen der RRKM-Theorie berücksichtigt.

Maximaler Fehler:

RRKM allgemein:		Faktor $\times 2$
$\sigma(E_0) \approx \pm 1$ kcal/mol	$\Longrightarrow$	Faktor $\times 5$
„worst-case“ Fehler:		Faktor $\times 10$

In diesem Sinne ist zu erwarten, daß jede der theoretisch berechneten Geschwindigkeitskonstanten mindestens auf einen Faktor von 10 mit dem wahren Wert (nicht unbedingt den momentan vorhandenen Experimenten) übereinstimmt. Ein Fehler in dieser Größenordnung stellt den maximalen Fehler dar, der nur auftritt, wenn alle Einzelfehler in eine Richtung zielen und sich in keiner Weise kompensieren. Im Vergleich mit den ebenfalls unsicheren Literaturdaten ist kein solcher Fall eingetreten. Bei der Beschränkung auf die in Tabelle 5.2 zitierten Literaturstellen ergibt sich eine Abweichung um einen Faktor von zwei oder besser. Aufgrund obiger Diskussion muß aber immer beachtet werden, daß ein solcher Vergleich nur bedingt aussagekräftig sein kann, da die Referenz selbst fehlerbehaftet und nicht eindeutig ist.

An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, daß alle Eingabedaten für die RRKM Rechnungen und für die Lösung der Master-Gleichung allein aus theoretischen Modellen und insbesondere den quantenchemischen Rechnungen gewonnen wurden. Innerhalb der kinetischen Rechnungen gibt es weder zusätzliche Parameter, noch wurde irgendetwas an etwaige Experimente angepaßt.

6 Struktur-Aktivitäts-Relationen

Alle bisherigen Ausführungen verdeutlichen die Anstrengungen, aber auch die Schwierigkeiten, die von Seiten der Theorie und dem Experiment überwunden werden müssen, um die unimolekularen Alkoxy-Radikalreaktionen quantitativ zu erfassen. Nach wie vor sind aber nur wenige experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten bekannt, die außerdem mit relativ großen Fehlergrenzen behaftet sind. Es besteht daher der Wunsch, einerseits genauere Daten über die bereits untersuchten Reaktionen zu erhalten und andererseits auch Aussagen zu Alkoxy-Radikalen zu machen, die bisher nicht experimentell erfaßt werden konnten. Dem ersten Punkt wurde bereits in der vorangegangenen theoretischen Beschreibung nachgegangen, die unabhängig von vorherigen Ergebnissen durchgeführt wurde und dem Kinetiker eine alternative Referenz bietet. Dieser Satz an erstmals konsistent ermittelten, systematischen Ergebnissen kann gleichermaßen genutzt werden, um Trends in der Reaktivität der Alkoxy-Radikale aufzuzeigen. Eine Verallgemeinerung solcher Trends kann der zweiten Forderung nachkommen und ist im besonderen für die Modellierung umfassender Klimamodelle von Bedeutung.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß schon früh vielfältige Anstrengungen unternommen wurden, die Geschwindigkeitskonstanten unbekannter Alkoxy-Radikal-Zerfälle und später auch -Isomerisierungen anhand der bekannten Daten zu extrapolieren.

6.1 Annahmen und Voraussetzungen

Bevor ein neuer Ansatz entwickelt wird, muß definiert werden, welche Voraussetzungen das Extrapolationsverfahren erfüllen sollte und welche Ansätze bisher verfügbar sind. Die grundsätzliche Idee jeder Struktur-Aktivitäts-Relation (SAR) ist es, die vergleichbaren Strukturen der Alkoxy-Radikale mit ähnlichen reaktiven Eigenschaften zu verknüpfen.

Betrachtet man beispielhaft die Zerfälle zweier Alkoxy-Radikale, die sich nur um eine zusätzliche CH_2-Gruppe unterscheiden, so ist aus der Thermochemie bekannt, daß die

Reaktionen in beiden Fällen vergleichbare Reaktionsenthalpien ΔH_R aufweisen, falls die zusätzliche CH_2-Gruppe weit genug vom reaktiven Zentrum (C-O) positioniert ist. Da die strukturellen Charakteristika aller an der Reaktion beteiligten Spezies, dies umfaßt die Reaktanden, Übergangszustände und Produkte, für beide Zerfälle erhalten bleiben, muß dies zwangsläufig zu fast identischen Geschwindigkeitskonstanten führen.

Dieser Ansatz ist von mehreren Autoren in verschiedenen Formen umgesetzt worden und beschränkt sich zunächst auf die Zerfallsreaktionen. Standardmäßig wurde immer eine lineare Beziehung zwischen der Reaktionsenthalpie ΔH_R und der experimentellen Aktivierungsenergie E_A angenommen, ganz im Sinne einer Evans-Polanyi-Beziehung [71]. Bei Kenntnis der Reaktionsenthalpie läßt sich eine Geschwindigkeitskonstante über den Arrhenius-Ausdruck $k = A\ \exp(-E_\mathrm{A}/RT)$ berechnen, wobei ein einheitlicher exponentieller Vorfaktor A für alle Alkoxy-Zerfälle angenommen wird, der nur von der Reaktionspfadentartung abhängig ist.

Dieser Ansatz kann allerdings nur erfolgreich sein, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

1. Eine ausreichende Anzahl von hinreichend genau gemessenen Geschwindigkeitskonstanten muß zur Verfügung stehen, in Verbindung mit den zugehörigen Reaktionsenthalpien.

2. Die Reaktionsenthalpien der Alkoxy-Zerfälle müssen auch für Reaktionen bekannt sein, deren Geschwindigkeitskonstanten extrapoliert werden sollen.

3. Es muß eine lineare Beziehung zwischen der Reaktionsenthalpie und der Aktivierungsenergie bestehen.

Bei einer kritischen Betrachtung ist keiner der drei Punkte vollständig erfüllt. Der entscheidende Eingabeparameter, die Reaktionsenthalpie ΔH_R, ist nur unzureichend bekannt. Gleiches gilt für die Bildungsenthalpien der Alkoxy-Radikale, die in den meisten Fällen aus Gruppenadditivitätsbeziehungen abgeschätzt werden müssen. Hinzu kommt, daß auch auf Seiten der Zerfallsprodukte die Bildungsenthalpien der Alkyl-Radikale mit nicht vernachlässigbaren Fehlergrenzen behaftet sind. Insgesamt sind die Voraussetzungen für ein Extrapolationsverfahren schlecht, wenn es auf Eingabewerte zurückgreifen muß, die ebenfalls unsicher sind.

Ein weiteres Problem ist die geringe Zahl der verfügbaren experimentellen Ergebnisse, die als Referenz für die Herleitung einer Extrapolationsmethode dienen könnten.

Literaturdaten für gleiche Reaktionen schwanken in Einzelfällen um Größenordnungen; Geschwindigkeitskonstanten sind eventuell nur extrapoliert worden (z.B. beim Ethoxy-Zerfall). Sie beruhen in der Regel auf relativen nicht auf direkten Messungen, entweder relativ zur Reaktion des Alkoxy-Radikals mit NO, andernfalls zur Reaktion mit O_2 oder auch zu einem zweiten unimolekularen Reaktionskanal. In jedem Fall sind die als Referenz hinzugezogenen Geschwindigkeitskonstanten mit großen Unsicherheiten behaftet. Erschwerend kommt hinzu, daß Ergebnisse oft unter verschiedenen Bedingungen (Druck und Temperatur) erzielt wurden. Der Vergleich von Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion gestaltet sich daher sehr schwierig, was um so mehr für den Vergleich von Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Alkoxy-Radikal-Zerfälle gilt. Ein weiterer kritischer Punkt ist mit der Tatsache verbunden, daß unterschiedliche Radikalvorläufer eventuell Alkoxy-Radikale in schwingungsangeregten Zuständen erzeugen. Ein direkter Vergleich der Messungen ist dann kaum noch möglich. Exemplarisch wird auf diesen speziellen Fall im nächsten Kapitel dieser Arbeit eingegangen.

Unter diesen Aspekten ist die erste Forderung am ehesten erfüllt, da mit den hier erzielten theoretischen Ergebnissen erstmals ein konsistent abgeleiteter Datensatz zu einer größeren Anzahl von linearen, primären und sekundären Alkoxy-Radikalen berechnet wurde.

Schließlich sollte nicht vergessen werden, daß eine Evans-Polayi-Beziehung keine physikalische Gesetzmäßigkeit ist, sondern ein Zusammenhang, der bei bestimmten Klassen von Reaktionen und Molekülen empirisch beobachtet worden ist. Bei den Alkoxy-Zerfällen ist schon früh bemerkt worden, daß die postulierte Linearität von Reaktionsenthalpie und Aktivierungsenergie nicht in dieser einfachen Form erfüllt wird. Dennoch wurden die bekannten Extrapolationsverfahren auf dieser Basis abgeleitet. Nachträgliche Modifikationen sollten dann die Nichtlinearität von ΔH_{R} und E_{A} kompensieren.

6.2 Bekannte Extrapolationsmethoden

Der erste Ansatz dieser Art stammt von Balwin *et al.* [52] (1977) und beruhte auf einer linearen Korrelation der Form (Energien in kcal/mol):

$$E = 12.8 + 0.71\ \Delta H_R \qquad |\Delta H_R \geq 0 \tag{6.1}$$

Batt *et al.* [51] stellten fest, daß die Stabilität der Alkoxy-Radikale gegenüber dem

Zerfall von der Struktur des entstehenden Alkylfragmentes abhängt. Die Umsetzung zu einer erweiterten Struktur-Aktivitäts-Relation stammt von Choo und Benson [53] (1981). Sie erstellten für jedes Alkylfragment eine separate Evans-Polanyi-Beziehung, wobei es sich ergab, daß die betrachteten Zerfälle im wesentlichen identische Proportionalitäten von E_A zu ΔH_R aufwiesen (Energien in kcal/mol):

$$E = a + 0.58\ \Delta H_R \tag{6.2}$$

a ist eine Konstante, deren Wert allein vom entstehenden Alkylfragment abhängt. Die Konstante a konnte selbst wieder über eine lineare Beziehung mit der Ionisierungsenergie des entsprechenden Alkylradikals verknüpft werden.

Dieser Ansatz wurde 1997 von Atkinson [54] erneut ausgewertet und auf β-Hydroxy-Alkoxy-Radikale erweitert. Der aktuelle Ausdruck lautet (Energien in kcal/mol):

$$E = a' + 0.36\ \Delta H_R \tag{6.3}$$

Für a' gilt bis auf leicht veränderte numerische Werte das oben Gesagte. Es fällt auf, daß die lineare Abhängigkeit von ΔH_R sich empfindlich geändert hat, obwohl Atkinson auf die gleichen Geschwindigkeitskonstanten der Ethoxy- und Propoxy-Zerfälle wie Choo und Benson zurückgreift. Die Änderungen basieren auf der Inkorporation aktuellerer Werte für den 2-Butoxy und 2-Pentoxy Zerfall, sowie zweier nichtlinearer Alkoxy-Radikale. Desweiteren gab es Änderungen in den empfohlenen Bildungsenthalpien einzelner Alkoxy-Radikale.

Aus mathematischer Sicht ist die starke Variation des Proportionalitätsfaktors bei leichten Änderungen in den zugrundeliegenden Referenzdaten ein Zeichen von Instabilität in der Extrapolationsfunktion. An dieser Stelle kommt die Frage auf, ob diese Beziehungen mehr sind als ein mathematisches Konstrukt, das die Daten mehr oder weniger gut reproduziert, die zu seiner Herleitung benutzt wurden, oder ob damit wirklich Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten für unbekannte Reaktionen abschätzbar sind.

Probleme bei ihrer Anwendung offenbarten sich folgerichtig, als der 1-Propoxy-Zerfall um einen Faktor 7x schneller extrapoliert wurde als der 2-Propoxy-Zerfall, was aus den schon diskutierten Gründen unrealistisch erscheint (Abschnitt 5.2). Ein zweiter Blick auf die Entwicklung der Proportionalitätsfaktoren zeigt, daß die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von ΔH_R sich beständig verringert hat, wie man es den kleiner werdenden Faktoren von anfangs 0.71 auf 0.58 bis zum aktuellen Wert von 0.36 entnehmen kann.

Ein einfaches Gedankenexperiment verdeutlicht, daß die Abhängigkeit von der Reaktionsenthalpie nicht benötigt wird:

Man vernachlässige zunächst die Zerfälle primärer Alkoxy-Radikale und stellt fest, daß die Reaktionenthalpien aller Zerfälle, die zur Herleitung der Struktur-Aktivitäts-Relation berücksichtigt wurden, in den Bereich von +4.5 bis +7.5 kcal/mol fallen. Das Intervall kann als ein mittlerer Wert zuzüglich eines variationellen Terms dargestellt werden, explizit über (6.0 ± 1.5) kcal/mol. Das Einsetzen des variationellen Terms in die aktuelle Extrapolationsformel (Gl. 6.3) führt zu einer Variation in E_{A} von $\pm 0.36 \times 1.5 = \pm 0.5$ kcal/mol, basierend auf der maximalen Streuung von ΔH_R. Diese Abweichung in E_{A} ist deutlich geringer als die zu erwartende Genauigkeit der Extrapolationsmethode, die selbst ihre eigenen Referenzwerte nicht besser als auf ± 1 kcal/mol reproduziert [54].

Konsequenterweise läßt sich der ΔH_R abhängige Ausdruck in Gl. (6.3) durch eine Konstante ersetzen, gegeben durch 0.36×6.0 kcal/mol. Damit besteht keine Abhängigkeit mehr zu den ohnehin nur unsicher bekannten Reaktionsenthalpien. Tatsächlich ist es mit der vorgeschlagenen Ersetzung möglich, alle Eingabedaten, die zur Herleitung der Struktur-Aktivitäts-Relation benutzt wurden, mit identischen Fehlergrenzen vorherzusagen. Zur Extrapolation von Aktivierungsenergien bleibt allein die strukturelle Abhängigkeit von den Zerfallsfragmenten übrig, die durch die Alkyl-spezifischen Konstanten a bzw. a' ausgedrückt werden.

Kommt man auf die primären Alkoxy-Radikale zurück, findet man, daß ihre Zerfälle mit etwas größeren Reaktionsenthalpien verbunden sind und damit vom oben vorgeschlagenen „konstanten“ Ansatz abweichen. Der einzige Zerfall eines primären Alkoxy-Radikals, der in die Ableitung der SAR eingeflossen ist, ist der des Ethoxy-Radikals ($\Delta H_R \approx 13$ kcal/mol). Gerade in diesem Fall sei daran erinnert, daß die besagte Geschwindigkeitskonstante nur abgeschätzt [51, 72] und deutlich zu klein ist, wenn man sie mit theoretischen Rechnungen auf hohem Niveau vergleicht.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Struktur-Aktivitäts-Relation von Atkinson in ihrer praktischen Anwendung nur noch von der Struktur des Alkyl-Fragmentes abhängt. Die Abhängigkeit von ΔH_R dient effektiv dazu, eine vorgegebene Geschwindigkeitskonstante für den Ethoxy-Zerfall zu reproduzieren.

6.3 Eine mikroskopische Struktur-Aktivitäts-Relation

Es bleiben Zweifel, ob die vorhandenen Extrapolationsverfahren unbekannte Geschwindigkeitskonstanten für bisher nicht gemessene Alkoxy-Zerfälle vorhersagen können. Besondere Probleme bereiten die Zerfälle der primären Alkoxy-Radikale, was exemplarisch beim Ethoxy, aber auch beim Vergleich des 1-Propoxy- und 2-Propoxy-Radikals gezeigt wurde. Eine mögliche Verbesserung könnte aus gesonderten Struktur-Reaktivitäts-Relationen für primäre und für sekundäre Alkoxy-Radikale bestehen. Dieser Weg wird hier nicht eingeschlagen, da für eine solche Beziehung keine ausreichenden Daten über die Zerfälle der primären Alkoxy-Radikale vorhanden sind. Zudem gestattet ein semi-empirischer Ansatz keinen wirklichen physikalischen Einblick in die Reaktivität der Alkoxy-Radikale.

Trotzdem sollte der sinnvolle Ansatz beibehalten werden, daß zusätzliche Molekülgruppen, die dem Alkoxy-Radikal in ausreichender Entfernung vom reaktiven Zentrum hinzugefügt werden, die Reaktion nicht wesentlich beeinflussen. Es bleibt zu bestimmen, wie sich eine „ausreichende Entfernung" definiert. Die notwendigen Informationen müssen idealerweise aus Daten auf molekularer Ebene gewonnen werden, was durch quantenchemische Rechnungen realisiert werden kann.

Da den Barrierenhöhen eine herausragende Bedeutung für die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion zukommt, wurden die G2(PMP2,SVP)-Werte auf verschiedene strukturelle Abhängigkeiten untersucht. Die Abb. 6.1 zeigt das Ergebnis dieser Bemühungen, wobei die kritischen Barrieren E_0 gegen die Differenzen der Kettenlängen der entstehenden Zerfallsprodukte aufgetragen sind. In diesem Diagramm entspricht jeder Zerfallskanal einem einzelnen Punkt, dessen Abszisse durch die Differenz Δ aus der Kettenlänge des entstehenden Aldehyds und die des gleichzeitig entstehenden Alkyl-Radikals gegeben ist.

Als wesentliches Ergebnis ist zu erkennen, daß alle Zerfälle essentiell durch drei verschiedene Barrierenhöhen beschrieben werden, wie es durch die drei horizontalen Linien angedeutet wird. Um das Resultat in Relation zu den strukturellen Eigenschaften der entsprechenden Alkoxy-Radikal-Zerfälle zu setzen, müssen Gemeinsamkeiten zwischen den Punkten auf den jeweiligen Linien ausgemacht werden. Es ergibt sich, daß die höchste Energiebarriere von 17.33 kcal/mol überwunden werden muß, falls beide Zerfallsfragmente nur ein C-Atom enthalten. Dies ist nur beim Ethoxy-Zerfall gegeben, bei dem Formaldehyd und Methyl entstehen ($\Delta = 1 - 1 = 0$). Die nächstkleinere Barriere beschreibt Zerfälle, in denen ein Fragment ein C-Atom enthält und das andere mehr als eins. Dies tritt z.B. beim Zerfall der Propoxy-Radikale auf, die entweder Formaldehyd und Ethyl ($\Delta = 1 - 2 = -1$) oder Acetaldehyd und ein Methyl-Radikal ($\Delta = 2 - 1 = 1$) liefern. Man erhält die kleinste Barriere, wenn beide Fragmente eine Kettenlänge von zwei oder größer aufweisen, was unter anderem beim 2-Butoxy-Zerfall in Acetaldehyd und Ethyl ($\Delta = 2 - 2 = 0$) gegeben ist oder auch beim 3-Pentoxy-Zerfall in Propanal und Ethyl ($\Delta = 3 - 2 = 1$).

Die äquidistante Lage der drei Barrierenhöhen bestärkt zudem die Vermutung, daß ein systematischer Trend wiedergegeben wird. Dieser Trend sagt voraus, daß Fragmente mit einer Kettenlänge von zwei oder mehr C-Atomen um ungefähr 2.7 kcal/mol energetisch bevorzugt sind gegenüber Fragmenten mit nur einem C-Atom.

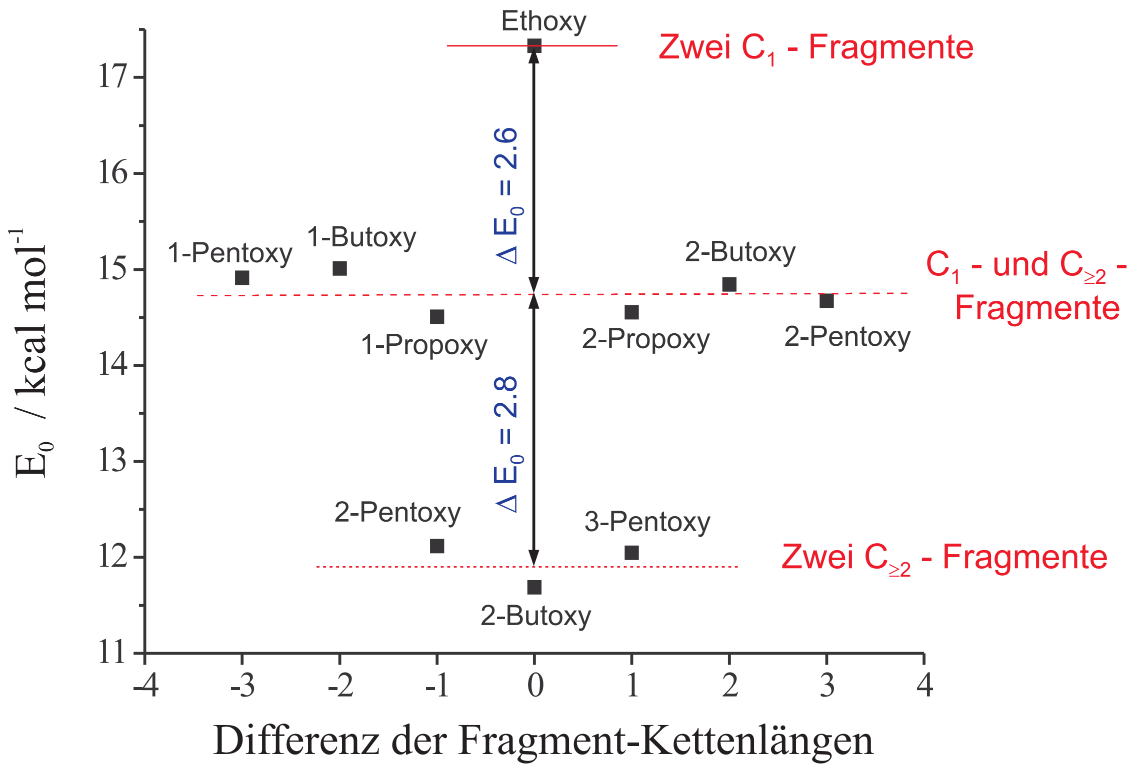


Abbildung 6.1: Korrelation der Struktur der Zerfallsfragmente mit der kritischen Barrierenhöhe für alle Zerfälle linearer (C_2-C_5)-Alkoxy-Radikale. Als struktureller Parameter dient die Differenz Δ der Kettenlängen des entstehenden Aldehyds und Alkyl-Radikals. Die Barrierenhöhen E_0 beruhen auf der modifizierten G2(PMP2,SVP)-Theorie.

Ein weiterer Aspekt ist die Feststellung, daß es bei den C_1-Fragmenten unerheblich ist, ob es sich um ein Methyl-Radikal oder Formaldehyd handelt. Betrachtet man dagegen die größeren Fragmente, finden sich keine signifikanten Unterschiede zwischen Fragmenten mit zwei oder mehr als zwei C-Atomen, was z.B. beim Vergleich des 2-Butoxy- und 3-Pentoxy-Zerfalls sichtbar wird.

Es ergibt sich das einfache physikalische Bild, daß das reaktive Zentrum C-O nur durch die nächsten zwei Positionen in der C-Kette des Alkoxy-Radikals beeinflußt wird.

Dies begründet eine Extrapolation auf molekularem Niveau, bei der durch Berücksichtigung des Typs beider Zerfallsfragmente drei diskrete Barrierenhöhen von 17.33, 14.75 und 11.95 kcal/mol ausreichen, um die Zerfallskanäle jedes beliebigen linearen Alkoxy-Radikals energetisch zu charakterisieren. Zusätzlich ist diese Extrapolation erstmals mit einer greifbaren physikalischen Interpretation verbunden.

Im Vergleich mit der semi-empirischen Struktur-Aktivitäts-Relation von Atkinson wird offensichtlich, warum dort große Probleme bei der Beschreibung von primären Alkoxy-Radikalen auftauchen. Die Relation berücksichtigt allein das beim Zerfall entstehende Alkyl-Fragment und sagt günstigere Aktivierungsenergien bei größer werdenden Fragmenten voraus. Das beschreibt die Reaktivität nur unvollständig, denn auch die Struktur des zweiten Fragmentes, des Aldehyds, hat einen gleichberechtigten Einfluß auf die Energetik der Reaktion. Da bei jedem Zerfall eines primären Alkoxy-Radikals immer das C_1-Fragment Formaldehyd entsteht, sinkt die kritische Barriere nie auf den oben ermittelteten günstigsten Wert. Die Zerfälle sind dementsprechend langsam, wie es auch experimentell beobachtet wird. Das Schema von Atkinson bewirkt, daß für die Zerfälle primärer Alkoxy-Radikale schnellere Geschwindigkeitskonstanten extrapoliert werden, da mit der Größe des Alkoxy-Radikals auch die Größe des Alkyl-Fragments anwächst. Die Schwierigkeiten setzen sich gleichfalls für die Zerfälle aller anderen Alkoxy-Radikale fort, da die Extrapolation einerseits nicht beide Fragmente berücksichtigt und andererseits die Unstimmigkeiten bei den Zerfällen der primären Alkoxy-Radikale in die vereinheitlichte Extrapolationsformel einbringt.

6.4 Die Isomerisierungen

Bis zu diesem Punkt sind nur die Zerfallsreaktionen angesprochen worden, aber aufgrund der Bedeutung der Alkoxy-Radikalisomerisierungen besteht auch hier der Wunsch nach einem zuverlässigen Extrapolationsverfahren. Der einzige Ansatz in dieser Richtung ist noch jung und basiert ebenfalls auf der Arbeit von Atkinson [54].

Sein Ansatz formuliert jeweils eine Grundgeschwindigkeitskonstante für die drei Fälle einer H-Atom-Abstraktion von einer CH_3-Gruppe (k_{prim}), CH_2-Gruppe (k_{sek}) oder CH-Gruppe (k_{tert}). Die endgültige Geschwindigkeitskonstante ergibt sich durch Multiplikation mit spezifischen Faktoren, welche die Substituenten der Gruppe berücksichtigen, von der das H-Atom abstrahiert wird. Im Fall der Isomerisierungen linearer Alkoxy-Radikale lauten die entsprechenden Beziehungen [54]:

$$\text{Abstr. von } CH_3\text{-X Gruppe:} \qquad k_{\mathrm{iso}} = k_{\mathrm{prim}}\, F_{\mathrm{iso}}(\mathrm{X}) \tag{6.4}$$

$$\text{Abstr. von X-}CH_2\text{-Y Gruppe:} \qquad k_{\mathrm{iso}} = k_{\mathrm{sek}}\, F_{\mathrm{iso}}(\mathrm{X})\, F_{\mathrm{iso}}(\mathrm{Y}) \tag{6.5}$$

mit $k_{\mathrm{prim}} = 1.6 \times 10^5\ \mathrm{s}^{-1}$ und $k_{\mathrm{sek}} = 1.6 \times 10^6\ \mathrm{s}^{-1}$. Der Substituentenfaktor ist für CH_3-Gruppen per Definition auf eins gesetzt worden. Für andere CH_x-Gruppen (x=0,1,2) ergibt sich $F(\text{-}CH_x) = 1.27$, für OH ein Wert von $F(\text{-OH}) = 4.3$.

Der grundsätzliche Ansatz, daß Isomerisierungen von einer CH_2-Gruppe um einen Faktor von 10 schneller verlaufen als von einer CH_3-Gruppe, wird durch die *ab initio* Ergebnisse bestätigt. Für den erstgenannten Fall (1-Pentoxy) wurde die niedrigste Barriere aller betrachteten Reaktionen berechnet. Die theoretische Geschwindigkeitskonstante für die 1-Pentoxy-Isomerisierung von $k_{300\mathrm{K}}(1\mathrm{bar}) = 2.0 \times 10^6\ \mathrm{s}^{-1}$ stimmt zudem gut mit den experimentellen Beobachtungen zur 2-Hexoxy-Isomerisierung überein. Die 2-Hexoxy-Isomerisierung muß hier zitiert werden, da sie ebenfalls eine H-Atom-Abstraktion von einer CH_2-Gruppe darstellt und keine Daten zur 1-Pentoxy-Isomerisierung verfügbar sind. Desweiteren ist der theoretische Wert identisch mit dem nach Atkinson extrapolierten Wert.

Obwohl die kinetischen Ergebnisse aus den kombinierten theoretischen Rechnungen (*ab initio*/RRKM/Master-Gleichung) nicht zu sehr von den extrapolierten Werten abweichen, stellen sich bei genauerer Analyse der 1-Butoxy- und 2-Pentoxy-Isomerisierungen neue Fragen. Betrachtet man zunächst die extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten beider Isomerisierungen, gelangt man zu identischen Werten von $2.0 \times 10^5\ \mathrm{s}^{-1}$, da beide ein H-Atom von einer CH_3-Gruppe abstrahieren und zudem den gleichen Substituentenfaktor $F(\text{-}CH_2\text{-})$ aufweisen. Auf der anderen Seite ist aus den *ab initio* Rechnungen bekannt, daß sich die Barrierenhöhen beider Isomerisierungen signifikant unterscheiden, was auf Geschwindigkeitskonstanten von 1.1×10^5 s^{-1} (1-Butoxy) und 5.0×10^5 s^{-1} (2-Pentoxy) führte. Ein Unterschied der gleichfalls, wenn auch weniger ausgeprägt, im Experiment gesehen wird.

Die Unfähigkeit des Atkinson'schen Ansatzes, diesen Unterschied zu reproduzieren, deutet auf eine prinzipielle Schwäche des Extrapolationsverfahrens hin. Es verdeutlicht die Gefahr, die mit semi-empirischen Verfahren verbunden sind und keinen wirklichen Einblick in molekulare Mechanismen gestatten. In diesem Fall liegt ein potentielles Problem darin, daß nur Substituenten der Gruppe berücksichtigt werden, von der das H-Atom abstrahiert wird. In Analogie zu den obigen Ergebnissen betreffs der Alkoxy-Zerfälle, hat die lokale Umgebung, namentlich die Substituenten, der reaktiven C-O-Gruppe einen bestimmenden Einfluß auf die Reaktion. In diesem Sinne ist erklärbar, warum die 1-Butoxy Isomerisierung langsamer ist als die 2-Pentoxy Isomerisierung. In einem Atkinson Schema wären die Substituenten im ersten Fall CH_2 und H, im zweiten CH_2 und CH_3.

Die drei berechneten theoretischen Barrierenhöhen und Geschwindigkeitskonstanten bezüglich der Isomerisierungen reichen nicht aus, um ein alternatives Extrapolationsverfahren vorzuschlagen. Es ist außerdem zu erwarten, daß mit den hier berechneten Butoxy- und Pentoxy-Isomerisierungen noch nicht der Bereich der „Sättigung“ erreicht ist. Bei den Hexoxy Isomerisierungen werden die Barrieren eventuell noch absinken, was gleichermaßen zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten führte. Leider ermöglichten die vorhandenen Ressourcen diese Rechnungen nicht. Dennoch lassen sich die gleichen Trends verfolgen, die auch bei den Zerfällen eine wichtige Rolle spielen.

6.5 Praktische Anwendung, Zusammenfassung und Ausblick

Die Möglichkeit, die Barrierenhöhe E_0 für die Zerfälle beliebiger linearer Alkoxy-Radikale vorherzusagen, ersetzt den kritischsten und deshalb auch rechenintensivsten Schritt zur Berechnung der zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten. Es ist dann nur noch notwendig, die Strukturen und Schwingungsfrequenzen der Reaktanden und Übergangszustände zu ermitteln. Wenn diese nicht mit der vorgeschlagenen MP2-Methode berechnet werden sollen, kann man sie durch B3LYP/6-31G(d) oder notfalls UHF/6-31G(d) berechnete ersetzen. Auf diese Weise ist es möglich, bei den gleichen Reaktionen Rechenzeit einzusparen oder alternativ auch deutlich größere Alkoxy-

Radikale zu untersuchen. Die mit dem Wechsel der theoretischen Methode verbundenen Einbußen in der Genauigkeit sind eher gering, da die RRKM-Rechnungen unempfindlicher gegenüber den geometrischen Parametern der beteiligten Moleküle sind, als die *ab initio* Methoden, die zur Herleitung energetischer Größen wie den Barrierenhöhen oder auch Nullpunktsenergien benutzt werden.

Den Ausführungen in den vorangegangenen Abschnitten ist zu entnehmen, wie die *ab initio* Daten optimal in kinetische Rechnungen einzubringen sind. Für die Isomerisierungen ist noch keine äquivalente Struktur-Aktivitäts-Relation auf molekularer Ebene abgeleitet worden, allerdings können die drei berechneten Barrierenhöhen solange als Referenzwerte für die Isomerisierungen größerer Alkoxy-Radikale hinzugezogen werden.

Obwohl das vorgestellte Extrapolationsverfahren nicht direkt Geschwindigkeitskonstanten liefert, ist das nicht unbedingt ein Nachteil. Die benötigten RRKM-Rechnungen lassen sich gut implementieren und haben den Vorteil, daß sie bei beliebigen Drücken und Temperaturen ausgeführt werden können. Das ist eine weitere Eigenschaft, die kein momentan verfügbares Extrapolationsverfahren leistet. Es gibt auch keine zufriedenstellende Möglichkeit, ihre Beschränkung auf atmosphärischen Druck und eine Temperatur von 298 K aufzuheben, außer durch einen kompletten Satz kinetischer Daten bei den gewünschten Bedingungen. Ein momentan unrealistisches Unterfangen, welches, wenn es möglich wäre, Extrapolationsmethoden weitgehend überflüssig machte. Dementgegen lassen sich bei der theoretischen Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten sehr wohl veränderte Bedingungen, wie auch andere Badgase und Stoßpartner, über eine Master-Gleichung realisieren. Das macht die Extrapolation auf molekularen Ebene sehr viel genereller und vielfältiger anwendbar.

7 Der Zerfall des CF_3CFHO Radikals

Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) sind schon seit geraumer Zeit als Ozon zerstörende Substanzen identifiziert worden. Ihre lange troposhärische Lebensdauer führt dazu, daß sie nicht in der Troposphäre abgebaut werden, sondern bis in die Stratosphäre gelangen. Dort werden sie photolysiert, und das freigesetzte Chlor baut über katalytische Zyklen stratosphärisches Ozon ab. Damit verbunden werden umweltschädigende Einflüsse wie der Treibhauseffekt, das Waldsterben und das Ozonloch diskutiert.

Die Suche nach Ersatzstoffen führt unter anderem auf teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (H-FKW), da Fluor im Gegensatz zum Chlor nicht zum stratosphärischen Ozonabbau beiträgt. Außerdem ist ein Abbau dieser Ersatzstoffe auch in der Troposphäre möglich, was ihren Beitrag zum Treibhauseffekt verringert.

Einer dieser Ersatzstoffe ist das 1,1,1,2-Tetrafluorethan (CF_3CFH_2, H-FKW 134a). Sein Abbau verläuft äquivalent zu dem Abbau von Alkanen und wird in der Troposphäre über den Angriff von OH-Radikalen initiiert. In der Reaktionssequenz entsteht als wichtiges Zwischenprodukt das Oxy-Radikal CF_3CFHO, völlig analog zum Ethanabbau und der Bildung des Ethoxy-Radikals. Seine möglichen Reaktionswege bestimmen den weiteren Verlauf der Abbauprozesse. Aufgrund der Kettenlänge von zwei ist der Zerfall die einzig relevante unimolekulare Reaktion, die mit der bimolekularen Reaktion mit O_2 konkurriert [73–75]:

$$\begin{aligned} \mathrm{CF_3CFHO} &\xrightarrow{+\mathrm{O_2}} \mathrm{CF_3COF + HO_2} \\ &\xrightarrow{+\mathrm{M}} \mathrm{CF_3 + CFHO} \end{aligned}$$

Von theoretischer Seite ist dieses Radikal von besonderem Interesse, weil in Laborexperimenten festgestellt wurde, daß das relative Verhältnis beider Geschwindigkeitskonstanten von der Bildungsreaktion des Oxy-Radikals abhängig ist [74,75]. Konkret wurde gemessen, daß die Zerfallsreaktion an Bedeutung gewinnt, falls das CF_3CFHO

Radikal aus der Reaktion des Peroxy-Radikals mit NO gebildet wird:

$$CF_3CFHO_2 + NO \longrightarrow CF_3CFHO + NO_2 \qquad | \ \Delta H_R \approx -17 \text{ kcal/mol}$$

anstatt aus der Disproportionierungsreaktion:

$$CF_3CFHO_2 + CF_3CFHO_2 \longrightarrow 2\ CF_3CFHO + O_2 \qquad | \ \Delta H_R \approx -6 \text{ kcal/mol}$$

Dies ist erklärbar, wenn man annimmt, daß ein Teil der Exothermizität als interne Anregungsenergie im CF_3CFHO Radikal verbleibt und den Zerfall beschleunigt. Insbesondere kann bei einer entsprechend hohen internen Energie die energiespezifische Geschwindigkeitskonstante so groß werden, daß ein Teil der Radikale spontan zerfällt, bevor er durch Stöße thermalisiert wird oder mit O_2 reagieren kann [75].

Zunächst wird der Zerfall des nicht schwingungsangeregten Radikals untersucht. Anschließend wird ein physikalisches Modell entwickelt, das den Zerfall des schwingungsangeregten Radikals näherungsweise beschreibt und einen quantitativen Vergleich beider Reaktionen ermöglicht.

7.1 Der thermische Zerfall

$$CF_3CFHO \xrightarrow{+M} CF_3 + CFHO \qquad | \ \Delta H_R = -1.4 \text{ kcal/mol}$$

Der thermische Zerfall von CF_3CFHO kann mit den gleichen Methoden beschrieben werden, die im Verlauf dieser Arbeit erfolgreich für die nicht halogenierten Alkoxy-Radikale genutzt wurden.

7.1.1 Quantenchemische Charakterisierung

Als Kompromiß zwischen Rechengenauigkeit und Rechenaufwand wurde abweichend davon auf Dichte-Funktional-Methoden zurückgegriffen, da es im wesentlichen darum geht, die Unterschiede zwischen dem thermischen und dem schwingungsangeregten Zerfall zu ermitteln und erst in zweiter Linie um absolute Geschwindigkeitskonstanten. Die quantenchemische Charakterisierung des CF_3CFHO Radikals, als auch des zugehörigen Zerfallsübergangszustands und der Produkte CF_3 und CFHO erfolgte mit dem B3LYP-Funktional. Geometrieoptimierungen und Schwingungsfrequenzen sind mit dem cc-pVDZ Basissatz berechnet worden, die molekularen Energien mit dem größeren aug-cc-pVTZ Basissatz.

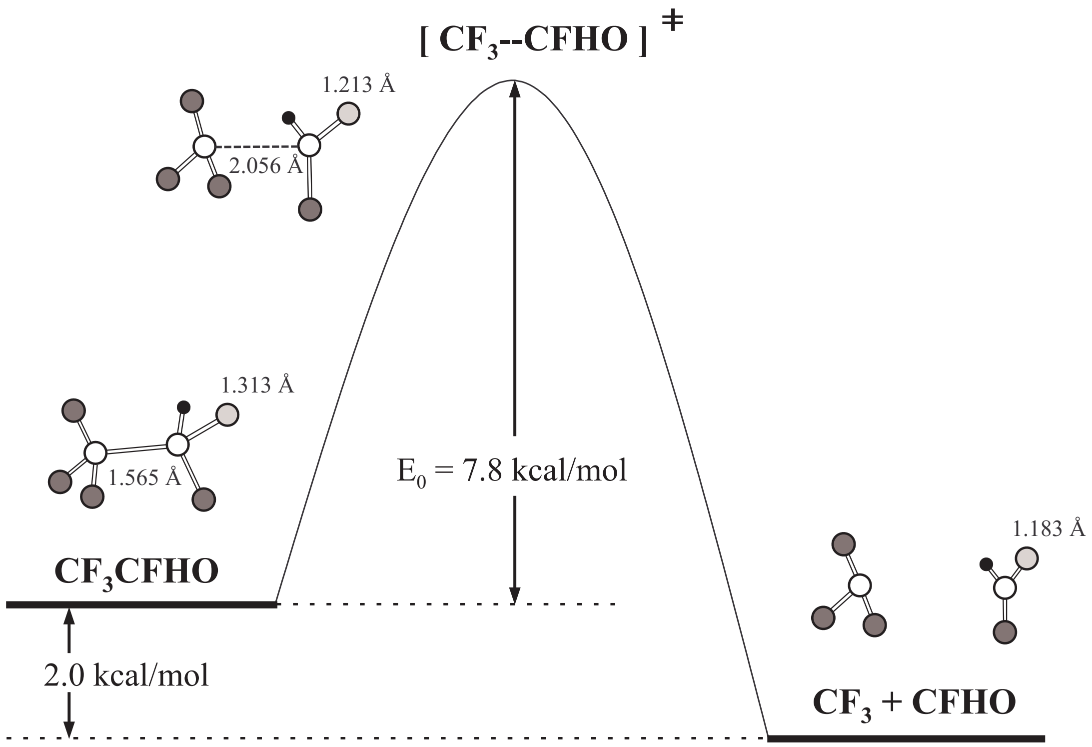


Abbildung 7.1: Verlauf der potentiellen Energie entlang der Reaktionskoordinate der Reaktion $CF_3CFHO \longrightarrow CF_3 + CFHO$. Alle Strukturen und Frequenzen wurden mit der B3LYP/cc-pVDZ Methode berechnet. Die relativen Energien enthalten Nullpunktskorrekturen und stammen aus B3LYP/aug-cc-pVTZ Single-Point Rechnungen.

Die berechneten Strukturen sind prinzipiell vergleichbar mit denen, die beim Ethoxy-Zerfall gefunden wurden. Insbesondere ist auch in diesem Fall der Übergangszustand von kompakter Natur, und die dissoziierende C-C Bindung ist lediglich von 1.565 auf 2.056 Å angewachsen. In Verbindung mit einer ausgeprägten Energiebarriere von $E_0 = 7.8$ kcal/mol kann die RRKM Theorie eine angemesse Beschreibung der unimolekularen Kinetik leisten. Anders als bei dem Zerfall der Alkoxy-Radikale verläuft der CF_3CFHO Zerfall fast thermoneutral. Die hier berechnete Exothermizität von $\Delta H_R = -1.4$ kcal/mol ist in guter Übereinstimmung mit experimentell gemessenen [76] und berechneten [77, 78] Bildungsenthalpien der einzelnen Spezies. Vergleichbare *ab initio* Rechnungen, zum Teil auf höheren Niveaus, sagen allerdings eine größere Energiebarriere von 8.9 [79] bzw. 10.7 kcal/mol [75] voraus, was sich mit den in Kapitel 3 gemachten Erfahrungen deckt, daß das B3LYP-Funktional die Barrierenhöhen der Alkoxy-Zerfälle unterschätzt. Die Molekülstrukturen, sowie das resultierende Potentialdiagramm sind in Abb. 7.1 gezeigt.

7.1.2 Kinetische Rechnungen

Aus den RRKM Rechnungen und der Lösung der Master-Gleichung ergeben sich folgende Hoch- und Niederdruckgrenzwerte bei einer Temperatur von 300 K:

$$k_\infty(300\text{K}) \;=\; 4.70 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

Arrhenius-Ausdrücke für $200 \leq T \leq 500$ K :

$$k_\infty(T) \;= 1.42 \times 10^{14} \;\exp(-4308\,\text{K}/T) \text{ s}^{-1}$$
$$k_0(T) \;= 7.12 \times 10^{-7} \;(T/300 \text{ K})^{-4.67} \;\exp(-4403\,\text{K}/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Unter atmosphärischen Bedingungen beträgt die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls noch $k_{300\text{K}}(1 \text{ bar}) = 2.57 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ und ist sehr viel schneller als der vergleichbare Ethoxy-Zerfall. Die vollständigen Ergebnisse zur Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante sind in den Fall-off Kurven der Abb. 7.2 dargestellt, in diesem Fall exemplarisch für einen größeren Temperaturbereich von 200 bis 500 K. Auffällig ist der bekannte Effekt, daß sich der Hochdruckgrenzbereich mit steigender Temperatur zu höheren Drücken verschiebt.

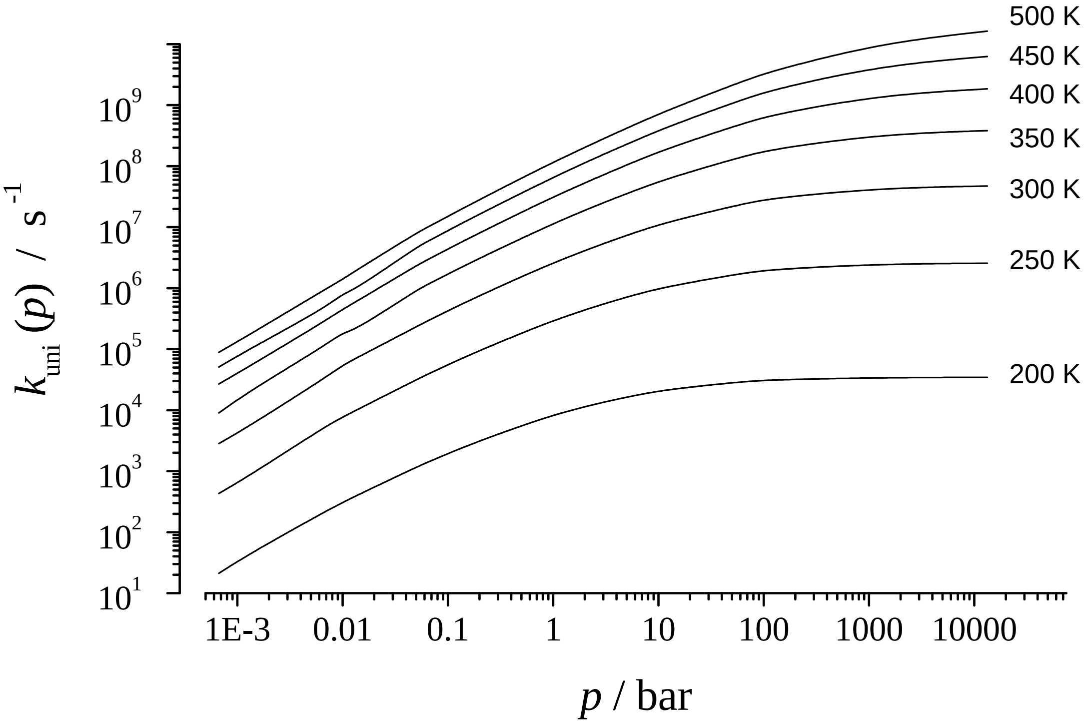


Abbildung 7.2: Fall-Off Kurven der Reaktion $CF_3CFHO \xrightarrow{+M} CF_3 + CFHO$ für verschiedene Temperaturen. (Stoßpartner: N_2).

Direkte experimentelle Ergebnisse sind nicht verfügbar, aber für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit O_2 und des Zerfalls hat sich in mehreren Messungen der folgende Wert etabliert [73–75]:

$$k_{O_2}/k_{\mathrm{Zer}} = 2.1 \times 10^{-25} \exp(3625\,\mathrm{K}/T)\ \mathrm{cm}^3$$

Schneider *et al.* folgerten aus dem gemessenen Verhältnis der A-Faktoren, welches sie für um einen Faktor von 500 zu klein halten, daß die Reaktion mit O_2 über einen komplizierteren Reaktionsmechanismus ablaufen muß [75]. Ihre Argumente waren, daß der A-Faktor für die Reaktion mit O_2 bekannt ist und in der Größenordnung von $2 \times 10^{-14}\ \mathrm{cm}^3\ \mathrm{s}^{-1}$ liegt. In Analogie mit den Alkoxy-Zerfällen wurde der entsprechende A-Faktor des Zerfalls mit $5 \times 10^{13}\ \mathrm{s}^{-1}$ abgeschätzt, was ein Verhältnis der A-Faktoren von 4×10^{-28} statt der gemessenen 2.1×10^{-25} liefert.

Ein genauer Blick auf die Fall-off Kurven kann die scheinbare Diskrepanz aufklären. Wie auch bei fast allen anderen Experimenten zu den Alkoxy-Radikalen beziehen sich Arrhenius-Ausdrücke immer auf die aktuellen Meßbedingungen. Zumeist sind das eine Temperatur von $T \approx 298$ K und ein Druck von $p = 1$ bar. Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird dabei vielfach nicht kommentiert, oder man beschränkt sich auf die Aussage, man sei nahe am Hochdruckgrenzbereich. Diese Nachlässigkeit ist eine potentielle Quelle für Mißinterpretationen kinetischer Daten. Der von Schneider *et al.* angenommene A-Faktor für die Zerfallsreaktion ist zwar durchaus angemessen für den Hochdruckgrenzbereich, aber im Vergleich zu den korrespondierenden Alkoxy-Radikalen befindet sich der CF_3CFHO Zerfall bei einem Druck von 1 bar wesentlich „weniger nahe am Hochdruckgrenzbereich“.

Schon mehrfach wurde darauf hingewiesen, daß die analytischen Zusammenhänge zwischen Temperatur- und Druckabhängigkeit von Fall-off Kurven nicht exakt bekannt und sehr komplex sind, auch wenn häufig benutzte Näherungsformeln und Stoßeffizienzen manchmal etwas anderes suggerieren. Eine analytische Lösung der Master-Gleichung ist nur im Modell der starken Stöße möglich, welches sich allerdings bis auf spezielle Ausnahmen als falsch erwiesen hat. Insofern können diese Abhängigkeiten nur numerisch bestimmt werden. Eine Auswertung der errechneten Daten (Abb. 7.2) liefert bei einem Druck von 1 bar den Arrhenius-Ausdruck:

$$k_{1\mathrm{bar}} = 1.1 \times 10^{11} \exp(-3209\,\mathrm{K}/T)\ \mathrm{s}^{-1}$$

Der korrekte A-Faktor der Zerfallsreaktion ist mit $1.1 \times 10^{11}\ \mathrm{s}^{-1}$ bei 1 bar um den Faktor 500 kleiner als der von Schneider *et al.* angenommene Wert. Dies ist exakt der Faktor, um den das gemessene Verhältnis der A-Faktoren zu klein schien. Ihr Problem klärt sich durch die Tatsache, daß der CF_3CFHO Zerfall bei einem Druck von 1 bar tief im Fall-off Bereich ist und für sich auf einen Arrhenius-Ausdruck führt, dessen A-Faktor deutlich kleiner als im Hochdruckgrenzbereich ist.

Diese Ausführungen verdeutlichen noch einmal die Schwierigkeiten die bisweilen mit der experimentellen Charakterisierung der unimolekularen Alkoxy-Radikalreaktionen verbunden sind. Insbesondere der Usus, aus relativen Messungen Differenzen der Aktivierungsenergien zu bestimmen, kann schnell zu falschen Geschwindigkeitskonstanten führen. Nimmt man nämlich für die Referenzreaktion absolute Aktivierungsenergien an, die nicht unter exakt identischen Bedingungen gemessen wurden, resultieren zwangsläufig falsche Ergebnisse, wenn eine der beiden Reaktionen nicht im Hochdruckgrenzbereich ist oder beide Reaktionen unterschiedliche Druckabhängigkeiten aufweisen. Das ist aber in der Regel der Fall, insbesondere wenn konkurrierende unimolekulare Reaktionskanäle verglichen werden. Schwierigkeiten dieser Art tragen dazu bei, daß sich nach jahrzehntelanger Forschung noch kein einheitliches Bild ergeben hat.

7.2 Zerfall des schwingungsangeregten Radikals und der Effekt der chemischen Aktivierung

Ein zweites Problem, welches mit dem CF_3CFHO Zerfall verknüpft wird, resultiert aus der Beobachtung, daß der Zerfall gegenüber der Reaktion mit O_2 an Bedeutung gewinnt, wenn das Radikal aus der Reaktion des Peroxy-Radikals mit NO hervorgeht, anstatt aus der Peroxy-Radikaldisproportionierung. Es wird dabei angenommen, daß das CF_3CFHO Radikal aufgrund der Exothermizität erstgenannter Bildungsreaktion mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit im schwingungsangeregten Zustand gebildet wird:

$$\mathrm{CF_3CFHO_2 + NO \longrightarrow CF_3CFHO}\,(v\!=\!\mathrm{n}) + \mathrm{NO_2} \qquad |\, \Delta H_\mathrm{R} \approx -17 \text{ kcal/mol}$$

Die theoretische Beschreibung muß berücksichtigen, daß ein derart entstandenes CF_3CFHO Radikal mehr Energie in aktiven Freiheitsgraden zur Verfügung hat. Die zusätzliche Energie kann genutzt werden, um neben der Reaktion mit O_2 die Energiebarriere des Zerfalls leichter zu überwinden. Damit verbunden wird das angeregte Radikal solange schneller als im thermischen Fall dissoziieren, bis es durch Stöße mit dem Badgas in den Schwingungsgrundzustand zurückgeführt wird.

$$CF_3CFHO\ (v\!=\!n) \longrightarrow CF_3 + CFHO$$
$$CF_3CFHO\ (v\!=\!n) \xrightarrow{+M} CF_3CFHO\ (v\!=\!0)$$

Der Theorie stellen sich zwei grundsätzliche Probleme. Erstens ist die energiespezifische Verteilung der angeregten Radikale nicht bekannt, zweitens ist eine explizite Zeitabhängigkeit vorhanden. Obwohl die zeitabhängige Master-Gleichung das Problem vollständig beschreiben kann, ist eine einfache numerische Umsetzung noch auf zeitunabhängige Lösungen beschränkt. Alternative stochastische Methoden werden momentan implementiert, um auch die zeitabhängige Master-Gleichung zugänglich zu machen. Daher wird an dieser Stelle ein anderer Ansatz entwickelt, der die vorhandenen statistischen Methoden um eine zusätzliche Dynamik erweitert.

7.2.1 Das Modell

$f(E)$ sei normiert, dann ist die makroskopische Geschwindigkeitskonstante $< k >$ in jedem Fall gegeben durch:

$$< k > = \int f^*(E)\ k(E)\ dE \tag{7.1}$$

Im nichtangeregten Fall ist die Verteilungsfunktion $f(E)$ im Hochdruckgrenzbereich durch eine Boltzmann-Verteilung gegeben. Weiterhin wurde in Abschnitt 4.3.2 gezeigt, wie sich, ausgehend vom Schwingungsgrundzustand, die korrekte Verteilungsfunktion bei jedem beliebigen Druck durch die Berücksichtigung der aktivierenden, desaktivierenden und reaktiven Prozesse in einer statistischen Master-Gleichung ermitteln läßt.

Für den schwingungsangeregten Fall werden folgende Annahmen getroffen:

1. Die initiale Anregungsenergie kann durch eine Boltzmann-Verteilung $f^*(E)$ beschrieben werden, die gegenüber der tatsächlichen Temperatur um einen Betrag ΔT zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Da die angeregten Zustände nach einer gewissen Zeit durch Stöße und Reaktion entvölkert sein müssen, soll gelten:

2. Die „verschobene" Boltzmann-Verteilung relaxiert innerhalb einer charakteristischen Zeit τ exponentiell in ein kanonisches Ensemble (thermisches Gleichgewicht).

Eine mathematische Formulierung nimmt die folgende Gestalt an, wobei ein weiterer Parameter c eingeführt wird, um das zeitliche Verhalten zu variieren:

$$\begin{aligned} f^*(E,t) &\equiv f^*(E,t,T,\Delta T,\tau,c) \\ &= \frac{\rho(E)\cdot exp(-E/R(T+\Delta T\cdot exp(-c\cdot \frac{t}{\tau})))}{\int \rho(E)\cdot exp(-E/R(T+\Delta T\cdot exp(-c\cdot \frac{t}{\tau})))\,\mathrm{d}E} \end{aligned} \tag{7.2}$$

$T, \Delta T, \tau$ und c parametrisieren die Verteilung und werden untenstehend ausführlich beschrieben und abgeschätzt. Der Nenner von Gl.(7.2) normiert die Verteilungsfunktion und stellt die Zustandssumme Q_{Akt} des angeregten Molekülensembles in den aktiven Freiheitsgraden und zur Zeit t dar.

Der Zerfall der schwingungsangeregten Radikale verläuft über die gleiche Potentialfläche wie der der thermalisierten Radikale, man startet nur mit einer höheren internen Energie. Die energiespezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ sind demnach schon aus den vorhergegangenen RRKM-Rechnungen bekannt. Mit der Verteilungsfunktion $f^*(E,t)$ läßt sich über Gl. (7.1) eine makroskopische Geschwindigkeitskonstante berechnen, die allerdings noch zeitabhängig ist. Eine zweite Integration über das charakteristische Zeitintervall $[0\,,\tau]$, in dem das thermischen Gleichgewicht erreicht würde, falls keine angeregten Moleküle nachgebildet würden, liefert eine mittlere effektive Geschwindigkeitskonstante:

$$< k > = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\int_{E_0}^{\infty} f^*(E,t)\; k(E)\; dE\; dt \tag{7.3}$$

Das zeitliche Verhalten von $f^*(E,t)$ für die angenommenen Modellparameter ist in der Abb. 7.3 dargestellt. Die Kurven zwischen 0.6 und 2.8 ns (in Schritten von 0.2 ns) sind ebenfalls gezeigt, wurden allerdings der Übersichtlichkeit halber nicht indiziert, da sie in diesem Maßstab bereits sehr eng zusammenliegen. Die Struktur der Verteilungsfunktion bei niedrigen Energien beruht auf der Quantisierung der

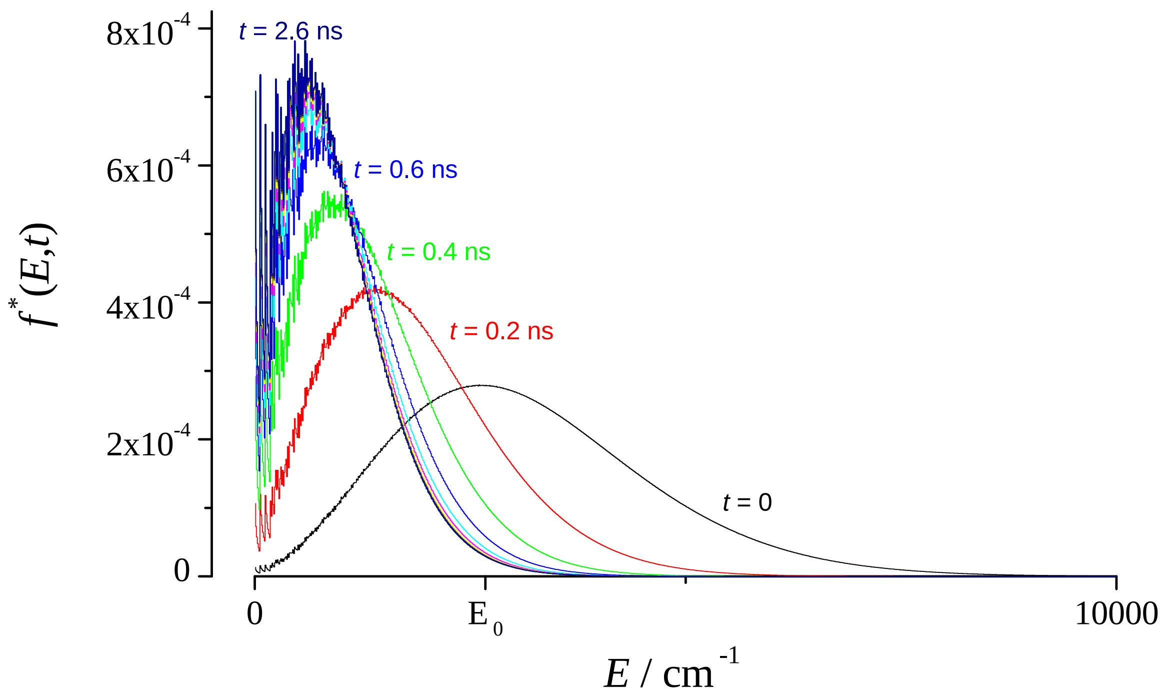


Abbildung 7.3: Zeitabhängige Verteilungsfunktion $f^*(E, t)$ des chemisch aktivierten Molekülensembles, aufgetragen in Schritten von 0.2 ns im Intervall von $0 \leq t \leq 2.6$ ns (siehe Text). Als Modellparameter dienten $T = 300$ K, $\Delta T = 285$ K, $c = 10$ und $\tau = 2.6$ ns. E_0 markiert die Energiebarriere für den CF_3CFHO Zerfall bei 2680 cm^{-1} (7.8 kcal/mol).

Zustände, die erst bei höheren Energien zu einer quasikontinuierlichen Zustandsdichte $\rho(E)$ führt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die zusätzliche Anregungsenergie ($t = 0$) die Verteilungsfunktionen derart verbreitert und zu höheren Energien verschoben hat, daß mehr als 50% der Population ausreichend Energie zur Verfügung hat, um ohne weitere Aktivierungsprozesse zu zerfallen.

7.2.2 Abschätzung der Parameter

Anregungsenergien

Es bleibt zu bestimmen, wieviel initiale Anregungsenergie das CF_3CFHO Radikal aus der Reaktion des Peroxy-Radikals mit NO übernimmt. Dazu muß die Exothermizität von ungefähr 17 kcal/mol auf beide Produkte verteilt werden. Es ist plausibel, die Energie gemäß einer Gleichverteilung auf die Freiheitsgrade von CF_3CFHO und NO_2 aufzuspalten. Für die mittleren thermischen Energien gilt:

CF_3CFHO :

$$
\begin{aligned}
< E >_{\mathrm{CF_3CFHO}} &= n_{\mathrm{rot}}\frac{RT}{2} + n_{\mathrm{trans}}\frac{RT}{2} + n_{\mathrm{vib}}RT \\
&= (\frac{3}{2} + \frac{3}{2} + 18)\ RT = 21\ RT
\end{aligned}
$$

NO_2 :

$$
< E >_{\mathrm{NO_2}} = (\frac{3}{2} + \frac{3}{2} + 3)\ RT = 6\ RT
$$

Verteilt man die Exothermizität im Verhältnis der thermischen Energien, ergibt sich als Anregungsenergie E_{exc} für das CF_3CFHO Radikal:

$$
E_{\mathrm{exc}} = \frac{< E >_{\mathrm{CF_3CFHO}}}{< E >_{\mathrm{CF_3CFHO}} + < E >_{\mathrm{NO_2}}}\ \Delta H_R \tag{7.4}
$$

$$
= \frac{21}{27} \times 17\ \mathrm{kcal/mol}\ \approx\ 13\ \mathrm{kcal/mol} \tag{7.5}
$$

Die „verschobene“ Boltzmannverteilung

Unter der Annahme einer „verschobenen“ Boltzmann Verteilung für das angeregte Molekülensemble korrespondiert eine um E_{exc} höhere mittlere Energie zu einem Anstieg der Temperatur um ΔT. Geht man davon aus, das sich die Energie in gleichen Verhältnissen auf alle Freiheitsgrade des CF_3CFHO Radikals verteilt, ergibt sich:

$$
\Delta T = \frac{E_{\mathrm{exc}}}{(\frac{3}{2} + \frac{3}{2} + 18)R} \approx 285\ \mathrm{K} \tag{7.6}
$$

In diesem einfachen Modell wird die Anregungsenergie E_{exc} direkt proportional zu ΔT, das seinerseits nichtlinear in die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante eingeht. Die Auswertung des Integrals:

$$
< k > = \int f^*(E, t{=}0, T{=}300\,\mathrm{K}, \Delta T)\ k(E)\ dE
$$

für verschiedene ΔT ist in Abb. 7.4 dargestellt. Es liefert den Zusammenhang zwischen der maximalen Geschwindigkeitskonstanten, die zum Zeitpunkt $t = 0$ vorliegt, und der Größe der initialen Anregungsenergie E_{exc}.

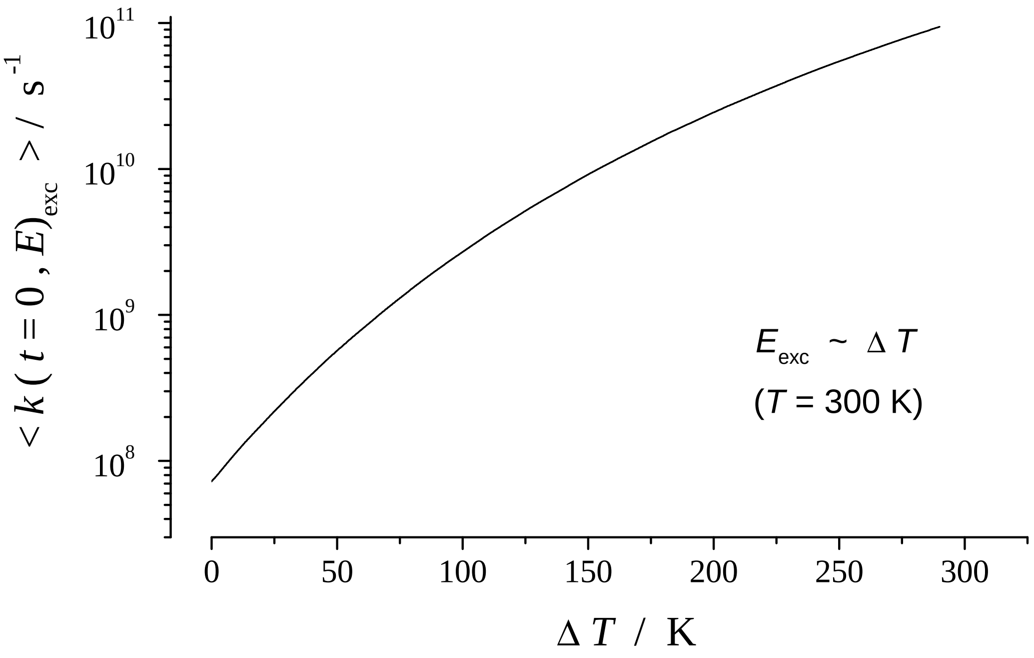


Abbildung 7.4: Abhängigkeit der anfänglichen ($t = 0$) Geschwindigkeitskonstante von der vorhandenen Anregungsenergie E_{exc} für den Zerfall des angeregten CF_3CFHO-Radikal bei einer Temperatur von $T = 300$ K.

Charakteristische Zeiten

Die Zeitkonstante τ der innermolekularen Relaxation bestimmt den Zeitraum für den Verlust der Anregungsenergie aufgrund der Stoßdesaktivierung. Eine Abschätzung läßt sich mit Hilfe der Stoßfrequenz ω vornehmen und der Überlegung, wieviele Stöße benötigt werden, um das Ensemble ins thermische Gleichgewicht zu bringen. Aus der BRW-Theorie wurde dazu berechnet, daß jeder desaktivierende Stoß die interne Energie im Mittel um $< \Delta E_{\mathrm{down}} > = 189\ \mathrm{cm}^{-1}$ erniedrigt:

Bei einem Druck von $p = 1$ bar ergibt sich für die charakteristische Zeit:

$$\tau \geq \frac{E_{\mathrm{exc}}}{< \Delta E_{\mathrm{down}} >} \, \frac{1}{\omega_{HS}\, \Omega^{(2,2)}} \tag{7.7}$$

$$= 20 \times \frac{1}{7.75 \times 10^{9}\ \mathrm{s}^{-1}} \approx 2.6\,\mathrm{ns} \tag{7.8}$$

Die Lebensdauer des angeregten Molekülensembles muß allerdings kleiner als τ sein, da die angeregten Zustände nicht nur durch Stoßdesaktivierung sondern auch durch die Reaktion entleert werden. Dazu bleibt der Wert des Parameters c so zu wählen, daß folgende Randbedingungen erfüllt sind:

$$\Delta T \quad \longrightarrow \quad 0 \quad \text{für} \quad \tau \rightarrow 2.6\,\text{ns}$$

Sinnvolle Werte für c liegen im Bereich von $5 - 15$.

7.2.3 Die effektive Geschwindigkeitskonstante

Über die Verteilungsfunktion $f^*(E,t)$ und die Gleichung (7.1) kann die zeitabhängige, makroskopische Geschwindigkeitskonstante berechnet werden. Dies ist für zwei verschiedene Werte des Parameters c in der Abb. 7.5 dargestellt. Die anfängliche Geschwindigkeitskonstante ($t = 0$) ist um mehr als drei Zehnerpotenzen größer als der Wert im thermischen Gleichgewicht. Weiterhin ist zu erkennen, daß bei größeren Werten von c die zusätzliche Anregungsenergie schneller verloren geht und früher der zeitunabhängige asymptotische Wert erreicht wird.

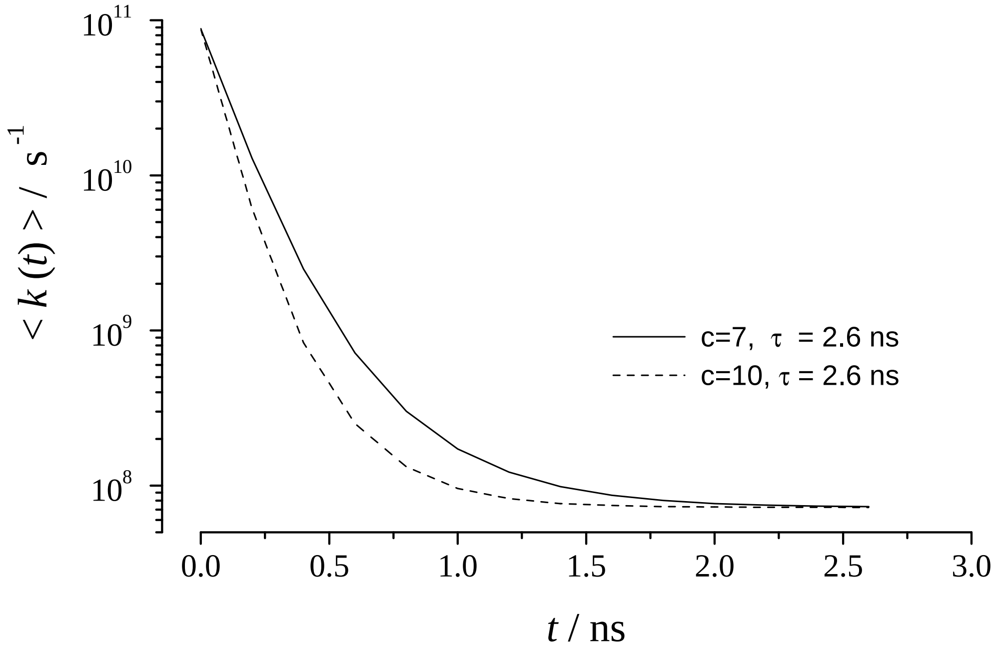


Abbildung 7.5: Relaxation der zeitabhängigen Geschwindigkeitskonstante $< k(t) > = \int f^*(E)\, k(E)\, dE$ für den Zerfall des angeregten CF_3CFHO Radikals. Berechnet bei einer Temperatur von 300 K, einer initialen Anregungsenergie, die einem ΔT von 285 K entspricht, $\tau = 2.6$ ns und für zwei unterschiedliche Werte des Parameters c.

Die mittlere, effektive Geschwindigkeitskonstante für das charakteristische Zeitintervall ist proportional zur Fläche unter den jeweiligen Kurven. Absolute Werte ergeben sich aus Gl.(7.3) :

		$< k > / < k >_{\text{asymp.}}$
c=7:	$< k > = 4.72 \times 10^9\ \text{s}^{-1}$	≈ 65
c=10:	$< k > = 4.01 \times 10^9\ \text{s}^{-1}$	≈ 55

Der Vergleich der effektiven Geschwindigkeitskonstante $< k >$ mit ihrem asymptotischen Grenzwert $< k >_{\text{asymp.}}$ ist eine Näherung für den Faktor, um den das angeregte CF_3CFHO Radikal schneller zerfällt als das nichtangeregte Radikal. Bei Berücksichtigung der Einfachheit des Modells wird eine Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit um einen Faktor zwischen 50–100 vorhergesagt.

Quantitative Ergebnisse sind in der Literatur nicht verfügbar. Bisher wurde nur von Wallington *et al.* [74, 75], und auch nur beim CF_3CFHO-Zerfall, ein experimenteller Hinweis darauf gefunden, daß chemische Aktivierung wichtig sein könnte. Der allgemein akzeptierte Wissensstand war bisher, daß schwingungangeregte Alkoxy-Radikale innerhalb der Prozesse der Atmosphäre keine bedeutende Rolle spielen. Eine letztendliche Bestätigung einer eventuellen Relevanz kann demzufolge nur durch eindeutige Messungen erfolgen. Trotz der meßtechnischen Probleme, die bei der Bestimmung von Zerfallsgeschwindigkeiten aller Alkoxy-Radikale entstehen, sollte der Effekt der Schwingungsanregung groß genug sein, um im Experiment sichtbar zu werden.

8 Zusammenfassung

Das Fehlen gesicherter experimenteller Daten bezüglich der atmosphärisch relevanten unimolekularen Reaktionen der Alkoxy-Radikale macht es nötig, bei ihrer Beschreibung, alternative Wege zu beschreiten. Die vorliegende Arbeit verfolgt einen vollständig theoretischen Ansatz, der quantenchemische und statistische Methoden kombiniert, und zu einem tiefgreifenden qualitativen und quantitativen Verständnis der Reaktivität von Alkoxy-Radikalen führt.

Im Zuge der quantenchemischen Charakterisierung wurde eine Vielzahl von *ab initio* und DFT Methoden untersucht. Als essentielles Ergebnis ergab sich, daß eine verfeinerte G2(MP2,SVP)-Theorie in der Lage ist, die kritischen Barrierenhöhen mit chemischer Genauigkeit von $\approx \pm 1$ kcal/mol vorherzusagen. Die Verfeinerungen betrafen zwei Punkte, die alle Standardmethoden vor besondere Schwierigkeiten stellen. Explizit ist das die korrekte Beschreibung der Übergangsregion, was Multi-Referenz-Effekte und Nullpunktsenergien einschließt, und das Problem der Spinkontamination in molekularen Strukturen mit ungepaarten Elektronen. Der selektive Einsatz von QCISD optimierten Übergangszuständen in Verbindung mit Frequenzrechnungen auf korrelierten theoretischen Niveaus (MP2, B3LYP) und spin-projizierten Wellenfunktionen konnte die gewünschten Verbesserungen leisten. Weitere Ergebnisse wurden aus den CBS-Theorien abgeleitet. Modifikationen in diesen additiven Modellchemien waren nur eingeschränkt möglich und erfolgreich, was auf ihre interne Struktur zurückgeführt werden konnte. Für eine ausführlichere Zusammenfassung der methodischen Ergebnisse und der daraus resultierenden Folgerungen sei auf das Ende des dritten Kapitels hingewiesen.

Mit Blick auf die nachfolgenden kinetischen Rechnungen wurde zum ersten Mal ein konsistenter Datensatz für die linearen Alkoxy-Radikale von Ethoxy bis hin zu den verschiedenen Pentoxy-Radikalen hergeleitet. Die Daten konnten als Grundlage benutzt werden, um einerseits die unsicheren oder nicht bekannten Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Reaktionskanäle quantitativ zu erfassen, und um andererseits auf molekularer Ebene verallgemeinerte Aussagen über die Reaktivität der Alkoxy-Radikale zu machen. Die Umsetzung der strukturellen und energetischen

Informationen in makroskopisch beobachtbare Geschwindigkeitskonstanten erfolgte durch die RRKM-Theorie in einem Modell der schwachen Stöße. Dazu war es unabdingbar, die unimolekulare Kinetik in einer vollständigen statistischen Master-Gleichung darzustellen, die energiespezifisch sowohl alle konkurrierenden Reaktionskanäle wie auch die Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse berücksichtigt.

Aus den numerischen Lösungen der Master-Gleichung konnten komplette Fall-off Kurven für alle Reaktionen bei beliebigen Temperaturen und für unterschiedliche Badgase errechnet werden. Exemplarisch wurden diese mit dem Stoßpartner N_2 und für Temperaturen von 220 bis 300 K gezeigt, Bedingungen, die troposphärische Verhältnisse widerspiegeln. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten konstatieren Referenzwerte, an denen sich vorhandene experimentelle Untersuchungen messen lassen. Eine konservative Abschätzung des maximal möglichen Fehlers liegt bei einem Faktor von zehn und ist für die meisten Reaktionen kleiner als die Unsicherheiten des Experiments. Der Faktor von zehn kann aber nur auftreten, falls sowohl die *ab initio* Daten als auch der RRKM-Ansatz maximale Fehler aufweisen, die sich im Endergebnis in einer Richtung addieren. Der wirkliche Fehler der berechneten Geschwindigkeitskonstanten ist nicht greifbar, da konkrete Vergleichsmöglichkeiten fehlen. Er sollte aber nur in Ausnahmefällen einen Faktor von zwei bis drei überschreiten, was seine Bestätigung in den experimentellen Ergebnissen verschiedener Experimentatoren zu den Hauptreaktionskanälen des 1-Butoxy- und 2-Butoxy-Radikals findet. Zugleich kommen diese experimentellen Untersuchungen einem gesicherten Ergebnis auch am nächsten. Für die anderen Reaktionen lassen sich ebenfalls übereinstimmende Literaturstellen finden, wobei diese Vergleiche aber nur bedingt aussagekräftig sind, da sich aus dem Experiment kein einheitliches Bild ergibt.

Ein Vergleich der verschiedenen unimolekularen Reaktionskanäle zeigt, daß unter atmosphärischen Bedingungen der Hochdruckgrenzbereich noch nicht erreicht ist. Hinzu kommt, daß Fall-off Effekte der energetisch benachteiligten Reaktionskanäle generell stark ausgeprägt sind. Dies mag einer der Gründe sein, warum indirekte Experimente oder ihre Interpretation oft zu Geschwindigkeitskonstanten führen, die deutlich voneinander abweichen.

Falls die Struktur des Alkoxy-Radikals die Ausbildung eines sechsgliedrigen Übergangszustands zuläßt, ist die Isomerisierung in jedem Fall schneller als die Zerfälle. Die Zerfallsreaktionen weisen demgegenüber hohe Geschwindigkeitskonstanten auf, wenn die entstehenden Fragmente Kettenlängen von mindestens zwei oder größer besitzen. Die systematische Auswertung der Zerfälle führte schließlich auf eine mikroskopische Struktur-Aktivitäts-Relation, die die kritischen Energiebarrieren E_0 mit der Kettenlänge der Zerfallsfragmente korreliert. Drei diskrete Werte für die Barrierenhöhe ermöglichen es, die Zerfallskanäle jedes beliebigen linearen Alkoxy-Radikals energetisch zu charakterisieren. Das Ergebnis besagt auf struktureller Ebene, daß allein die lokale Umgebung der reaktiven C-O Gruppe für die Reaktion ausschlaggebend ist. Explizit sind das alle Molekülgruppen die nicht weiter als zwei Positionen in der C-Kette entfernt sind. Die bei den Zerfallsreaktionen nachgewiesene Korrelation ließ sich als Trend auch bei den Isomerisierungen feststellen. Allerdings ist die theoretische Basis von drei berechneten Barrierenhöhen zu klein, um einen quantitativen Zusammenhang zu formulieren. Ein Vergleich mit existierenden semiempirischen Struktur-Aktivitäts-Relationen machte deutlich, daß die hergebrachten Ansätze dringend überarbeitet, oder besser noch gründlich überdacht werden müssen. Insofern stellt der theoretische Ansatz eine vielversprechende Alternative dar, die zudem genügend Raum für Erweiterungen z.B. auf verzweigte oder substituierte Alkoxy-Radikale läßt.

Eine andere regelmäßig gestellte Frage ist die, ob Alkoxy-Radikale eventuell aus schwingungsangeregten Zuständen zerfallen. Obwohl das nur durch Experimente unter atmosphärischen Bedingungen beantwortet werden kann, ließ sich am Beispiel des teilfluorinierten Alkoxy-Radikals CF_3CFHO zeigen, daß eine Anregungsenergie von $\approx$13 kcal/mol, wie sie aus einer chemischer Aktivierung im Zuge der Reaktion des Peroxy-Radikals mit NO übernommen sein könnte, zu einer 50- bis 100-fach größeren Geschwindigkeitskonstante führt. Kleinere Effekte wären für Alkoxy-Radikale zu erwarten, da die Energiebarrieren der Zerfallsreaktionen größer sind. Momentan gibt es dafür jedoch keine konkreten experimentellen Hinweise.

Der praktische Nutzen der in dieser Arbeit definierten Verfahren und Methoden ist vielfältig. Neben den unmittelbaren Ergebnissen bezüglich der unimolekularen Alkoxy-Radikalreaktionen lag das Ziel dieser Arbeit auch in der Demonstration eines generellen Verfahrens, das eine a priori Bestimmung von unbekannten Geschwindigkeitskonstanten ermöglicht. Bei seiner Herleitung wurde besonderen Wert darauf gelegt, daß alle Eingabeparameter und ihr Gebrauch exakt definiert sind. Es resultiert ein parameterfreier Ansatz, der jederzeit nachvollziehbar und auf ähnliche Stoffklassen und Reaktionen übertragbar ist. In der Tat wurde die *ab initio* Methode derart ausgesucht und entwickelt, daß ihre Anwendung nicht auf Alkoxy-Radikale beschränkt bleibt. Das modifizierte G2(PMP2,SVP)-Verfahren ist darauf abgestimmt, optimale Ergebnisse für Moleküle, insbesondere Radikale und auch Übergangszustände zu liefern, die lediglich Einfachbindungen des Typs C-H, C-O, C-C und O-H aufweisen. Zusätzlich wurde Wert darauf gelegt, daß die theoretische Methode in einem gewissen Maße unabhängig von der Größe des molekularen Systems bleibt. Dies bildete die Basis für eine konsistente Beschreibung der Alkoxy-Radikale und macht systematische Vergleiche erst möglich.

Weitere Stoffklassen, die den oben genannten Anforderungen genügen, sind beispielsweise die δ- und β-Hydroxy-Alkoxy-Radikale. Während δ-Hydroxy-Alkoxy-Radikale als Folgeprodukte der Isomerisierung von Alkoxy-Radikalen auftreten, sind β-Hydroxy-Alkoxy-Radikale wichtige Intermediate im troposphärischen Abbau von Alkenen. Letztgenannte nehmen eine Rolle ein, die analog zu der von Alkoxy-Radikalen im Abbau von Alkanen ist. Das vorgestellte theoretische Instrumentarium eröffnet nun gute Perspektiven, um auch die Reaktionen dieser atmosphärisch relevanten Spezies zu untersuchen, die sich bisher einer Charakterisierung durch das Experiment entzogen haben.

Anhang

8.1 Implementation der CBS- und G2-Rechnungen

Im Folgenden werden die Rechenschritte beschrieben, die zur Berechnung der Gesamtenergie mit den verschiedenen Kompositmethoden nötig sind. Die Befehlszeilen zur Realisierung der einzelnen Rechnungen beziehen sich auf das GAUSSIAN94- und GAUSSIAN98W-interne Format.

Aussagen zum Gebrauch von Skalierungsfaktoren und Methoden zur Berechnung der Nullpunktsenergien beziehen sich auf die ursprünglichen Definitionen innerhalb der additiven Methoden. Für eine ausführliche Diskussion von E_{ZPE} und der tatsächlich benutzten Nullpunktskorrekturen sei auf Kapitel 3 verwiesen. Soll die Energieberechnung auf einer anderen Basisstruktur beruhen, läßt sich dies einfach durch eine Änderung der initialen Geometrieoptimierung erreichen. Gleiches gilt, wenn die Energie eines Übergangszustandes bestimmt werden soll. Es muß dann allerdings auf einen Sattelpunkt hin optimiert werden, und die Option OPT ist durch OPT=TS zu ersetzen. Zur Diskussion der Rechtmäßigkeit solcher Änderungen wird ebenfalls auf Kapitel 3 hingewiesen. Generell sind aber Veränderungen an den CBS-Basisgeometrien problematisch. Für die G2-Theorien können sie unter bestimmten Voraussetzungen ohne weitere Folgen vorgenommen werden, wenn relative Energien bestimmt werden sollen. Jede Änderung an einzelnen Rechenschritten verhindert aber immer einen direkten Vergleich absoluter Energien mit Ergebnissen aus der Originalformulierung der jeweiligen Theorie.

CBS-Q

Rechenschritte (Route-Sektionen der Eingabedateien):

\# HF/6-31G(d') Test Opt
\# Geom=AllCheck Guess=Read HF/6-31G(d') Freq
\# Geom=AllCheck Guess=Read MP2/6-31G(d') Opt=RCFC
\# Geom=AllCheck Guess=Read QCISD(T)/6-31+G(d')
\# Geom=AllCheck Guess=Read MP4(SDQ)/CBSb4
\# Geom=AllCheck Guess=Read MP2/CBSb3 CBSExtrap=(NMin=10,Pop)

Einzelkomponenten und Berechnung intermediärer Größen:

$\Delta E_{\text{CBS}} = E_{\text{E2(CBS)/CBSb3}} - E_{\text{E2/CBSb3}}$
$\Delta E_{\text{MP3,4}} = E_{\text{MP4(SDQ)/CBSb4}} - E_{\text{MP2/CBSb4}}$
$\Delta E_{\text{QCI}} = E_{\text{QCISD(T)/6-31+G}^\dagger} - E_{\text{MP4(SDQ)/6-31+G}^\dagger}$
$E_{\text{CBS-Int}} = |S|_{ij}$
$E_{\text{OIii}} = |S|^2_{ii}\, I_{ii}$
$\Delta <\hat{S}^2> \; = \; <\text{UHF}|\hat{S}^2|\,\text{UHF}> - <\text{exakt}|\hat{S}^2|\,\text{exakt}>$
$E_{\text{empirisch}} = (-5.33\, E_{\text{OIii}} - 9.2\,\Delta <S^2>)\,/\,1000$
E_{ZPE} : Nullpunktsenergie aus den mit 0.91844 skalierten HF/6-31G† Frequenzen

$|S|_{ij}$: Absolutes Überlappungsintegral aus der CBS-Extrapolation
I_{ii} : Intraorbitaler Interferenzfaktor aus der CBS-Extrapolation
$\hat{S}$: Spinoperator

CBS-Q Gesamtenergie:

$$E_{\text{CBS-Q}} = E_{\text{MP2/CBSb3}} + \Delta E_{\text{CBS}} + \Delta E_{\text{MP3,4}} + \Delta E_{\text{QCI}} + E_{\text{CBS-Int}} + E_{\text{empirisch}} + E_{\text{ZPE}}$$

CBS-q

Rechenschritte (Route-Sektionen der Eingabedateien):

UHF/3-21G* Opt
Geom=AllCheck Guess=Read HF/3-21G* Freq
Geom=AllCheck Guess=Read QCISD(T)/6-31G
Geom=AllCheck Guess=Read MP4(SDQ)/6-31G(d')
Geom=AllCheck Guess=Read MP2/6-31+G(d',p') CBSExtrap=(NMin=5,Pop)
Geom=AllCheck Guess=Read HF/CbsB1 SCF=Tight

Einzelkomponenten und Berechnung intermediärer Größen:

$\Delta E_{\text{MP2}} = E_{\text{MP2/6-31+G}^{\dagger\dagger}} - E_{\text{HF/6-31+G}^{\dagger\dagger}}$

$\Delta E_{\text{CBS}} = E_{\text{E2(CBS)/6-31+G}^{\dagger\dagger}} - E_{\text{E2/6-31+G}^{\dagger\dagger}}$

$\Delta E_{\text{MP3,4}} = E_{\text{MP4(SDQ)/6-31G}^{\dagger}} - E_{\text{MP2/6-31G}^{\dagger}}$

$E_{\text{CBS-Int}} = |S|_{ij}$

$E_{\text{OIii}} = |S|_{ii}^2\, I_{ii}$

$E_{\text{empirisch}} = (-5.94\, E_{\text{OIii}} - 4.03\,(n_\alpha + n_\beta))\,/\,1000$

E_{ZPE} : Nullpunktsenergie aus den mit 0.91671 skalierten HF/3-21G* Frequenzen

$|S|_{ij}$: Absolutes Überlappungsintegral aus der CBS-Extrapolation
I_{ii} : Intraorbitaler Interferenzfaktor aus der CBS-Extrapolation
$n_{\alpha,\beta}$: Anzahl der α bzw. β Elektronen

CBS-q Gesamtenergie:

$$E_{\text{CBS-q}} = E_{\text{HF/CBSb1}} + \Delta E_{\text{MP2}} + \Delta E_{\text{CBS}} + \Delta E_{\text{MP3,4}} + \Delta E_{\text{QCI}} + 1/2\, E_{\text{CBS-Int}} + E_{\text{empirisch}} + E_{\text{ZPE}}$$

CBS-4

Rechenschritte (Route-Sektionen der Eingabedateien):

HF/3-21G* Opt
Geom=AllCheck Guess=Read HF/3-21G* Freq
Geom=AllCheck Guess=Read MP4(SDQ)/6-31G
Geom=AllCheck Guess=Read MP2/6-31+G(d',p') CBSExtrap=(NMin=5,Pop)
Geom=AllCheck Guess=Read HF/CbsB1 SCF=Tight

Einzelkomponenten und Berechnung intermediärer Größen:

$$
\begin{aligned}
\Delta E_{\mathrm{MP2}} &= E_{\mathrm{MP2/6\text{-}31+G^{\dagger\dagger}}} - E_{\mathrm{HF/6\text{-}31+G^{\dagger\dagger}}} \\
\Delta E_{\mathrm{CBS}} &= E_{\mathrm{E2(CBS)/6\text{-}31+G^{\dagger\dagger}}} - E_{\mathrm{E2/6\text{-}31+G^{\dagger\dagger}}} \\
\Delta E_{\mathrm{MP3,4}} &= E_{\mathrm{MP4(SDQ)/6\text{-}31G}} - E_{\mathrm{MP2/6\text{-}31G}} \\
E_{\mathrm{CBS\text{-}Int}} &= |S|_{ij} \\
E_{\mathrm{OIii}} &= |S|_{ii}^2\, I_{ii} \\
\Delta < \hat{S}^2 > &= < \mathrm{UHF}|\hat{S}^2|\,\mathrm{UHF} > - < \mathrm{exakt}|\hat{S}^2|\,\mathrm{exakt} > \\
E_{\mathrm{empirisch}} &= (-5.52\, E_{\mathrm{OIii}} - 4.55\,(n_\alpha + n_\beta) - 38.43\,\Delta < S^2 >) \,/\, 1000
\end{aligned}
$$

E_{ZPE} : Nullpunktsenergie aus den mit 0.91671 skalierten HF/3-21G* Frequenzen

$|S|_{ij}$: Absolutes Überlappungsintegral aus der CBS-Extrapolation
I_{ii} : Intraorbitaler Interferenzfaktor aus der CBS-Extrapolation
$\hat{S}$: Spinoperator
$n_{\alpha,\beta}$: Anzahl der α bzw. β Elektronen

CBS-4 Gesamtenergie:

$$E_{\mathrm{CBS\text{-}4}} = E_{\mathrm{HF/CBSb1}} + \Delta E_{\mathrm{MP2}} + \Delta E_{\mathrm{CBS}} + \Delta E_{\mathrm{MP3,4}} + E_{\mathrm{CBS\text{-}Int}} + E_{\mathrm{empirisch}} + E_{\mathrm{ZPE}}$$

G2

Rechenschritte (Route-Sektionen der Eingabedateien):

HF/6-31G(d) Opt
Geom=AllCheck Guess=Read HF/6-31G(d) Freq
Geom=AllCheck Guess=Read MP2(Full)/6-31G(d) Opt=RCFC
Geom=AllCheck Guess=Read QCISD(T,E4T)/6-311G(d,p)
Geom=AllCheck Guess=Read MP4/6-311+G(d,p)
Geom=AllCheck Guess=Read MP4/6-311G(2df,p)
Geom=AllCheck Guess=Read MP2/6-311+G(3df,2p)

Einzelkomponenten und Berechnung intermediärer Größen:

$$\Delta E_{+} = E_{\mathrm{MP4/6\text{-}311+G(d,p)}} - E_{\mathrm{MP4/6\text{-}311G(d,p)}}$$
$$\Delta E_{\mathrm{2df}} = E_{\mathrm{MP4/6\text{-}311G(2df,p)}} - E_{\mathrm{MP4/6\text{-}311G(d,p)}}$$
$$\Delta = E_{\mathrm{MP2/6\text{-}311+G(3df,2p)}} - E_{\mathrm{MP2/6\text{-}311G(2df,p)}} - E_{\mathrm{MP2/6\text{-}311+G(d,p)}} + E_{\mathrm{MP2/6\text{-}311G(d,p)}}$$
$$\Delta E_{\mathrm{QCI}} = E_{\mathrm{QCISD(T)/6\text{-}311G(d,p)}} - E_{\mathrm{MP4/6\text{-}311G(d,p)}}$$
$$E_{\mathrm{HLC}} = (-4.81\, n_\beta - 0.19\, n_\alpha)\,/\,1000$$

E_{ZPE} : Nullpunktsenergie aus den mit 0.8929 skalierten HF/6-31G(d) Frequenzen

$n_{\alpha,\beta}$: Anzahl der α bzw. β Elektronen

G2-Gesamtenergie:

$$E_{\mathrm{G2}} = E_{\mathrm{MP4/6\text{-}311G(d,p)}} + \Delta E_{+} + \Delta E_{\mathrm{2df}} + \Delta + \Delta E_{\mathrm{QCI}} + E_{\mathrm{HLC}} + E_{\mathrm{ZPE}}$$

G2(MP2), G2(B3LYP,MP2) und G2(B3LYP,MP2,CC)

Rechenschritte (Route-Sektionen der Eingabedateien):

für G2(MP2):
HF/6-31G(d) Opt
Geom=AllCheck Guess=Read HF/6-31G(d) Freq
Geom=AllCheck Guess=Read MP2(Full)/6-31G(d) Opt=RCFC

oder für G2(B3LYP,MP2):
B3LYP/6-31G(d) Opt
Geom=AllCheck Guess=Read B3LYP/6-31G(d) Freq

dann in beiden Fällen:
Geom=AllCheck Guess=Read QCISD(T)/6-311G(d,p)
Geom=AllCheck Guess=Read MP2/6-311+G(3df,2p)

Bei der G2(B3LYP,MP2,CC)-Variante wird abweichend vom der G2(B3LYP,MP2)-Methode die QCISD(T)-Rechnung durch eine entsprechende CCSD(T)-Rechnung ersetzt.

Einzelkomponenten und Berechnung intermediärer Größen:

$\Delta E_{\mathrm{MP2}} = E_{\mathrm{MP2/6\text{-}311+G(3df,2p)}} - E_{\mathrm{MP2/6\text{-}311G(d,p)}}$

$E_{\mathrm{HLC}} = (-4.81\, n_\beta - 0.19\, n_\alpha)\,/\,1000$ (für G2(MP2))

$E_{\mathrm{HLC'}} = (-4.29\, n_\beta - 0.19\, n_\alpha)\,/\,1000$ (für G2(B3LYP,MP2))

$E_{\mathrm{HLC''}} = (-4.51\, n_\beta - 0.19\, n_\alpha)\,/\,1000$ (für G2(B3LYP,MP2,CC))

E_{ZPE} : Nullpunktsenergie aus den mit 0.8929 skalierten HF/6-31G(d) Frequenzen

$E_{\mathrm{ZPE'}}$: Nullpunktsenergie aus den mit 0.98 skalierten B3LYP/6-31G(d) Frequenzen

$n_{\alpha,\beta}$: Anzahl der α bzw. β Elektronen

Gesamtenergien:

$$
\begin{aligned}
E_{\mathrm{G2(MP2)}} &= E_{\mathrm{QCISD(T)/6\text{-}311G(d,p)}} + \Delta E_{\mathrm{MP2}} + E_{\mathrm{HLC}} + E_{\mathrm{ZPE}} \\
E_{\mathrm{G2(B3LYP,MP2)}} &= E_{\mathrm{QCISD(T)/6\text{-}311G(d,p)}} + \Delta E_{\mathrm{MP2}} + E_{\mathrm{HLC'}} + E_{\mathrm{ZPE'}} \\
E_{\mathrm{G2(B3LYP,MP2,CC)}} &= E_{\mathrm{CCISD(T)/6\text{-}311G(d,p)}} + \Delta E_{\mathrm{MP2}} + E_{\mathrm{HLC''}} + E_{\mathrm{ZPE'}}
\end{aligned}
$$

G2(MP2,SVP)

Rechenschritte (Route-Sektionen der Eingabedateien):

\# HF/6-31G(d) Opt
\# Geom=AllCheck Guess=Read HF/6-31G(d) Freq
\# Geom=AllCheck Guess=Read MP2(Full)/6-31G(d) Opt=RCFC
\# Geom=AllCheck Guess=Read QCISD(T)/6-31G(d)
\# Geom=AllCheck Guess=Read MP2/6-311+G(3df,2p)

Einzelkomponenten und Berechnung intermediärer Größen:

$$\Delta E_{\mathrm{MP2}} = E_{\mathrm{MP2/6\text{-}311+G(3df,2p)}} - E_{\mathrm{MP2/6\text{-}31G(d)}}$$

$$E_{\mathrm{HLC}} = (-5.13\, n_\beta - 0.19\, n_\alpha)\,/\,1000$$

E_{ZPE} : Nullpunktsenergie aus den mit 0.8929 skalierten HF/6-31G(d) Frequenzen

$n_{\alpha,\beta}$: Anzahl der α bzw. β Elektronen

G2(MP2,SVP)-Gesamtenergie:

$$E_{\mathrm{G2(MP2,SVP)}} = E_{\mathrm{QCISD(T)/6\text{-}31G(d)}} + \Delta E_{\mathrm{MP2}} + E_{\mathrm{HLC}} + E_{\mathrm{ZPE}}$$

8.2 RRKM-Eingabedaten

Nachfolgend findet sich eine Zusammenstellung der Daten, die in den RRKM-Rechnungen und zur Lösung der Master-Gleichung benutzt wurden. Die Rotationskonstanten der Moleküle wurden standardmäßig aus den MP2(FU)/6-31G(d) optimierten Strukturen berechnet. Im Fall, daß Übergangszustände mit der QCISD-Methode ermittelt wurden, sind diese Geometrien benutzt worden (z.B. bei allen Übergangszuständen der Isomerisierungsreaktionen). Die Schwingungsfrequenzen stammen aus den MP2(FU)/6-31G(d) Frequenzen und sind uniform mit dem Faktor 1.0214 skaliert (siehe Tabelle 3.1 und Abschnitt 4.3.1). Zur Anwendung anderer Skalierungsfaktoren läßt es sich somit auf die ursprünglichen Frequenzen zurückrechnen. Abweichend davon wurden die Geometrien des CF_3CFHO-Radikals und Übergangszustandes mit dem B3LYP-Funktional und dem cc-pVDZ Basissatz optimiert. Die zugehörigen Schwingungsfrequenzen wurden nach dem Verfahren aus Ref. [80] abhängig vom Schwingungstyp skaliert.
Zur Ermittlung der Energiebarrieren der Alkoxy-Radikalreaktionen diente das modifizierte G2(PMP2,SVP)-Verfahren. Sie enthalten eine Korrektur um die Nullpunktsenergien, die ebenfalls mit den MP2(FU)/6-31G(d) Frequenzen (Skalierungsfaktor 0.9661) ausgeführt wurde. Eine ausführliche Beschreibung dieser Ergebnisse befindet sich in Kapitel 3.
Die Lennard-Jones-Parameter für die Wechselwirkung mit einem Stoßpartner (N_2) wurden mit den in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Verfahren abgeschätzt.

Ethoxy-Zerfall

CH_3CH_2O

Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.3213\ cm^{-1}$, $B_3 = 0.2845\ cm^{-1}$
	aktiv: $B_1 = 1.2924\ cm^{-1}$
Frequenzen	3289, 3276, 3183, 3156, 3103, 1597, 1586, 1517, 1501, 1451, 1330, 1166, 1127, 957, 926, 506, 417, 249 cm^{-1}

$CH_3 \cdots CH_2O$ (ÜZ)

Energiebarriere	$E_0 = 17.328$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.2747\ cm^{-1}$, $B_3 = 0.2420\ cm^{-1}$
	aktiv: $B_1 = 1.1129\ cm^{-1}$
Frequenzen	702 i, 3450, 3428, 3254, 3103, 3039, 1772, 1603, 1534, 1514, 1330, 1235, 998, 759, 661, 606, 329, 185 cm^{-1}
Lennard-Jones-Parameter	$\sigma = 4.306$ Å , $\epsilon = 142.9$ K ([M]=N_2)

CF_3CFHO-Zerfall

CF_3CFHO

Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0819\ cm^{-1}$, $B_3 = 0.0679\ cm^{-1}$
	aktiv: $B_1 = 0.1228\ cm^{-1}$
Frequenzen	2773, 1231, 1223, 1192, 1139, 1116, 1025, 985, 774, 648, 570, 538, 497, 378, 344, 226, 204, 60 cm^{-1}

$CF_3 \cdots CFHO$ (ÜZ)

Energiebarriere	$E_0 = 7.800$ kcal/mol [a]
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0699\ cm^{-1}$, $B_3 = 0.0599\ cm^{-1}$
	aktiv: $B_1 = 0.1220\ cm^{-1}$
Frequenzen	334 i, 2882, 1576, 1259, 1257, 1231, 1031, 970, 883, 628, 608, 503, 498, 325, 237, 155, 129, 26 cm^{-1}
Lennard-Jones-Parameter	$\sigma = 4.452$ Å , $\epsilon = 61.0$ K ([M]=N_2)

[a] Barrierenhöhe wurde auf dem B3LYP/aug-cc-pVTZ Niveau berechnet.

1-Propoxy-Zerfall

$CH_3CH_2CH_2O$

Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.1775$ cm^{-1}, $B_3 = 0.1492$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.5024$ cm^{-1}
Frequenzen	3284, 3263, 3225, 3176, 3174, 3148, 3087, 1608, 1598, 1583, 1514, 1501, 1454, 1447, 1361, 1295, 1177, 1141, 1047, 1036, 927, 839, 628, 513, 329, 248, 157 cm^{-1}

$CH_3CH_2 \cdots CH_2O$ (ÜZ)

Energiebarriere	$E_0 = 14.508$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.1546$ cm^{-1}, $B_3 = 0.1337$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.4891$ cm^{-1}
Frequenzen	633 i, 3380, 3302, 3267, 3250, 3162, 3084, 3022, 1789, 1603, 1589, 1577, 1569, 1493, 1329, 1302, 1260, 1151, 1053, 928, 887, 731, 666, 375, 238, 203, 119, cm^{-1}
Lennard-Jones-Parameter	$\sigma = 4.577$ Å , $\epsilon = 146.7$ K ([M]=N_2)

2-Propoxy-Zerfall

$CH_3CH(O)CH_3$

Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.3076$ cm^{-1}, $B_3 = 0.2711$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.1633$ cm^{-1}
Frequenzen	3288, 3287, 3274, 3269, 3181, 3177, 3073, 1603, 1594, 1586, 1578, 1501, 1478, 1378, 1318, 1272, 1195, 1115, 1028, 975, 953, 866, 474, 388, 376, 271, 227 cm^{-1}

$CH_3 \cdots CH(O)CH_3$ (ÜZ)

Energiebarriere	$E_0 = 14.555$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.3008$ cm^{-1}, $B_3 = 0.2338$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.1504$ cm^{-1}
Frequenzen	772 i, 3443, 3424, 3303, 3271, 3250, 3179, 3013, 1737, 1575, 1570, 1532, 1515, 1484, 1464, 1205, 1168, 1019, 961, 913, 701, 680, 519, 389, 272, 225, 166 cm^{-1}
Lennard-Jones-Parameter	$\sigma = 4.587$ Å , $\epsilon = 143.7$ K ([M]=N_2)

1-Butoxy-Reaktionen

$CH_3CH_2CH_2CH_2O$

Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0812$ cm^{-1}, $B_3 = 0.0749$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.4372$ cm^{-1}
Frequenzen	3263, 3260, 3231, 3211, 3169, 3165, 3159, 3145, 3087, 1608, 1599, 1594, 1579, 1509, 1505, 1484, 1451, 1400, 1395, 1334, 1279, 1196, 1145, 1114, 1080, 1014, 926, 903, 793, 576, 530, 360, 269, 259, 155, 97 cm^{-1}

Isomerisierungs-ÜZ

Energiebarriere	$E_0 = 10.206$ kcal/mol [b]
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.1591$ cm^{-1}, $B_3 = 0.1073$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.2362$ cm^{-1}
Frequenzen	2316 i, 3317, 3240, 3229, 3216, 3181, 3169, 3162, 3106, 1658, 1593, 1582, 1574, 1549, 1453, 1442, 1416, 1361, 1334, 1308, 1255, 1233, 1191, 1138, 1095, 1014, 997, 948, 902, 871, 700, 522, 473, 416, 332, 176 cm^{-1}

$CH_3CH_2CH_2 \cdots CH_2O$ (ÜZ)

Energiebarriere	$E_0 = 15.010$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0734$ cm^{-1}, $B_3 = 0.0681$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.4286$ cm^{-1}
Frequenzen	602 i, 3367, 3274, 3269, 3256, 3251, 3188, 3174, 3083, 3021, 1792, 1606, 1602, 1597, 1589, 1564, 1497, 1420, 1386, 1329, 1289, 1241, 1182, 1100, 973, 967, 959, 804, 728, 659, 401, 345, 265, 185, 121, 74 cm^{-1}
Lennard-Jones-Parameter	$\sigma = 4.802$ Å , $\epsilon = 150.7$ K ([M]=N_2)

[b] Barrierenhöhe beruht auf dem modifizierten G2(PMP2)-Verfahren. Die Geometrie des Übergangszustandes wurde wie bei allen Isomerisierungs-ÜZen mit der QCISD/6-31G(d) Methode optimiert.

2-Butoxy-Reaktionen

$CH_3CH(O)CH_2CH_3$

Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.1161$ cm^{-1}, $B_3 = 0.0910$ cm^{-1} aktiv: $B_1 = 0.2882$ cm^{-1}
Frequenzen	3288, 3287, 3273, 3261, 3219, 3179, 3176, 3167, 3059, 1607, 1597, 1595, 1587, 1581, 1502, 1488, 1430, 1403, 1340, 1310, 1263, 1183, 1124, 1106, 1048, 1005, 981, 858, 816, 481, 465, 377, 261, 241, 238, 114 cm^{-1}

$CH_3CH(O)\cdots CH_2CH_3$ (ÜZ)

Energiebarriere	$E_0 = 11.687$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.1068$ cm^{-1}, $B_3 = 0.0852$ cm^{-1} aktiv: $B_1 = 0.2790$ cm^{-1}
Frequenzen	696 i, 3374, 3306, 3300, 3268, 3262, 3250, 3177, 3163, 2992, 1751, 1589, 1576, 1575, 1572, 1563, 1492, 1479, 1460, 1303, 1223, 1179, 1144, 1042, 980, 943, 910, 894, 711, 526, 406, 295, 221, 209, 192, 90 cm^{-1}

$CH_3\cdots CH(O)CH_2CH_3$ (ÜZ)

Energiebarriere	$E_0 = 14.842$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.1049$ cm^{-1}, $B_3 = 0.0838$ cm^{-1} aktiv: $B_1 = 0.2804$ cm^{-1}
Frequenzen	754 i, 3443, 3425, 3290, 3268, 3252, 3250, 3186, 3178, 2991, 1736, 1603, 1596, 1571, 1532, 1514, 1494, 1469, 1411, 1353, 1223, 1166, 1089, 1072, 981, 927, 845, 695, 673, 531, 452, 289, 248, 209, 168, 93 cm^{-1}
Lennard-Jones-Parameter	$\sigma = 4.810$ Å , $\epsilon = 147.1$ K ([M]=N_2)

1-Pentoxy-Reaktionen

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O$

Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0470\ cm^{-1}$, $B_3 = 0.0437\ cm^{-1}$
	aktiv: $B_1 = 0.3160\ cm^{-1}$
Frequenzen	3261, 3259, 3227, 3210, 3199, 3169, 3162, 3157, 3147, 3143, 3087, 1609, 1599, 1597, 1588, 1578, 1510, 1505, 1489, 1453, 1444, 1402, 1387, 1360, 1315, 1271, 1197, 1155, 1134, 1119, 1063, 1000, 956, 944, 843, 776, 567, 522, 417, 332, 266, 205, 156, 101, 86 cm^{-1}

Isomerisierungs-ÜZ

Energiebarriere	$E_0 = 8.102$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0837\ cm^{-1}$, $B_3 = 0.0643\ cm^{-1}$
	aktiv: $B_1 = 0.1831\ cm^{-1}$
Frequenzen	2194 i, 3273, 3245, 3237, 3224, 3201, 3177, 3164, 3159, 3150, 3102, 1670, 1593, 1589, 1586, 1577, 1572, 1499, 1460, 1453, 1428, 1407, 1390, 1330, 1297, 1254, 1231, 1206, 1159, 1130, 1070, 1047, 977, 954, 923, 881, 820, 603, 504, 457, 371, 329, 234, 186, 119 cm^{-1}

$CH_3CH_2CH_2CH_2 \cdots CH_2O$ (ÜZ)

Energiebarriere	$E_0 = 14.914$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0443\ cm^{-1}$, $B_3 = 0.0410\ cm^{-1}$
	aktiv: $B_1 = 0.2948\ cm^{-1}$
Frequenzen	602 i, 3367, 3267, 3265, 3255, 3247, 3215, 3176, 3172, 3165, 3083, 3021, 1792, 1607, 1603, 1598, 1592, 1587, 1562, 1503, 1456, 1399, 1372, 1366, 1329, 1284, 1239, 1177, 1132, 1101, 1018, 981, 935, 867, 778, 728, 661, 425, 380, 296, 264, 161, 133, 88, 66 cm^{-1}
Lennard-Jones-Parameter	$\sigma = 4.997$ Å , $\epsilon = 154.5$ K ([M]=N_2)

2-Pentoxy-Reaktionen

$CH_3CH(O)CH_2CH_2CH_3$

Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0584$ cm^{-1}, $B_3 = 0.0511$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.2563$ cm^{-1}
Frequenzen	3286, 3273, 3261, 3260, 3234, 3205, 3179, 3168, 3165, 3152, 3059, 1608, 1599, 1594, 1594, 1586, 1578, 1505, 1490, 1470, 1408, 1385, 1372, 1324, 1304, 1254, 1197, 1135, 1129, 1112, 1018, 1012, 956, 912, 884, 784, 495, 462, 390, 334, 267, 243, 183, 121, 85 cm^{-1}

Isomerisierungs-ÜZ

Energiebarriere	$E_0 = 9.178$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0847$ cm^{-1}, $B_3 = 0.0667$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.2155$ cm^{-1}
Frequenzen	2305 i, 3316, 3285, 3272, 3231, 3227, 3215, 3177, 3167, 3161, 3084, 1657, 1597, 1586, 1580, 1570, 1549, 1483, 1459, 1443, 1436, 1396, 1364, 1318, 1309, 1244, 1208, 1199, 1134, 1109, 1053, 1008, 956, 950, 909, 849, 734, 512, 508, 476, 407, 312, 269, 254, 125 cm^{-1}

$CH_3CH(O)\cdots CH_2CH_2CH_3$ (ÜZ)

Energiebarriere	$E_0 = 12.118$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0541$ cm^{-1}, $B_3 = 0.0477$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.2542$ cm^{-1}
Frequenzen	670 i, 3361, 3300, 3274, 3268, 3267, 3256, 3248, 3188, 3176, 3173, 2993, 1754, 1604, 1597, 1588, 1575, 1571, 1559, 1497, 1480, 1461, 1417, 1382, 1289, 1209, 1187, 1154, 1091, 996, 977, 970, 964, 912, 806, 709, 525, 429, 352, 273, 265, 214, 152, 94, 68 cm^{-1}

$CH_3\cdots CH(O)CH_2CH_2CH_3$ (ÜZ)

Energiebarriere	$E_0 = 14.675$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0554$ cm^{-1}, $B_3 = 0.0483$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.2401$ cm^{-1}
Frequenzen	754 i, 3443, 3425, 3264, 3263, 3251, 3246, 3228, 3175, 3170, 3167, 2991, 1735, 1604, 1598, 1592, 1568, 1532, 1514, 1504, 1469, 1456, 1397, 1359, 1328, 1226, 1180, 1124, 1110, 1038, 977, 942, 925, 794, 697, 676, 549, 441, 364, 271, 265, 175, 149, 105, 88 cm^{-1}
Lennard-Jones-Parameter	$\sigma = 5.003$ Å , $\epsilon = 151.0$ K ([M]=N_2)

3-Pentoxy-Zerfall

$CH_3CH_2CH(O)CH_2CH_3$

Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0637$ cm^{-1}, $B_3 = 0.0559$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.2623$ cm^{-1}
Frequenzen	3289, 3288, 3261, 3261, 3224, 3217, 3177, 3176, 3171, 3164, 3043, 1608, 1606, 1597, 1596, 1587, 1578, 1505, 1499, 1442, 1417, 1415, 1355, 1331, 1300, 1249, 1169, 1148, 1121, 1099, 1056, 1028, 998, 895, 828, 803, 501, 472, 411, 321, 256, 225, 200, 107, 98 cm^{-1}

$CH_3CH_2 \cdots CH(O)CH_2CH_3$ (ÜZ)

Energiebarriere	$E_0 = 12.046$ kcal/mol
Rotationskonstanten	adiabatisch: $B_2 = 0.0588$ cm^{-1}, $B_3 = 0.0519$ cm^{-1}
	aktiv: $B_1 = 0.2588$ cm^{-1}
Frequenzen	677 i, 3376, 3306, 3290, 3266, 3264, 3250, 3248, 3182, 3177, 3162, 2970, 1752, 1603, 1596, 1589, 1575, 1572, 1564, 1493, 1491, 1464, 1410, 1355, 1301, 1229, 1183, 1149, 1100, 1071, 1009, 944, 930, 892, 843, 709, 536, 468, 292, 269, 248, 198, 165, 89, 80 cm^{-1}
Lennard-Jones-Parameter	$\sigma = 5.003$ Å , $\epsilon = 150.4$ K ([M]=N_2)

Literaturverzeichnis

[1] R. Zellner. *Global Aspects of Atmospheric Chemistry* (Steinkopff, Darmstadt, 1999).

[2] R. Atkinson. "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review". *Atmos. Environ.* **1990**. 24A(1), Seiten 1–41.

[3] R. Atkinson. "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes". *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**. Seiten 215–290.

[4] R. J. Bartlett. "Coupled-Cluster Approach to Molecular Structure and Spectra: A Step toward Predictive Quantum Chemistry". *J. Phys. Chem.* **1989**. 93, Seiten 1697–1708.

[5] K. J. Laidler. *Theories of Chemical Reaction Rates* (McGraw-Hill, London, 1969).

[6] H. Eyring. "Activated complex in chemical reactions". *J. Chem. Phys.* **1935**. 3, Seiten 107–115.

[7] H. Eyring. "The activated complex and the absolute rate of chemical reactions". *Chem. Rev.* **1935**. 17, Seiten 65–77.

[8] R. A. Marcus. "Unimolecular dissociations and free radical recombination reactions". *J. Chem. Phys.* **1952**. 20, Seiten 359.

[9] M. Quack und J. Troe. "Specific Rate Constants of Unimolecular Processes II. Adiabatic Channel Model". *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**. 78(3), Seiten 240–252.

[10] D. M. Wardlaw und R. A. Marcus. "Unimolecular Reaction Rate Theory for Transition States of Any Looseness. 3. Application to Methyl Radical Recombination". *J. Phys. Chem.* **1986**. 90, Seiten 5383–5393.

[11] W. H. Miller. “Beyond Transition State Theory: Rigorous Quantum Approaches for Determining Chemical Reaction Rates”. In R. E. Wyatt und J. Z. H. Zhang, *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions* (Marcel Dekker, Inc., New York, 1996) Seiten 387–410.

[12] A. Messiah. *Quantenmechanik Band 2* (de Gruyter, Berlin, New York, 1985).

[13] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, und J. A. Pople. *Ab Initio Molecular orbital theory* (John Wiley & Sons, New York, 1986).

[14] S. W. Benson. *Thermochemical Kinetics* (John Wiley & Sons, New York, 1976), zweite Auflage.

[15] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, und J. A. Montgomery, Jr. “A Complete Basis Set Model Chemistry. V. Extensions to Six or More Heavy Atoms”. *J. Chem. Phys.* **1996**. 104(7), Seiten 2598–2619.

[16] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, und K. B. Wiberg. “A Comparison of Model Chemistries”. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**. 117, Seiten 11299–11308.

[17] L. A. Curtiss, J. E. Carpenter, K. Raghavachari, und J. A. Pople. “Validity of additivity approximations used in GAUSSIAN-2 theory”. *J. Chem. Phys.* **1992**. 96(12), Seiten 9030–9034.

[18] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, und J. A. Pople. “Gaussian-2 Theory Using Reduced Møller-Plesset Orders”. *J. Chem. Phys.* **1993**. 98(2), Seiten 1293–1298.

[19] L. A. Curtiss und P. C. Redfern. “Gaussian-2 (G2) theory: Reduced basis set requirements”. *J. Chem. Phys.* **1996**. 104(13), Seiten 5148–5152.

[20] C. W. Bauschlicher, Jr. und H. Partridge. “A modification of the Gaussian-2 approach using density functional theory”. *J. Chem. Phys.* **1995**. 103(5), Seiten 1788–1791.

[21] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, und J. A. Pople. “Gaussian-2 theory: Use of higher level correlation methods, quadratic configuration interaction geometries, and second-order Møller-Plesset zero-point energies”. *J. Chem. Phys.* **1995**. 103(10), Seiten 4192–4200.

[22] A. D. Becke. “Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange”. *J. Chem. Phys.* **1993**. 98(7), Seiten 5648–5652.

[23] C. W. Bauschlicher, Jr. und H. Partridge. “The sensitivity of B3LYP atomization energies to the basis set and a comparison of basis set requirements for CCSD(T) and B3LYP”. *Chem. Phys. Lett.* **1995**. 240, Seiten 533–540.

[24] A. C. Scheiner, J. Baker, und J. W. Andzelm. “Molecular Energies and Properties from Density Functional Theory: Exploring Basis Set Dependence of Kohn-Sham Equation Using Several Density Functionals”. *J. comput. Chem.* **1997**. 18(6), Seiten 775–795.

[25] GAUSSIAN 94, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

[26] A. P. Scott und L. Radom. “Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors”. *J. Phys. Chem.* **1996**. 100, Seiten 16502–16513.

[27] J. L. Durant, Jr. und C. M. Rohlfing. “Transition state structures and energetics using Gaussian-2 theory”. *J. Chem. Phys.* **1993**. 98(10), Seiten 8031–8036.

[28] T. H. Dunning ,Jr. “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen”. *J. Chem. Phys.* **1989**. 90(2), Seiten 1007–1023.

[29] T. P. W. Jungkamp, J. N. Smith, und J. H. Seinfeld. “Atmospheric Oxidation Mechanism of n-Butane: The Fate of Alkoxy Radicals”. *J. Phys. Chem. A* **1997**. 101, Seiten 4392–4401.

[30] G. Lendvay und B. Viskolcz. “Ab initio studies of the isomerization and decomposition reactions of the 1-butoxy radical”. *J. Phys. Chem. A* **Dec 1998**. 102(52), Seiten 10777–10786.

[31] C.-C. Hsu, M. C. Lin, A. M. Mebel, und C. F. Melius. “Ab Initio Study of the H + HONO Reaction: Direct Abstraction versus Indirect Exchange Processes”. *J. Phys. Chem. A* **1997**. 101, Seiten 60–66.

[32] S. P. Walch. "Computed Barrier Heights for H + $CH_2O \leftrightarrow CH_3O \leftrightarrow CH_2OH$". *J. Chem. Phys.* **1993**. 98(4), Seiten 3076–3077.

[33] M. Page, M. C. Lin, Y. He, und T. K. Choudbury. "Kinetics of the Methoxy Radical Decomposition Reaction: Theory and Experiment". *J. Phys. Chem.* **1989**. 93, Seiten 4404.

[34] D. A. Dixon und W. R. Wiley. In *Computational Models of Reaction Pathways for Alkoxy Radicals*. Environmental Molecular Sciences Laboratory (EMSL) **1997** .

[35] R. G. Gilbert und S. C. Smith. *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions* (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990).

[36] K. A. Holbrook, M. J. Pilling, und S. H. Robertson. *Unimolecular Reactions* (John Wiley & Sons, Chichester, 1996), zweite Auflage.

[37] P. J. Robinson und K. A. Holbrook. *Unimolecular Reactions* (Wiley-Interscience, London, 1972).

[38] Gilbert, R. G.; Smith, S. C.; Jordan, M. J. T., *UNIMOL program suite (calculation of fall-off curves for unimolecular and recombination reactions)* (1993). Available from the authors: School of Chemistry, Sydney University, NSW 2006, Australia or by email to: gilbert_r@summer.chem.su.oz.au.

[39] T. Beyer und D. F. Swinehart. *Comm. Assoc. Comput. Machines* **1973**. 16, Seiten 379.

[40] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, und R. B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids* (John Wiley & Sons, London, 1967).

[41] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, und T. K. Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill, New York, 1977), dritte Auflage.

[42] R. C. Reid und T. K. Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids: their Estimation and Correlation* (McGraw-Hill, New York, 1958).

[43] K. F. Lim und R. G. Gilbert. "Modeling collisional energy transfer in highly excited molecules". *J. Chem. Phys.* **1990**. 92, Seiten 1819–1830.

[44] I. Oref. "General Expression for Unimolecular Rate Coefficients in the Falloff Region". *J. Phys. Chem.* **1989**. 93, Seiten 3465–3469.

[45] Z. Pawlowska und I. Oref. “A General Expression for Weak Collision Unimolecular Rate Coefficients in the Falloff Region”. *J. Phys. Chem.* **1990**. 94, Seiten 567–576.

[46] I. Oref und D. C. Tardy. “Energy Transfer in Highly Excited Large polyatomic Molecules”. *Chem. Rev.* **1990**. 90, Seiten 1407–1445.

[47] Z. Pawlowska, W. C. Gardiner, und I. Oref. “Interpolation Formulas for Unimolecular Rate Coefficients in the Falloff Region”. *J. Phys. Chem.* **1993**. 97, Seiten 5024–5031.

[48] J. Troe. “Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong Collision Rate Constants”. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**. 87, Seiten 161–169.

[49] R. G. Gilbert, K. Luther, und J. Troe. “Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants”. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**. 87, Seiten 169–177.

[50] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1994-1995), 75. Auflage.

[51] L. Batt. “The Gas-Phase Decomposition of Alkoxy Radicals”. *Int. J. Chem. Kin.* **1979**. 11, Seiten 977–993.

[52] A. C. Baldwin, J. R. Barker, D. M. Golden, und D. G. Hendry. “Photochemical Smog. Rate Parameter Estimates and Computer Simulations”. *J. Phys. Chem.* **1977**. 81(25), Seiten 2483–2492.

[53] K. Y. Choo und S. W. Benson. “Arrhenius Parameters for the Alkoxy Radical Decomposition Reactions”. *Int. J. Chem. Kin.* **1981**. 13, Seiten 833–844.

[54] R. Atkinson. “Atmospheric Reactions of Alkoxy and β-Hydroxyalkoxy Radicals”. *Int. J. Chem. Kin.* **1997**. 29, Seiten 99–111.

[55] L. Batt und R. T. Milne. “The gas-phase pyrolysis of alkyl nitrites. III. Isopropyl nitrite”. *Int. J. Chem. Kin.* **1977**. 9, Seiten 141–156.

[56] R. J. Balla, H. H. Nelson, und J. R. McDonald. “Kinetics of the Reactions of Isopropoxy Radicals with NO, NO_2, and O_2”. *Chem. Phys.* **1985**. 99, Seiten 323–335.

[57] P. Devolder, C. Fittschen, A. Frenzel, H. Hippler, G. Poskrebyshev, F. Striebel, und B. Viskolcz. "Complete falloff curves for the unimolecular decomposition of i-propoxy radicals between 330 and 408 K". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**. 1, Seiten 675–681.

[58] W. P. L. Carter, A. C. Lloyd, J. L. Sprung, und J. N. Pitts Jr. "Computer Modeling of Smog Chamber Data: Progress in Validation of a Detailed Mechanism for the Photooxidation of Propene and n-Butane in Photochemical Smog." *Int. J. Chem. Kin.* **1979**. 11, Seiten 45–101.

[59] R. A. Cox, K. F. Patrick, und S. A. Chant. "Mechanism of Atmospheric Photooxidation of Organic Compounds. Reactions of Alkoxy Radicals in Oxidation of n-Butane and Simple Ketones". *Environ. Sci. Technol.* **May 1981**. 15(5), Seiten 587–592.

[60] A. Heiss und K. Sahetchian. "Isomerization Reactions of the n-C_4H_9O and n-OOC_4H_8OH Radicals in Oxygen". *Int. J. Chem. Kin.* **1996**. 28, Seiten 531–544.

[61] A. P. Altshuller. "Chemical Reactions and Transport of Alkanes and Their Products in the Troposphere". *J. Atmos. Chem.* **1991**. 12, Seiten 19–61.

[62] W. P. L. Carter und R. Atkinson. "Atmospheric Chemistry of Alkanes". *J. Atmos. Chem.* **1985**. 3, Seiten 377–405.

[63] L. Batt und R. D. McCulloch. "The gas-phase pyrolysis of alkyl nitrites. II. s-Butyl nitrite". *Int. J. Chem. Kin.* **1976**. 8, Seiten 911–933.

[64] A. Heiss, J. Tardieu de Maleissye, V. Viossat, K. A. Sahetchian, und I. G. Pitt. "Reactions of Primary and Secondary Butoxy Radicals in Oxygen at Atmospheric Pressure". *Int. J. Chem. Kin.* **1991**. 23, Seiten 607–622.

[65] H. Hein, A. Hoffmann, und R. Zellner. "Direct investigations of reactions of 2-butoxy radicals using laser pulse initiated oxidation: Reaction with O_2 and unimolecular decomposition at 293 K and 50 mbar." *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**. 102, Seiten 1840–1849.

[66] R. M. Drew, J. A. Kerr, und J. Olive. "Relative Rate Constants of the Gas-Phase Decomposition Reactions of the s-Butoxy Radical". *Int. J. Chem. Kin.* **1985**. 17, Seiten 167–176.

[67] J. Eberhard, C. Müller, D. W. Stocker, und J. A. Kerr. “Isomerization of Alkoxy Radicals under Atmospheric Conditions”. *Environ. Sci. Technol.* **1995**. 29(1), Seiten 232–241.

[68] S. Dóbé, T. Bérces, und F. Márta. “Gas Phase Decomposition and Isomerization Reactions of 2-Pentoxy Radicals”. *Int. J. Chem. Kin.* **1986**. 18, Seiten 329–344.

[69] R. Atkinson, E. S. C. Kwok, J. Arey, und S. M. Aschmann. “Reactions of Alkoxyl Radicals in the Atmosphere”. *Faraday Discuss.* **1995**. 100, Seiten 23–37.

[70] J. Troe. “Predictive Possibilities of Unimolecular Rate Theory”. *J. Phys. Chem.* **1979**. 89, Seiten 114.

[71] M. G. Evans und M. Polanyi. “Application of the transition-state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution”. *Trans. Faraday Soc.* **1935**. 31, Seiten 875–894.

[72] L. Batt und R. T. Milne. “The gas-phase pyrolysis of alkyl nitrites. IV. Ethyl nitrite”. *Int. J. Chem. Kin.* **1977**. 9, Seiten 549–565.

[73] G. Bednarek, M. Breil, A. Hoffmann, J. P. Kohlmann, V. Mörs, und R. Zellner. “Rate and Mechanism of the Atmospheric Degradation of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a)”. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**. 100(5), Seiten 528–539.

[74] T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. M. Fracheboud, J. J. Orlando, G. S. Tyndall, J. Sehested, T. E. Møgelberg, und O. J. Nielsen. “Role of Excited CF_3CFHO Radicals in the Atmospheric Chemistry of HFC-134a”. *J. Phys. Chem.* **1996**. 100, Seiten 18116–18122.

[75] W. F. Schneider, T. J. Wallington, J. R. Barker, und E. A. Stahlberg. “CF_3CFHO Radical: Decomposition vs. Reaction with O_2”. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**. 102(12), Seiten 1850–1856.

[76] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, und A. N. Syverud. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**. JANAF Thermochemical Tables(14 (Suppl. 1)).

[77] D. A. Dixon und R. Fernandez. In *Proceedings of the STEP-HALOCSIDE/AFEAS Workshop.* University College Dublin, Ireland **März 1993** Seite 189.

[78] W. F. Schneider und T. J. Wallington. “Thermochemistry of COF_2 and Related Compounds”. *J. Phys. Chem.* **1994**. 98, Seiten 7448–7451.

[79] D. A. Dixon. In *Proceedings of the Workshop on the Atmospheric Degradation of HCFCs and HFCs*. Boulder, Colorado **November 1993** .

[80] J. M. L. Martin, J. El-Yazal, und J.-P. François. “Structure and Vibrational Spectrum of Some Polycyclic Aromatic Compounds Studied by Density Functional Theory. 1. Naphtalene, Azulene, Phenanthrene, and Anthracene”. *J. Phys. Chem.* **1996**. 100, Seiten 15358–15367.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Reinhard Zellner für die interessante und aktuelle Themenstellung und die Bereitschaft, jederzeit mit Rat und Tat hilfreich zur Seite zu stehen.

Ein herzlicher Dank gebührt Frau Sylvia Erxleben und Herrn Götz Gleitsmann für die Unterstützung und Motivation in vielen Gesprächen und Dingen des täglichen Lebens.

Ferner danke ich Herrn Dr. Röth, der durch seine besonnene Art auf vielfältige Weise zu einem erfolgreichen Arbeiten beiträgt.

Insbesondere möchte ich allen Mitgliedern der wöchentlich stattfindenden Arbeitsgruppen-internen und später auch Arbeitsgruppen-übergreifenden Zusammentreffen danken. Trotz vieler Schwankungen in der Besetzung war jedes einzelne Aufeinandertreffen ein Garant für ein angenehmes Klima untereinander und den gepflegten Umgang miteinander.

Allen nicht explizit genannten Mitarbeitern des Lehrstuhls für physikalische und theoretische Chemie sei aber keineswegs weniger für ihre Kollegialität gedankt.

Bei Frau Dr. S. Seisel und Herrn C. Mund bedanke ich mich weiterhin für das kurzfristige Korrekturlesen.

Schließlich danke ich meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben, sowie meiner Schwester und allen, die mit ihrem Interesse zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Holger Somnitz
Geburtstag:	11. Juni 1967
Geburtsort:	Marl
Wohnort:	Weißenburger Straße 10, 45886 Gelsenkirchen
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Ausbildungsdaten

Schulausbildung:	1973 - 1976	Haardschule in Marl
	1976 - 1977	Gemeinschaftsgrundschule in Bergheim
	1977 - 1981	Gutenberg Gymnasium in Bergheim
	1981 - 1986	Schalker Gymnasium in Gelsenkirchen
Studium:	Okt. 1986 - Mai 1993	Studium der Physik an der Ruhr-Universität Bochum mit dem Schwerpunkt experimentelle Festkörperphysik
	25. Mai 1993	Tag der Diplomhauptprüfung
		Thema der Diplomarbeit: Transporteigenschaften von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ - Einkristallen.
Promotion:	seit Jan. 1994	Promotion auf dem Gebiet der theoretischen Chemie am Lehrstuhl für physikalische und theoretische Chemie der Universität-GH-Essen.