

Anhang A

Dissoziationsgleichgewicht von Hg_2

Bei unseren Simulationen zum Experiment von Marvet und Dantus [1, 45], bei dem es um die Erzeugung von Hg_2 -Excimeren durch ultrakurze Laserpulse ging, benötigten wir das Verhältnis der atomaren und molekularen Konzentrationen

$$\frac{c_{\text{Hg}_2}}{c_{\text{Hg}}} \quad . \quad (\text{A.1})$$

Dieses Verhältnis unter den thermischen Bedingungen des Experiments soll nun berechnet werden.

Betrachten wir die Gleichgewichtsreaktion



bei $T = 433.15\text{K}$ und $p = 557.166\text{ Pa}$. Aus dem idealen Gasgesetz folgt eine Dichte von $c_{\text{Hg}}^0 = 9.32 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^3}$. Bezeichnen wir die Teilchenzahl der Hg-Atome bzw. der Hg_2 -Moleküle mit N_{Hg} bzw. N_{Hg_2} und die entsprechenden Zustandszsummen mit q_{Hg} bzw. q_{Hg_2} . Dann gilt für die auf die Teilchenzahl bezogene Gleichgewichtskonstante:

$$K_N = \frac{N_{\text{Hg}}^2}{N_{\text{Hg}_2}} = \frac{q_{\text{Hg}}^2}{q_{\text{Hg}_2}} e^{-\Delta E_0^0 \beta} \quad \text{mit} \quad \Delta E_0^0 = E_{\text{Hg}_2,0} - E_{2\text{Hg},0} \quad (\text{A.3})$$

mit $\beta = 1/k_b T$. Als Energienullpunkt wählen wir den Zustand der asymptotisch freien und ruhenden Hg-Atome $E_{2\text{Hg},0} = 0$. Auf dieser Grundlage beträgt die Grundzustand-

energie von Hg_2 näherungsweise $E_{\text{Hg}_2,0} \approx -D_{e,\text{Hg}_2}$. Die Grundzustandsentartung von Hg_2 ist gleich 1. Für die Zustandssummen gilt dann:

$$q_{\text{Hg}} = \left(\frac{2\pi m_{\text{Hg}} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \cdot \underbrace{q_{\text{elec}}}_{=1 \text{ für } 6^1S_0} \quad (\text{A.4})$$

und

$$\begin{aligned} q_{\text{Hg}_2} &= q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}} \cdot q_{\text{elec}} \\ &= \left(\frac{4\pi m_{\text{Hg}} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \cdot \frac{1}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \right)^{\frac{n_{\text{rot}}}{2}} \cdot \sum_v e^{-\beta \epsilon_v} \cdot \underbrace{\omega_{e1}}_{=1} e^{\beta D_e} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

mit $n_{\text{rot}} = 2$ und $\sigma = 2$.

Die folgende Tabelle zeigt die sich daraus ergebenden Werte.

T	433.15	K	433.15	K
$kT = \frac{1}{\beta}$	0.00137171	E_h	3.60146	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
m_{Hg}^{202}	368170	m_e	202	^{12}C
$I \approx \mu \cdot r_e^2$	$8.66221 \cdot 10^{+06}$	$m_e a_0^2$	$2.20963 \cdot 10^{-44}$	kgm^2
$\hbar\omega_e$	$8.93042 \cdot 10^{-05}$	E_h	0.23447	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
D_e	0.00168584	E_h	4.42621	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\frac{q_{\text{Hg}}}{V} = \left(\frac{2\pi m_{\text{Hg}} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$	720.605	$\frac{1}{a_0^3}$	$4.86262 \cdot 10^{+27}$	$\frac{1}{\text{cm}^3}$
$\frac{q_{\text{trans}}}{V} = \left(\frac{4\pi m_{\text{Hg}} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$	2038.18	$\frac{1}{a_0^3}$	$1.37536 \cdot 10^{+28}$	$\frac{1}{\text{cm}^3}$
$q_{\text{rot}} = \left(\frac{1}{2} \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \right)$	11882.1		11881.7	
$q_{\text{vib}} = \sum_v e^{-\beta \epsilon_v}$	17.9426		17.9426	
$e^{\beta D_e}$	3.41783		3.41783	
$\frac{q_{\text{Hg}_2}}{V}$	$1.48515 \cdot 10^{+09}$	$\frac{1}{a_0^3}$	$1.00214 \cdot 10^{+34}$	$\frac{1}{\text{cm}^3}$

Hiermit schätzen wir das Verhältnis der atomaren und molekularen Konzentrationen ab. Für den betrachteten Fall, bei dem der Anteil dissoziierter Moleküle groß ist $c_{\text{Hg}} \gg c_{\text{Hg}_2}$, gilt näherungsweise $c_{\text{Hg}} \approx c_{\text{Hg}}^0$. Damit erhalten wir:

$$\frac{c_{\text{Hg}_2}}{c_{\text{Hg}}} \approx \frac{q_{\text{Hg}_2} * c_{\text{Hg}}^0}{q_{\text{Hg}} * q_{\text{Hg}}} V = 3.95 * 10^{-05} \quad . \quad (\text{A.6})$$