Bei konstantem Druck liegt das Maximum der Besetzung von HeI 2³S in der Nähe des Schnittpunktes der neutralen und der ionisierten Heliumkomponente (Abb. 3). Dies ist zu erwarten, da hauptsächlich von letzteren die Be- und Entvölkerung des metastabilen Niveaus abhängt.

Die Rolle des Übergangs vom metastabilen Niveau zum Singulettssystem ist bei den betrachteten Elektronendichten (bis zu 10¹⁸ cm⁻³) ohne große Bedeutung (Abb. 3).

Obwohl der Einfluß des 2³S-Niveaus auf die Plasmakomponenten erheblich sein kann, übersteigt seine Population bei den vorliegenden Rechnungen nicht 10% der des Grundzustandes des neutralen Heliums. Ausführlichere Ergebnisse sind in einer folgenden Arbeit unter Berücksichtigung aller angeregten Niveaus (siehe DRAWIN⁵) zu erwarten.

Die numerische Auswertung wurde auf einer UNIVAC 1107 von Remington durchgeführt.

⁵ H. W. DRAWIN, Z. Naturforsch. **19 a**, 13, 1451 [1964].

Abb. 3. Heliumplasmakomponenten für einen Druck von $p=0,1$ Atm. und einem Verhältnis von Elektronen- zu Ionen-temperatur, $T_e/T_i=2$. Die mit „0“ gekennzeichneten Kurven verstehen sich ohne Übergang von HeI 2³S zum Singulett-system. Die gestrichelten Kurven zählen im Maßstab an der rechten Bildkante. Die restlichen Bezeichnungen sind wie in Abb. 2.

Druckabhängigkeit von $G(\text{CO}_2)$ bei der γ -Radiolyse des Kohlenoxyds

H. W. BUSCHMANN und W. GROTH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. **22 a**, 141–142 [1967]; eingeg. am 14. Dezember 1966)

Untersuchungen über die γ -Radiolyse des Kohlenoxyds haben ergeben, daß der G -Wert der Kohlendioxydbildung druckabhängig ist. Messungen von $G(\text{CO}_2)$ bei verschiedenen Drucken ergaben die folgenden Werte:

p (ata)	$G(\text{CO}_2)$	p (ata)	$G(\text{CO}_2)$
2	2,36	26	1,66
6	2,21	41	1,44
21	1,79	51	1,36

Die Versuche wurden in einer Gas-Kreislauf-Apparatur durchgeführt. Ein Reaktionsgefäß aus Edelstahl mit einem Volumen von 250 cm³ befand sich im Zentrum einer kranzförmigen ⁶⁰Co-Quelle. Der Gaseinlaß am unteren Ende des Reaktionsgefäßes und der Gasauslaß am oberen Ende waren außerhalb der Quelle zu einem geschlossenen System verbunden, in dem das Gas durch den Thermosyphoneffekt umlief. Mittels einer Gas-schleuse wurden im Abstand von mehreren Stunden

Gasproben zur massenspektrometrischen Analyse entnommen. Während der Bestrahlung stieg der Partialdruck des Kohlendioxyds linear mit der Zeit an.

Die Dosisleistung im Reaktionsgefäß betrug etwa 1,0 · 10⁶ r/h. Die mittlere Dosisleistung in der gesamten Anordnung wurde bestimmt, indem das System mit Methan als Dosimetergas [$G(\text{H}_2) = 5,7$] gefüllt wurde. Sie betrug 3,45 · 10⁵ r/h. Die Meßergebnisse können durch zwei formal gleichwertige Reaktionsmechanismen interpretiert werden.

1. Die Kohlenoxydmoleküle reagieren nicht unmittelbar nach ihrer Anregung, sondern gehen erst in einen weiteren angeregten Zustand über, von dem aus die Reaktion bzw. Dissoziation erfolgt. Der primär angeregte Zustand kann durch Stöße gelöscht werden:

2. Primär angeregte Moleküle reagieren mit Kohlenoxyd unter Bildung von angeregten Doppelmolekülen. Diese können unter Kohlendioxydbildung zerfallen oder durch Stöße desaktiviert werden:

In beiden Fällen liefert das Verfahren der stationären Konzentrationen folgende Druckabhängigkeit des G -Wertes:

$$G(\text{CO}_2) = G(\text{CO}^*) \frac{k_3}{k_3 + k_2(\text{CO})} \quad (I)$$

oder
$$\frac{1}{G(\text{CO}_2)} = \frac{1}{G(\text{CO}^*)} \left(1 + \frac{k_2(\text{CO})}{k_3} \right) \quad (II)$$

[In den Gln. (I) und (II) wird zwischen k_2 und k_2' sowie zwischen k_3 und k_3' nicht unterschieden.]

Wie die Abb. 1 und 2 zeigen, werden die Meßergebnisse durch die Gln. (I) und (II) gut wiedergegeben. Mit Gl. (II) läßt sich $G(\text{CO}_2)$ auf $(\text{CO}) = 0$ extrapolieren und liefert $G(\text{CO}^*) = 2,33 \pm 0,05$. Für die Kohlendioxydbildung erhält man bei $p = 1$ ata $G(\text{CO}_2) = 2,30 \pm 0,05$. Die bisher in der Literatur angegebenen Werte liegen zwischen 1,9 und 2,3. Die spontane Dissoziation angeregter Kohlenoxydmoleküle erfolgt in 10^{-13} sec und kann in dem untersuchten Druckbereich nicht gestört werden. Auch die Folgereaktionen der freien Sauerstoffatome können nicht zu der beobachteten

¹ A. R. ANDERSON, J. V. F. BEST u. M. J. WILLET, Trans. Faraday Soc. **62**, 595 [1966].

Zur Nichtlinearität der Dielektrizitätskonstante in Flüssigkeiten

F. AUSSENEGG und T. HORWATH

Physikalisches Institut, Universität Graz

(Z. Naturforschg. **22 a**, 142–143 [1967]; eingeg. am 8. Dezember 1966)

Aus zahlreichen Veröffentlichungen (z. B. ¹⁻⁵) ist bekannt, daß bei der Durchstrahlung eines nicht oder nur schwach absorbierenden Mediums mit Licht sehr hoher Intensität nichtlineare Effekte auftreten. Es können z. B. Oberwellen erzeugt werden, oder bei Eintritt von Licht mit verschiedenen Frequenzen können Kombinations-

¹ P. A. FRANKEN, A. E. HILL, C. W. PETERS u. G. WEINREICH, Phys. Rev. Letters **7**, 118 [1961].

² R. W. TERHUNE, P. D. MAKER u. C. M. SAVAGE, Phys. Rev. Letters **8**, 404 [1962].

³ J. A. GIORDMAINE, Phys. Rev. Letters **8**, 19 [1962].

Druckabhängigkeit führen, da in jedem Fall die Dreierstoßreaktion $\text{O} + \text{CO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{CO}$ begünstigt wird. Ein kürzlich von ANDERSON¹ angegebener Reaktionsmechanismus, der die Reaktion $\text{C}_2\text{O} + \text{O} = 2 \text{CO}$ berücksichtigt und die Abnahme von $G(\text{CO}_2)$ bei hohen Dosisleistungen wiedergibt, liefert keine Druckabhängigkeit.

ANDERSON hat ferner darauf hingewiesen, daß Ionen und Neutralkmoleküle sich zu größeren Aggregaten zusammenschließen können. Bei einer Neutralisation eines solchen Aggregats kommt es nicht zu einer Anregung von Molekülen, da die freiwerdende Energie über mehrere Moleküle verteilt wird.

Dieser Reaktionsmechanismus liefert eine Druckabhängigkeit in der Form:

$$G(\text{CO}_2) = \frac{1}{1 + K(\text{CO})^{1/2}}$$

Diese Abhängigkeit läßt sich nicht bestätigen.

Angeregte Kohlenoxydionen können analog zu den Reaktionen (1) – (4) reagieren.

frequenzen auftreten. Quantenmechanisch lassen sich diese Erscheinungen durch Mehrphotonen-Prozesse erklären. Andererseits können diese Effekte aber auch als Folge der Nichtlinearität der Polarisierbarkeit angesehen werden⁶.

Es ist daher zu vermuten, daß auch im stationären oder quasistationären Fall eine Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Größe des angelegten elektrischen Feldes nachgewiesen werden kann. Um dies zu untersuchen, wurde eine Anordnung getroffen, bei der sich die zu untersuchende Flüssigkeit innerhalb des Schwingkreiskondensators eines 40 MHz-Gegentaktoszillators befindet. Zusätzlich wird das Medium einem

⁴ R. W. TERHUNE, P. D. MAKER u. C. M. SAVAGE, Phys. Rev. Letters **12**, 507 [1964].

⁵ P. D. MAKER u. R. W. TERHUNE, Phys. Rev. **137**, A 810 [1965].

⁶ J. A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING u. P. S. PERSHAN, Phys. Rev. **127**, 1918 [1962].