

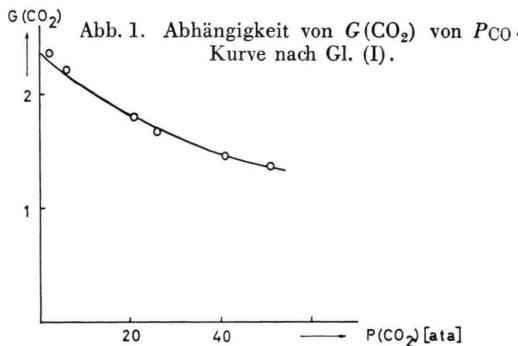
In beiden Fällen liefert das Verfahren der stationären Konzentrationen folgende Druckabhängigkeit des  $G$ -Wertes:

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

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  $(\text{CO}) = \text{O}$  extrapoliieren und liefert  $G(\text{CO}^*) = 2,33 \pm 0,05$ . Für die Kohlenoxydbildung erhält man bei  $p = 1$  atm  $G(\text{CO}_2) = 2,30 \pm 0,05$ . 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



<sup>1</sup> 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

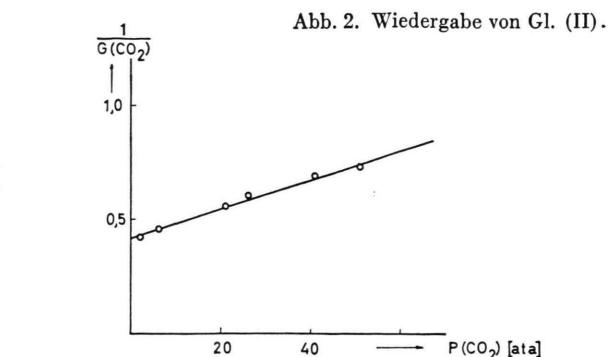
(Z. Naturforsch. **22 a**, 142–143 [1967]; eingeg. am 8. Dezember 1966)

Aus zahlreichen Veröffentlichungen (z. B. <sup>1–5</sup>) 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-

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

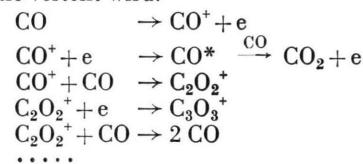
<sup>2</sup> R. W. TERHUNE, P. D. MAKER u. C. M. SAVAGE, Phys. Rev. Letters **8**, 404 [1962].

<sup>3</sup> J. A. GIORDMAINE, Phys. Rev. Letters **8**, 19 [1962].



Druckabhängigkeit führen, da in jedem Fall die Dreierstoßreaktion  $\text{O} + \text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}$  begünstigt wird. Ein kürzlich von ANDERSON <sup>1</sup> angegebener Reaktionsmechanismus, der die Reaktion  $\text{C}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2 \text{CO}$  berücksichtigt und die Abnahme von  $G(\text{CO}_2)$  bei hohen Dosisleistungen wiedergibt, liefert keine Druckabhängigkeit.

ANDERSON hat ferner darauf hingewiesen, daß Ionen und Neutralmoleküle 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 werden <sup>6</sup>.

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

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

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

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



elektrischen Feld großer Stärke ausgesetzt, dessen Richtung parallel zur Schwingungsrichtung des hochfrequenten Feldes ist. Die hohe elektrische Feldstärke wird aus Gründen der Durchschlagsfestigkeit impulsweise angelegt (Impulsdauer ca. 5 ms). Eine genaue Beschreibung des elektrischen und mechanischen Teiles der Meßanordnung wird an anderer Stelle erfolgen.

Während das starke Feld in der Flüssigkeit vorhanden war, trat eine Verringerung der Frequenz des Meßoszillators auf. Zur Messung wurde diese Frequenz der eines Oszillators gleicher und konstanter Frequenz überlagert und die Differenz während des Hochspannungsimpulses gemessen. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Abb. 1 zeigt die gemessene Vergrößerung  $\Delta\epsilon$  der (relativen) Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  in Abhängigkeit von der Feldstärke  $E$ . Der Übersichtlichkeit wegen ist die Meßunsicherheit nur für drei Punkte eingetragen. In der gewählten doppelt logarithmischen Darstellung liegen die Meßpunkte annähernd auf parallelen Geraden, die eine Steigung von ca. 2 besitzen.

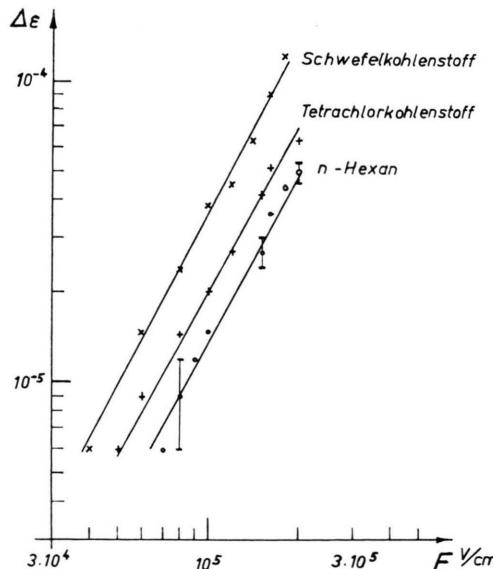


Abb. 1. Zunahme der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Feldstärke.

Diese Meßergebnisse sollen nun unter der Annahme diskutiert werden, daß sie auf eine Nichtlinearität der Polarisierbarkeit zurückzuführen seien. Der experimentelle Befund, daß die Dielektrizitätskonstante ungefähr mit der zweiten Potenz der Feldstärke zunimmt, würde

bedeuten, daß in erster Linie ein Zusatzterm der Polarisierung beobachtet wurde, der proportional der dritten Potenz der Feldstärke ist. Dies entspricht auch den Erwartungen, denn in den hier untersuchten isotropen und nicht polaren Medien müssen die Vektoren der Feldstärke und der induzierten Polarisierung stets gleiche Richtung besitzen.

Es soll nun aus den erhaltenen Meßergebnissen für  $\Delta\epsilon$  der nichtlineare Anteil ( $\chi_3$ ) der Suszeptibilität gemäß der Beziehung

$$P_i = \chi_1 E + \chi_3 E^3 + \dots \quad (1)$$

berechnet werden. ( $P_i$  = induzierte elektrische Polarisierung,  $E$  angelegte elektrische Feldstärke).

Für die Suszeptibilität  $\chi$  gilt

$$\chi = (\epsilon - 1) / 4\pi \quad (2)$$

und für kleine zusätzliche Werte

$$\Delta\chi = (1/4\pi) \Delta\epsilon \quad (3)$$

Bei der Berechnung von  $\chi_3$  aus  $\Delta\epsilon$  ist zu bedenken, daß die in Summe angelegte Feldstärke um Größenordnungen höher ist, als jene des der Messung von  $\epsilon$  dienen den Wechselfeldes. Deshalb ist die aus Gl. (1) durch Ableitung sich ergebende Gl. (4)

$$\Delta P_i = (\chi_1 + 3\chi_3 E^2 + \dots) \Delta E \quad (4)$$

zu betrachten. Betrachtet man den zweiten Term der rechten Seite von Gl. (4) als den für die Nichtlinearität verantwortlichen (also  $\Delta\chi = 3\chi_3 E^2$ ), so ergibt sich unter Einbeziehung von Gl. (3)

$$\chi_3 = \frac{1}{12\pi} \frac{\Delta\epsilon}{E^2} \quad (5)$$

In Tab. 1 sind die so erhaltenen Werte für  $\chi_3$  nebst den bekannten für  $\chi_1$  in Einheiten des elektro-statischen cgs-Systems angegeben.

	$\chi_1$	$\chi_3$
n-Hexan	$0,7 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-12}$
Tetrachlorkohlenstoff	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$
Schwefelkohlenstoff	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$8,8 \cdot 10^{-12}$

Tab. 1. Linearer und erster nichtlinearer Anteil der Suszeptibilität in elektro-statischen Einheiten.

Weitere Untersuchungen bei höheren Feldstärken würden präzisere Aussagen über eine Nichtlinearität der Polarisierbarkeit zulassen.

Der „Ludwig-Boltzmann-Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich“ sind wir für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

die maximale Löslichkeit von Gallium in Eisen 50 Atom-Proz. bei ca.  $900^{\circ}\text{C}$ , nimmt jedoch bei Zimmertemperatur auf etwa 15% ab. Die durch Zusammenschmelzen der Elemente mittels Hochfrequenzheizung und schnelles Abkühlen hergestellten Proben der Zusammensetzung

<sup>1</sup> C. DASARATHY u. W. HUME-ROTHERY, Proc. Roy. Soc. London A **286**, 141 [1965].

<sup>2</sup> H. G. MEISSNER u. K. SCHUBERT, Z. Metallk. **56**, 523 [1965].

## Magnetische, elektrische und thermische Eigenschaften der bcc- $\alpha$ -Phase im System Fe-Ga

H. WAGINI

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG  
(Z. Naturforsch. **22 a**, 143-144 [1967]; eingeg. am 20. Dezember 1966)

Nach dem Zustandsdiagramm des Systems Fe-Ga von DASARATHY u. a.<sup>1</sup> sowie von MEISSNER u. a.<sup>2</sup> beträgt