

beansprucht wird: Einmal sind die symmetrischen Triplets auch experimentell wirklich gut symmetrisch, obwohl die Frequenzmessung der Partner unabhängig erfolgt. Die beiden Teilabstände der Triplets sind im Mittel nur um etwa 7 kHz (maximal 20 kHz) ungleich. Zum anderen liefert das allgemeine spektroskopische Kombinationsprinzip noch eine Kontrollmöglichkeit. Unter den 55 Rotationsübergängen der Tab. 1 befinden sich zwei vollständige „Zyklen“ von Übergängen: Die Summe

$$\nu(1_{10} - 1_{01}) + \nu(2_{21} - 1_{10}) - \nu(2_{12} - 1_{01}) - \nu(2_{21} - 2_{12})$$

sollte verschwinden, weil es die Summe der beteiligten Terme tut, und zwar gesondert für alle vier Spezies. Ein weiterer Zyklus ist der folgende:

$$\nu(2_{21} - 2_{12}) + \nu(3_{12} - 2_{21}) - \nu(3_{03} - 2_{12}) - \nu(3_{12} - 3_{03}).$$

Die Summen für die einzelnen Spezies weichen um maximal 23 kHz von Null ab. Dies ist sehr wenig angesichts der Tatsache, daß sich die beteiligten Frequenzen über den ganzen untersuchten Bereich verteilen und zu jeder Summe vier Frequenzen beitragen, der Fehler der einzelnen Messung also noch kleiner sein wird.

Ich danke Herrn Dr. H. DREIZLER für vielfältige Hilfe, insbesondere basieren die Bemerkungen über die Störbeiträge höherer Ordnung zur Multiplettaufspaltung auf gemeinsamen Überlegungen. Herrn Prof. Dr. W. MAIER danke ich herzlich für langjährige Förderung und stetes Interesse an meiner Arbeit. Herr Dipl.-Phys. G. DENDL hat mir bei der Registrierung der Spektro-

gramme geholfen, Herr Dipl.-Phys. H. G. SCHIRDEWAHN hat die elektronischen Rechnungen ausgeführt; beiden meinen Dank.

### Nachtrag

Nach Abschluß der vorstehenden Arbeit haben wir noch zwei Übergänge mit höherem  $J$  und dementsprechend größerer Zentrifugalkorrektur vermessen können, da ein kürzlich hier erstelltes Rechenprogramm nun auch die Berechnung der reduzierten Energien für  $J > 12$  ermöglicht. Wir haben die beiden Übergänge, Tab. 2, aber nicht mehr in eine Anpassungsrechnung einbezogen, sondern sie vielmehr zur Prüfung der bisherigen Rechnung benutzt: Mit den Parameterwerten (10) und (10 a) und der Gl. (1) wurden die Frequenzen der Multiplettschwerpunkte *vorausberechnet* und mit den experimentell gefundenen verglichen. Obwohl die Zentrifugalkorrekturen mit rund 100 MHz wesentlich größer als alle in Tab. 1 vorkommenden Werte sind, ist der Unterschied zwischen berechneter und beobachteter Frequenz genau wie dort nur ein Bruchteil der Linienbreite und liegt noch in der Größenordnung der vereinigten Meß- und Rechenfehler.

Unter den in dieser Arbeit erwähnten Voraussetzungen scheint die KIVELSON-WILSON-Formel (1) also eine außerordentlich genaue Angabe der Zentrifugalkorrektur der Rotationsübergänge, auch bei Molekülen mit interner Rotation, zu gewährleisten.

## Zur Berechnung der Diffusion von radioaktiven Gasen II

(Edelgasdiffusion in Festkörpern 8)\*

Von H. GAUS

Aus dem Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Sektor Kernchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. 17 a, 297–305 [1962]; eingegangen am 14. Dezember 1961)

Die Lösung der Diffusionsgleichung mit vorgegebenem Quellterm der Form Ortsfunktion mal Zeitfunktion und Diffusionskoeffizientem der gleichen Form wird durch Integration und Substitution aus der entsprechenden Lösung der quellenfreien Gleichung mit zeitlich konstantem Koeffizienten gewonnen. Die Rechnung läßt sich auf die Diffusion von Neutronen und radioaktiven Gasen anwenden. Als Beispiel wird für letztere das zeitliche Verhalten der resultierenden Aktivität bei zeitlich stufenförmiger Änderung und harmonischen Schwingungen der Quellstärke berechnet. Dabei werden Möglichkeiten zur Messung des Diffusionskoeffizienten ohne Kenntnis der Aktivität des Probekörpers erörtert. Ferner wird das Verhalten bei zeitlicher Änderung des Diffusionskoeffizienten in Form einer abgeschragten Stufe berechnet. Das Zusammenwirken vieler Körner wird erörtert.

In Teil I dieser Untersuchung<sup>6</sup> wurde die Diffusionsgleichung für radioaktive Gase bei vorgegebener Anfangsverteilung ohne Neuproduktion betrach-

tet. Es wurde für Kugel, Zylinder und Quader der zeitliche Verlauf der Aktivität des im Körper befindlichen und des herausdiffundierten Gases berechnet.

\* Vorausgehende Publikationen siehe Anm. 1–7.

<sup>1</sup> K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technol. (Göteborg) No. 175 (1956).

<sup>2</sup> W. INTHOFF u. K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technol. (Göteborg) No. 176 (1956).

<sup>3</sup> K. E. ZIMEN u. L. DAHL, Z. Naturforsch. 12 a, 167 [1957].

<sup>4</sup> F. FELIX, Nukleonik 1, 66 [1958].

<sup>5</sup> K. E. ZIMEN, HMI-B 16, Mai 1961.

<sup>6</sup> H. GAUS, Z. Naturforsch. 16 a, 1130 [1961], im folgenden als I zitiert.

<sup>7</sup> F. FELIX u. P. SCHMELING, HMI-B 19, Nov. 1961.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Dabei wurde als räumliche Randbedingung das Verschwinden der Gaskonzentration auf der Körper-Oberfläche vorausgesetzt. In diesem Teil II soll entsprechend die Diffusion bei beliebig zeitabhängiger Neuproduktion (mit gleichbleibender Ortsabhängigkeit) berechnet werden. Die Lösungen lassen sich, auch bei zeitlich variablem Diffusionskoeffizienten, auf die Lösungen ohne Neuproduktion zurückführen, indem man diese in bekannter Weise als GREENsche Funktion betrachtet. Das gilt allgemein für beliebig geformte Körper. Für Kugel, Zylinder und Quader und für räumlich gleichmäßige Quelldichte sind diese GREENschen Funktionen (über das Volumen integriert) in I angegeben.

Als Anwendung kommt u. a. die Berechnung der Diffusion radioaktiver Gase in makroskopischen Einkristallen und Körnern von polykristallinem Material in Betracht, wenn die erwähnte räumliche Randbedingung vorausgesetzt werden kann. Hierfür werden in Abschn. 3, 4 und 5 Beispiele berechnet, die für Messungen von Interesse sein könnten. Die Diffusion von Neutronen gehorcht im Rahmen der sogen. Eingruppen-Rechnung derselben Gleichung, wobei  $\lambda$  in (1) durch die Absorption der Neutronen gegeben, d. h. durch  $v \Sigma_a$  zu ersetzen ist ( $v$  Neutronengeschwindigkeit,  $\Sigma_a$  makroskopischer Absorptionsquerschnitt oder reziproke freie Weglänge). Die berechneten Aktivitäten  $A(t)$  des Körpers sind dann bis auf den Faktor  $\lambda$  gleich dem Neutroneninhalt des Körpers und der Strom  $J_D(t)$  bezieht sich auf die Neutronen. Unter sinnvollen Voraussetzungen gilt die Rechnung in Abschn. 1 auch noch, wenn  $\lambda$  in (1) anderes Vorzeichen erhält. Das könnte für Neutronen multiplizierende Medien in Betracht kommen, soll jedoch in diesem Aufsatz nicht weiter verfolgt werden.

### 1. Integration der Diffusionsgleichung bei Zeitabhängigkeit von Quellterm und Diffusionskonstante

Wir rechnen zunächst mit der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} c(r, t) = D(t) \Delta c(r, t) - \lambda c(r, t) + q(t) p(r), \quad (1)$$

worin die gleichen Bezeichnungen wie in I gelten und  $q(t)$  die Produktionsrate (Gasatome pro  $\text{cm}^3$  und sec) und  $p(r)$  eine dimensionslose Ortsfunktion ist. Die angenommene Form des Quellterms als Pro-

dukt Ortsfunktion mal Zeitfunktion entspricht der Auslösung von Kernreaktionen durch Bestrahlung, wobei durch  $p(r)$  gegebenenfalls die Abnahme der Intensität nach dem Innern des Körpers infolge Absorption der Strahlung sowie die Randverarmung infolge des Herausfliegens von Gasatomen durch Rückstoß berücksichtigt werden kann. Beide Effekte werden hier nicht im einzelnen behandelt, die Ausdrücke für gleichmäßige Anfangsverteilung in I entsprechen  $p(r) = 1$  innerhalb,  $= 0$  außerhalb der Probe.

Es sei zunächst  $D(t)$  konstant  $= D_0$  und  $c_0(r, t)$  die Lösung der quellenfreien Gleichung mit

$$c_0(r, 0) = c_0(0) p(r), \quad (2)$$

wobei der Faktor  $c_0(0)$  aus Dimensionsgründen und um beliebig normieren zu können, zugefügt ist. Definieren wir

$$b(r, t-t') = \begin{cases} c_0(r, t-t') & \text{für } t \geq t' \\ 0 & \text{für } t < t' \end{cases},$$

so genügt  $b$  der Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} b(r, t-t') = D_0 \Delta b(r, t-t') - \lambda b(r, t-t') + c_0(0) p(r) \delta(t-t'),$$

worin also die Verteilung  $c_0(r, 0)$  zur Zeit  $t'$  hergestellt wird. Wie bekannt, zeigt Multiplikation mit  $q(t')/c_0(0)$  und Integration über  $t'$ , daß

$$\begin{aligned} c(r, t) &= \frac{1}{c_0(0)} \int_{-\infty}^{+\infty} dt' q(t') b(r, t-t') \\ &= \frac{1}{c_0(0)} \int_{-\infty}^t dt' q(t') c_0(r, t-t') \end{aligned} \quad (3)$$

der Gl. (1) mit konstantem  $D_0$  genügt. Gl. (3) wurde in I, 3 für den Fall angewendet, daß  $q(t)$  konstant  $= q$  bis  $t = 0$  ist und für  $t > 0$  verschwindet.

Wir wollen wie in I, 1 die dem Zerfall entsprechende Zeitabhängigkeit abspalten, indem wir für beliebige  $t_1$

$$c(r, t_1) = e^{-\lambda t_1} \tilde{c}(r, t_1) \quad (4)$$

setzen. Mit dieser Abspaltung auf beiden Seiten wird (3)

$$\tilde{c}(r, t) = \frac{1}{c_0(0)} \int_{-\infty}^t dt' q(t') e^{\lambda t'} \tilde{c}_0(r, t-t'). \quad (5)$$

Dies erhält man auch nach (3) für die Lösung der Diffusions-Gl. ohne Zerfallsterm mit dem Quellterm  $q(t) \exp \lambda t$ .

Es sei nun  $D(t)$  nur bis zu einem Zeitpunkt, etwa bis  $t=0$ , konstant  $=D_0$  und dann variabel. Wir definieren wieder  $u=u(t)$  durch Gl. (2) in I. Mit der Voraussetzung für  $D(t)$  ist dann  $u(t)=t$  für  $t \leq 0$ . Da  $u(t)$  mit  $t$  monoton wächst, ist durch  $u=u(t)$  implizit  $t$  eindeutig als Funktion von  $u$  gegeben. Diese Funktion bezeichnen wir mit  $\varphi(u)$ . Mit (4) erhält man dann aus (1)

$$\frac{\partial}{\partial u} \tilde{c}(r, t) = D_0 \Delta \tilde{c}(r, t) + \frac{D_0}{D(t)} e^{\lambda t} p(r) q(t),$$

worin  $t=\varphi(u)$  zu setzen ist. Damit kann man die Lösung nach (3) als Funktion von  $u$  erhalten und dann wieder  $u=u(t)$  einsetzen. So wird

$$c(r, t) = e^{-\lambda t} \tilde{c}(r, t) \quad (6)$$

$$= e^{-\lambda t} \frac{1}{c_0(0)} \int_{-\infty}^{u(t)} du' \frac{D_0}{D(t')} e^{\lambda t'} q(t') \tilde{c}_0[r, u(t) - u'],$$

worin zur Abkürzung  $\varphi(u')=t'$  gesetzt ist. Substituiert man das so definierte  $t'$  für  $u'$  als Integrationsvariable, so erhält man

$$c(r, t) = e^{-\lambda t} \frac{1}{c_0(0)} \int_{-\infty}^t dt' e^{\lambda t'} q(t') \tilde{c}_0[r, u(t) - u(t')] \quad (7)$$

oder auch

$$c(r, t) = \frac{1}{c_0(0)} \int_0^\infty d\tau e^{-\lambda \tau} q(t-\tau) \cdot \tilde{c}_0[r, u(t) - u(t-\tau)]. \quad (8)$$

In diesen Gleichungen ist also

$$\tilde{c}_0(r, u_2 - u_1) = \exp(\lambda[u_2 - u_1]) c_0(r, u_2 - u_1),$$

wobei  $c_0(r, t)$  die oben erwähnte Lösung für konstantes  $D_0$  mit der Anfangsbedingung (2) ist.

Die Richtigkeit von (6) bis (8) läßt sich durch Einsetzen in (1) prüfen, wenn man berücksichtigt, daß  $c_0$  eine Lösung der quellenfreien Gleichung ist. Die Gln. (6) bis (8) ändern sich nicht, wenn man  $u$  durch Integration von  $t_0$  aus mit  $D_0=D(t_0)$  definiert. Durch Summation von Gleichungen der Form (1) lassen sich Gleichungen mit allgemeinerer Form des Quellterms behandeln\*.

## 2. Zusammenhang von Gasstrom und Aktivität

Bei Messungen an Probekörpern, in denen aktives Gas durch Kernreaktionen entsteht, wird direkt meistens die Aktivität des herausgeströmten Gases im ganzen als Funktion der Zeit gemessen (siehe Anm. <sup>1-7</sup>). Der heraustretende Gasstrom kann durch Differenzieren bestimmt, bei größerer Intensität auch direkt gemessen werden. Da man die Aktivität des Körpers durch Integration von  $c(r, t)$  über das Volumen und Multiplikation mit  $\lambda$  erhält, läßt sich auch die Aktivität bei Neuproduktion in der Weise von (6) bis (8) auf die ohne Neuproduktion zurückführen, wenn ungestörte Diffusion stattfindet.

Den Diffusionsstrom  $J_D$  (Gasatome pro sec) durch die Oberfläche des Körpers kann man dann aus der Aktivität bestimmen; man erhält aus (1) durch Integration über das Volumen

$$J_D(t) = Q^*(t) - \frac{1}{\lambda} \dot{A}(t) - A(t) \quad (9)$$

$$\text{mit} \quad Q^*(t) = q(t) \cdot \int p(r) dV. \quad (10)$$

Hier bezeichnet  $J_D(t)$  den durch Diffusion heraustretenden Strom und  $Q^*(t)$  ist das Volumenintegral der Quellen für die Diffusion, d. h. in  $p(r)$  muß eine etwaige Randverarmung durch Rückstoß<sup>8</sup> mitgerechnet werden. Die durch Rückstoß direkt herausfliegenden Gasatome (Index R) werden aber im allgemeinen bei der außen befindlichen Aktivität mitgemessen, wir bezeichnen die entstehenden Summen mit  $J$  bzw.  $A^G$ . Für  $J$  gilt ersichtlich wieder (9) mit  $Q$  an Stelle von  $Q^*$ , wobei  $Q(t) dt$  die Gesamtzahl der in  $dt$  entstehenden Gasatome ist. Genau so muß gelten

$$A(t) + A^G(t) = \lambda \int_{-\infty}^t \exp\{-\lambda(t-t')\} Q(t') dt', \quad (11)$$

und für die Aktivität  $A^G(t)$  des ab  $t=0$  herausbeförderten Gases gilt wieder I, Gl. (29). Für die Aktivität des im ganzen herausbeförderten Gases geht die Integration von  $-\infty$  bis  $t$ .

Bei stationärem, zeitlich konstantem Zustand (Index s) folgt aus (9) und I, Gl. (30) natürlich

$$A_s = Q - J_s = Q^* - J_{Ds}, \quad A_s^G = J_s. \quad (12)$$

\* Zusatz b. d. Korr.: Gln. (6) bis (8) gelten ersichtlich auch noch, wenn  $\Delta$  in (1) und (3) durch einen anderen linearen, von  $t$  unabhängigen Operator, z. B. durch  $\text{div } a(r) \text{ grad}$ , ersetzt wird und  $c_0(r, t)$  die Lösung der entsprechenden homogenen Gleichung ist. Somit läßt sich

auch für ortsabhängigen Diffusionskoeffizienten die Zeitabhängigkeit in obiger Weise berücksichtigen, wenn sie durch einen gemeinsamen Faktor ausgedrückt werden kann, d. h. für  $D=D(t) \cdot a(r)$ .

<sup>8</sup> S. FLÜGGE u. K.E. ZIMEN, Z. physik. Chem. (B) **42**, 179 [1939].

Für diesen Fall definieren FLÜGGE und ZIMEN<sup>8</sup> als Emaniervermögen des Körpers

$$\varepsilon = J_s/Q = \varepsilon_D + \varepsilon_R$$

mit  $\varepsilon_D = J_{Ds}/Q$  und  $\varepsilon_R = J_{Rs}/Q$ . (13)

Für zeitlich veränderliche Vorgänge erweitern diese Autoren die Definition, was wir hier nicht benutzen wollen.

Der Transport durch Rückstoß kann in der Diffusions-Gl. (1) in einfacher Weise durch  $p(r)$  berücksichtigt werden, weil er keine Zeit erfordert (und der jeweiligen Reaktionsrate proportional ist). Anders verhält es sich mit dem Heraustreiben von Gasatomen durch Umbau des Gitters, was bei Temperaturänderungen geschehen kann<sup>9</sup>. Dieser Effekt müßte besonders berechnet werden, eventuell durch zusätzliche Terme in (1). Gln. (11) und (9) mit  $Q$  und  $J$  gelten jedoch als Erhaltungssätze allgemein.

### 3. Zeitliche konstante Produktion und stufenförmige Änderung

In diesem und dem folgenden Abschnitt wollen wir mit konstantem Diffusionskoeffizienten rechnen. Ist auch die Produktionsrate  $q$  zeitlich konstant, so befindet sich der Probekörper in dem in I, Abschn. 3, betrachteten Zustand bei  $t=0$ , d. h. es ist

$$A_s = A_1(0) = (1 - \varepsilon) Q, \quad (14)$$

$$A_s^G = Q - A_1(0) = \varepsilon Q. \quad (15)$$

In I, Abschn. 3, wurde  $A_1(t)$  für einige Körper berechnet für den Fall, daß die Randverarmung durch Rückstoß vernachlässigt und mit räumlich gleichmäßiger Produktion gerechnet werden kann. Ist diese Voraussetzung erfüllt und das in I, Gl. (22) definierte  $\beta$  hinreichend klein, so ist Gl. (14) identisch mit Gl. (25) in Teil I; dann ist also

$$\varepsilon_D = \beta. \quad (16)$$

Unter den genannten Bedingungen, die z. B. für makroskopische Körper meistens erfüllt sind, läßt sich also das Emaniervermögen oder die Aufteilung der Produktion in Zerfälle innerhalb und außerhalb der Probe für verschiedene Körperformen allgemein angeben. Das hat folgenden Grund: Wie bekannt<sup>8</sup> und kürzlich besonders von MILLER dargelegt<sup>10</sup>, ist die Diffusion (ohne Neuproduktion) bei gleichmäßi-

ger räumlicher Anfangsverteilung für kleine Zeiten  $t$  auf die Schichten nahe der Oberfläche beschränkt, wobei die „Diffusionstiefe“ durch  $\sqrt{D t}$  gegeben ist (s. Anm. <sup>10</sup>).  $V/F$  ist bei einfachen Körpern ein Maß für die „Dicke“ des Körpers und  $\beta$  also das Verhältnis von Diffusionstiefe nach einer mittleren Lebensdauer zu dieser Dicke. Ist  $\beta$  klein, so spielt bei zeitlich gleichmäßiger Neuproduktion in Summa nur die Diffusion in den Randschichten eine Rolle, da die Anteile mit größerer Diffusionstiefe wegen des Zerfalls gegen die aus den Randschichten zu vernachlässigen sind. Für größere  $\beta$  kann man  $\varepsilon_D$  aus der stationären Lösung der Diffusions-Gl. erhalten; in dieser Weise ist  $\varepsilon_D$  für die Kugel auch bei Randverarmung durch Rückstoß in <sup>8</sup> berechnet. Ohne Randverarmung durch Rückstoß läßt sich  $\varepsilon_D$  für Kugel, Zylinder und Quader auch nach (14) aus den in I, Gln. (20) und (21) angegebenen Reihen mit  $t=0$  berechnen.

Wir betrachten noch eine stufenförmige zeitliche Änderung der Produktionsrate bei  $t=0$ , die sich experimentell bei Bestrahlung z. B. durch Anbringen oder Wegnehmen eines Absorbers bewirken läßt. Dabei soll sich vor dem Sprung ein stationärer Zustand (Index s) eingestellt haben und das heraus tretende Gas fortlaufend gesammelt werden. Es genügt, ein Stufe der Produktionsrate von  $q$  auf 0 anzunehmen, da sich die Aktivität auf Grund einer etwa verbleibenden Restproduktion einfach addiert. Wir kennzeichnen den Verlauf bei der erwähnten Stufe mit dem Index 2. Das Verhalten bei einem Sprung der Produktion von 0 auf  $q$  (Index 3) ergibt sich damit auch, da sich ja bei einem gleichzeitigen Auftreten beider Sprünge nichts ändert, also z. B. für die außenbefindliche Aktivität

$$A_2^G(t) + A_3^G(t) = A_s^G \quad (17)$$

gilt. Der Vorgang 2 ist identisch mit dem in I, 3 diskutierten bis auf das Vorhandensein der Aktivität  $A_s^G = A_2^G(0)$  für  $t=0$ . Während aber in I auf die Aktivität des Körpers bezogen wurde, wollen wir jetzt auf die eben genannte außen befindliche Aktivität beziehen, die auch während der Bestrahlung meßbar ist. Da bis  $t=0$  stationärer Zustand herrscht, ist

$$A_1(0) + A_2^G(0) = Q$$

und folglich  $A_2^G(t) = Q e^{-\lambda t} - A_1(t)$ . (18)

<sup>9</sup> HJ. MATZKE u. R. LINDNER, Z. Naturforschg. **16 a**, 845 [1961], dort weitere Hinweise.

<sup>10</sup> L. MILLER, LAMS-2437, Sept. 1960.



Drückt man  $Q$  nach (20) durch das meßbare  $A_s^G$  aus, so wird mit (12) und (13)

$$A_2^G(t) = A_s^G e^{-\lambda t} (1/\varepsilon) [1 - (1 - \varepsilon_R) \cdot A_1(t)/Q^*]. \quad (19)$$

Zur Berechnung von  $A_1(t)$  muß gegebenenfalls die Randverarmung durch Rückstoß bekannt sein. In I, 3 ist  $A_1(t)$  für räumlich gleichmäßigen Diffusions-Quellterm in (1) ausgerechnet. Allgemein ist die eckige Klammer in (19) gleich  $\varepsilon$  für  $t=0$  und strebt gegen 1 für  $t \rightarrow \infty$ . Wenn also der asymptotische Wert von  $A_2^G(t) \exp \lambda t$  meßbar ist, was für große  $\beta$  der Fall sein dürfte, erhält man daraus  $\varepsilon$ . [Natürlich kann  $\varepsilon$  einfacher nach (15) gemessen werden, wenn es möglich ist, die Produktion  $Q$  zu bestimmen.] Wie FLÜGGE und ZIMEN<sup>8</sup> gezeigt haben, kann man bei solchen stufenförmigen Änderungen auch die Anteile  $\varepsilon_D$  und  $\varepsilon_R$  einzeln bestimmen. Bei einer unstetigen Änderung von  $q$  folgt der Rückstoß-Anteil des Stromes  $J$  sofort, der Diffusionsanteil nur stetig<sup>8</sup>. Entsprechend verhält sich die Steigung von  $A_2^G(t)$ , die für  $t=0$  proportional zu  $(\varepsilon_R/\varepsilon)$  wird.

Für beliebige  $\beta$  wird die Bestimmung der Diffusionskonstanten bzw. des  $\varepsilon_D$  aus dem gemessenen Verlauf  $A_2^G(t)$  nach (19) gegenüber I dadurch erschwert, daß die rechte Seite der Gleichung  $-\varepsilon_R$  als bekannt angenommen — jetzt die Diffusionskonstante nicht nur in der Form  $\xi(t)$ ,  $\eta(t)$  nach I, (7) und (8) enthält, sondern auch noch extra als Parameter. Trotzdem könnte es mitunter zweckmäßig sein, die Messungen auf  $A_s^G$  statt auf  $A_1(0)$  zu beziehen, weil die Messung von letzterem meistens eine Strukturänderung des Körpers bedingt (durch starkes Erhitzen oder chemisches Auflösen), so daß die Messung nicht wiederholt werden kann und weil während der Bestrahlung leichter  $A_s^G$  bestimmt werden kann.

#### 4. Zeitlich periodische Produktion

Eine weitere Möglichkeit zur Messung des Diffusionskoeffizienten ohne Kenntnis der Produktionsrate besteht — wenigstens prinzipiell — bei zeitlich harmonischen Schwingungen der Produktion. Diese könnten bei Bestrahlung zum Beispiel durch geeignet geformte rotierende Absorber bewirkt werden. Zur Berechnung setzen wir in (1)

$$q(t) = q_a e^{i\omega t} \quad (20)$$

mit reellem  $q_a$  und bestimmen Betrag und Phase der entstehenden Aktivität. Zu (20) ist rechts noch ein konstanter positiver Betrag größer  $q_a$  addiert zu denken, den wir im folgenden fortlassen, da sich die entsprechende Aktivität einfach addiert. Die Lösungen von (1) mit (20) kann man nach (3) erhalten; einfacher ist es jedoch, in bekannter Weise mit Exponentialansatz von (1) auszugehen, und in der stationären Lösung  $\lambda$  durch  $\lambda + i\omega$  zu ersetzen.

Beim Übergang zur Aktivität  $A(t)$  des Probekörpers darf jedoch der dem Zerfall entsprechende Faktor  $\lambda$  nicht mit verallgemeinert werden. Man erhält also als Aktivität des Körpers

$$A(t) = A_a e^{i\omega t} = \frac{\lambda}{\lambda + i\omega} A_s(\lambda + i\omega) e^{i\omega t}, \quad (21)$$

wobei die Klammer rechts die Abhängigkeit von dem Parameter  $\lambda$  ausdrückt. Der Index  $a$  bedeutet, daß es sich um die komplexe Amplitude zum Zeitfaktor  $\exp i\omega t$  handelt. Für die außen befindliche Aktivität ergibt sich nach (11), wenn das ausströmende Gas wieder fortlaufend gesammelt wird, eine entsprechende Gleichung. Wir wollen die Frequenz mit der Zerfallskonstanten als Einheit messen und durch einen Tangens ausdrücken, indem wir setzen

$$\omega/\lambda = \alpha = \operatorname{tg} \chi \quad \text{mit} \quad 0 \leq \chi < \pi/2.$$

Der Übergang vom Strom  $J(t)$  zur Aktivität  $A^G(t)$  bewirkt dann nach I (29) (bei Integration von  $-\infty$ ) bei der Amplitude eine Drehung um den Phasenwinkel  $-\chi$

$$A_a^G = \frac{1}{1+i\alpha} J_a = \frac{1}{\sqrt{1+\alpha^2}} J_a e^{-i\chi}.$$

Setzt man dies in (11) ein, so erhält man

$$J_a + (1+i\alpha) A_a = Q_a,$$

was mit (20) auch aus der Diffusionsgleichung folgt, hiernach aber für jeden Transport gilt, sofern auch die Zeitabhängigkeit von  $J(t)$  und  $A(t)$  eine harmonische Schwingung ist.

Nach obigem gilt für den Diffusionsanteil des Stromes

$$J_{Da} = J_{Ds}(\lambda + i\omega),$$

worin rechts wieder die Abhängigkeit des stationären Stromes von  $\lambda$  ausgedrückt ist. Mithin gilt nach (13) auch

$$J_{Da} = \varepsilon_D(\lambda + i\omega) Q_a. \quad (22)$$

Findet noch ein direkter Transport nach außen durch Rückstoß statt, so erleidet der entsprechende Strom  $J_R(t)$  keine Phasenverschiebung gegenüber dem Quellterm, es ist

$$J_{Ra} = \varepsilon_R Q_a \quad (23)$$

mit reellem  $\varepsilon_R$ . Die Amplitude des Gesamtstromes erhält man durch Addition von (22) und (23).

Zur Erläuterung betrachten wir den einfachen Fall, daß  $\beta$  klein ist im Sinne von I, 3. Dann erhält man, wenn zunächst keine Rückstoßeffekte mitwirken, nach (15), (16) und I, (22)

$$A_{Da}^G = \frac{Q_a}{1+i\alpha} \beta \frac{1}{1+i\alpha} = \frac{\beta Q_a}{(1+\alpha^2)^{1/4}} \exp(-i \frac{3}{2} \chi). \quad (24)$$

Die Phasenverschiebung gegenüber der Aktivierung hängt in diesem Fall also nur von der Frequenz und gar nicht von der Diffusionskonstante bzw. von  $\beta$  ab. Die Phasenverschiebung des Stromes ist  $-\chi/2$ . Findet gleichzeitig ein Transport durch Rückstoß statt, so ergibt sich mit (23) für den Gesamtstrom an Stelle von  $-\chi/2$  die Phasenverschiebung  $-\psi$  mit

$$\tan \psi = \frac{\sin(\chi/2)}{\cos(\chi/2) + (\varepsilon_R/\varepsilon_D)(1+\alpha^2)^{1/4}}. \quad (25)$$

Hier ist  $\varepsilon_D$  für  $\beta$  geschrieben entsprechend der angenommenen Kleinheit von  $\beta$ . Bei dieser muß aber  $\varepsilon_R \ll \varepsilon_D$  sein, so daß  $\varepsilon_R/\varepsilon$  kaum nach der einfachen Gl. (25) zu messen ist. Die Frequenz  $\alpha$  kann nicht beliebig erhöht werden, da die Schwingungsamplitude nach (24) etwa mit  $\alpha^{-3/2}$  abnimmt und die Schwingung von dem anfangs erwähnten konstanten Betrag, der mindestens gleich  $\varepsilon Q_a$  ist, zu unterscheiden sein muß.

Für größere  $\beta$  erweist sich jedoch die Phasenverschiebung in einem Bereich von  $\chi$  als abhängig von der Diffusionskonstanten, so daß durch Messungen u. U. Rückschlüsse auf den Wert der Diffusionskonstanten möglich sind.

## 5. Zeitlich veränderliche Diffusionskonstante

Die Wirkung einer zeitlichen Änderung des Diffusionskoeffizienten bei zeitlich konstantem Quellterm wollen wir am Beispiel eines stetigen Überganges von  $D_0$  auf  $D_1$  in Form einer abgeschrägten Stufe betrachten. Entsprechende Messungen und numerische Rechnungen mit Digitalrechner sind von STUBBS

und WALTON in Harwell durchgeführt<sup>11</sup>. Es sei

$$\begin{aligned} D(t) &= D_0 \\ D(t) &= D_0 + (D_1 - D_0) \frac{(t-t_0)}{(t_1-t_0)} \text{ für } t_0 \leq t \leq t_1, \\ \text{und} \\ D(t) &= D_1 \end{aligned} \quad (26)$$

Wir berechnen wieder die Gesamtaktivität des Körpers bzw. des herausdiffundierten Gases sowie den Diffusionsstrom als Funktion der Zeit. Die Dichte  $c(r, t)$  kann in genau gleicher Weise berechnet werden.

Wir bezeichnen jetzt die Lösung der quellenfreien Gleichung mit konstantem Diffusionskoeffizienten und mit der Anfangsbedingung (2) mit  $c_0^{(0)}(r, t)$  bzw.  $c_0^{(1)}(r, t)$ , wobei sich die eingeklammerten Indizes auf den Wert der zugrunde gelegten Diffusionskonstanten beziehen. Ferner wollen wir diese Lösungen nach (2) normieren mit

$$\lambda c_0(0) = q, \quad (27)$$

so daß nach Gl. (10) und (2) in beiden Fällen  $A_0(0) = Q^*$  wird. Dann gilt

$$\tilde{c}_0^{(1)}(r, t) = \tilde{c}_0^{(0)}[r, (D_1/D_0) t]. \quad (28)$$

Dies folgt aus I, Gl. (4) bzw. indem man  $\tilde{c}^{(1)}$  als Lösung der Diffusionsgleichung ohne Zerfallsterm mit dem Quellterm  $c_0(0) p(r) \delta(t)$  betrachtet und in der Gleichung  $t = (D_1/D_0) t'$  setzt.

Der zeitliche Verlauf der Aktivität ist nach (7) mit (27) gegeben durch

$$A(t) = e^{-\lambda t} \lambda \int_{-\infty}^t dt' e^{\lambda t'} \tilde{A}_0^{(0)}[u(t) - u(t')]. \quad (29)$$

Wir wollen das Integral für  $t \geq t_1$  ausrechnen, d. h. für die Zeit nach dem Anstieg. Für diese Zeit wird nach I, Gl. (4) und (26)

für  $t' \leq t_0$ :

$$u(t) - u(t') = t_1 + \frac{D_1 - D_0}{D_0} \frac{1}{2} (t_1 - t_0) + \frac{D_1}{D_0} (t - t_1) - t';$$

für  $t_0 \leq t' \leq t_1$ :

$$\begin{aligned} u(t) - u(t') &= t_1 + \frac{D_1 - D_0}{D_0} \frac{1}{2} \left[ (t_1 - t_0) - \frac{(t' - t_0)^2}{t_1 - t_0} \right] \\ &\quad + \frac{D_1}{D_0} (t - t_1) - t'; \end{aligned}$$

für  $t_1 \leq t'$ :

$$u(t) - u(t') = \frac{D_1}{D_0} (t - t').$$

<sup>11</sup> F. J. STUBBS u. G. N. WALTON, AERE-R 3093, Okt. 1959.

Um möglichst die bekannten Funktionen  $A_1(t)$  zu erhalten, zerlegen wir das Integral in (29) entsprechend den eben angegebenen Intervallen in drei Summanden und schreiben den dritten Summanden als Differenz:

$$\int_{-\infty}^t = \int_{-\infty}^{t_0} + \int_{t_0}^{t_1} + \left( \int_{t_1}^{\infty} - \int_t^{\infty} \right) \quad (30)$$

Mit Ausnahme des zweiten Summanden kann man nun die Integrale nach I (19) hinschreiben, wenn man in den letzten beiden im Integranden gemäß (28) zu  $A_0^{(1)}$  übergeht. Den zweiten Summanden wollen wir hier nur genähert mit SIMPSONscher Regel ausrechnen. Dann wird für  $t \geq t_1$

$$\begin{aligned} A(t) = & \exp\{-\lambda(t-t_0)\} \tilde{A}_1^{(0)}(w_0) \\ & + \frac{\lambda(t_1-t_0)}{6} \left[ \exp\{-\lambda(t-t_0)\} \tilde{A}_0^{(0)}(w_0) \right. \\ & + \exp\{-\lambda(t-t_1)\} \tilde{A}_0^{(0)}\left(\frac{D_1}{D_0}(t-t_1)\right) \\ & + 4 \exp\{-\lambda(t-\frac{1}{2}(t_1+t_0))\} \tilde{A}_0^{(0)}(w_m) \left. \right] \\ & + A_s^{(1)} + A_1^{(1)}(t-t_1) \end{aligned} \quad (31)$$

mit

$$\begin{aligned} w_0 &= \frac{D_0+D_1}{2D_0}(t_1-t_0) + \frac{D_1}{D_0}(t-t_1), \\ w_m &= \frac{1}{2}(t_1-t_0) + \frac{3}{8}\frac{D_1-D_0}{D_0}(t_1-t_0) + \frac{D_1}{D_0}(t-t_1). \end{aligned} \quad (32)$$

Im Grenzfall eines plötzlichen stufenförmigen Anstieges (oder Abfalls) von  $D_0$  auf  $D_1$  erhält man mit  $t_1 = t_0$  und der Kürze halber  $t_0 = 0$

$$A(t) = e^{-\lambda t} \tilde{A}_1^{(0)}\left(\frac{D_1}{D_0}t\right) + A_s^{(1)} - A_1^{(1)}(t). \quad (33)$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung ist leicht direkt zu erkennen: Für  $t=0$  heben sich die beiden letzten Summanden auf und es bleibt  $A_1^{(0)}(0) = A_s^{(0)}$  wie es sein muß, für  $t \rightarrow \infty$  ergibt sich richtig  $A_s^{(1)}$ . Ferner ist ersichtlich der zweite Term eine (über das Volumen integrierte) Lösung der inhomogenen und der erste sowie letzte Term eine solche der homogenen Gleichung mit  $D_1$ . Bei räumlich gleichmäßiger Aktivierung kann man in (31) und (33) die in I (20), (21) berechneten Funktionen einsetzen ( $Vq=Q^*$ ).

Die Aktivität  $A_D^G(t)$  des herausdiffundierten, fortlaufend gesammelten Gases ergibt sich nach (11) aus

$$A_D^G(t) = Q^* - A(t) = A_s^{(1)} + A_{Ds}^{(1)G} - A(t),$$

worin rechts  $Q^*$  durch die stationären Werte bei  $D_1$  ausgedrückt ist. Ein etwaiger zeitlich konstanter Rückstoßanteil addiert sich einfach bzw. fällt heraus, wenn man die Differenz bildet

$$A^G(t) - A_s^G = A_D^{(G)}(t) - A_{Ds}^G.$$

Das zeitliche Verhalten des Diffusionsstromes  $J_D(t)$  läßt sich nach (9) bestimmen. Zur Ausrechnung wollen wir die streng berechneten Teile von  $A(t)$  in der Form (31) einsetzen und benutzen, daß nach I, Gl. (19) mit der Normierung (27)

$$\frac{1}{\lambda} \frac{d}{dt} A_1(t) = -A_0(t)$$

ist. Den zweiten Summanden von (30) wollen wir unter dem Integral differenzieren [vgl. (29)] und benutzen, daß nach I, Gl. (30)

$$\frac{1}{\lambda} \frac{d}{dt} \tilde{A}_0(t) = -\tilde{J}_0(t)$$

ist, wobei  $J_0(t)$  der Strom bei der in I, Abschn. 2 angenommenen Randbedingung ist. Dann ergibt sich wieder für  $t \geq t_1$

$$\begin{aligned} J_D(t) = & \frac{D_1}{D_0} e^{-\lambda(t-t_0)} [\tilde{A}_0^{(0)}(w_0) - \tilde{A}_1^{(0)}(w_0)] + J_m(t) \\ & + J_{Ds}^{(1)} - [A_0^{(1)}(t-t_1) - A_1^{(1)}(t-t_1)] \end{aligned} \quad (34)$$

mit

$$J_m(t) = \frac{D_1}{D_0} \int_{t_0}^{t_1} \lambda dt' e^{-\lambda(t-t')} \tilde{J}_0^{(0)}[u(t) - u(t')], \quad (35)$$

wobei  $u(t) - u(t')$  wie nach (29) angegeben einzusetzen ist.

Für  $t \rightarrow \infty$  bleibt in (34) nur  $J_{Ds}^{(1)}$ , wie es sein muß. Die eckigen Klammern sind positiv definit, sie geben den Unterschied der Aktivität ohne Neuproduktion bei der Anfangsverteilung  $p(x) Q/\lambda$  minus der bei der Anfangsverteilung mit Randverarmung durch Diffusion an, wobei in der einen noch die Zeitskala der Diffusion gemäß (32) umgestellt ist. Sie gehen deshalb im allgemeinen mit wachsendem  $t$  beträchtlich stärker gegen Null als die einzelnen Funktionen in ihnen. Für  $t = t_1$  ist die zweite Klammer gleich  $J_{Ds}^{(1)}$ . Ist speziell  $t_0 = t_1$ , d. h. findet ein Sprung der Diffusionskonstanten statt, so verschwindet  $J_m(t)$  und  $w_0$  wird nach (32) gleich

$$(D_1/D_0)(t-t_1).$$

Dann bleibt für  $t = t_1$  also  $(D_1/D_0)$  mal  $J_{Ds}^{(0)}$ , d. h. der Strom folgt dem Sprung unmittelbar<sup>11</sup> (vgl. I, Abschn. 4). Wegen des erwähnten Abfalles der

Klammern ergibt sich eine scharfe Spitze. Erfolgt der Anstieg in endlicher Zeit, so wird die Höhe der Spitze bei  $t=t_1$  durch den ersten Term in (34) reduziert, da dann nach (32)  $w_0 > 0$  bereits für  $t=t_1$  ist. Ferner wird der Abfall verbreitert. Für  $t \rightarrow \infty$  ergibt sich in beiden Fällen der  $D_1$  entsprechende stationäre Wert, wie es sein muß.

Ist das in I, Gl. (22) definierte  $\beta$  und die Anstiegszeit  $(t_1 - t_0)$  hinreichend klein, so kann man in (31) und (34) für  $A_0$  die Näherung von INTHOFF und ZIMEN [I, Gl. (15)], für  $A_1$  die entsprechende Näherung I, Gl. (24) und für  $J_0$  schließlich I, Gl. (33) einsetzen. In Abb. 1 sind auf diese Weise berechnete Kurven für

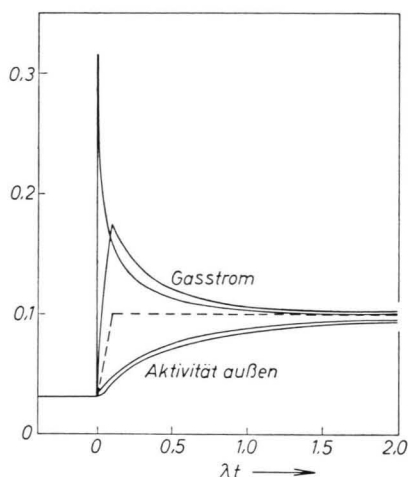


Abb. 1. Diffusionsstrom und Aktivität des herausdiffundierten Gases bei Anstieg des Emaniervermögens von 0,0316 auf 0,1 mit Vergrößerung der Diffusionskonstanten um den Faktor 10. Für sprunghaften Anstieg sowie für linearen Anstieg in der Zeit 0 bis  $0,1 \lambda t$ . Ordinate: Zahl der herausdiffundierenden Atome bzw. Zahl der Zerfälle pro ein im Körper entstehendes Atom. Gestrichelte Linie: Emaniervermögen (bei linearem Anstieg); im Grenzfall sehr langsamen Anstieges fallen die drei Kurven zusammen.

$$D_1 = 10 D_0 \quad \text{und} \quad \beta^{(1)} = 0,1, \quad \beta^{(0)} = 0,0316$$

aufgetragen, einmal für sprunghaften Anstieg und sodann für  $\lambda(t_1 - t_0) = 0,1$ . Das Integral (35) kann für  $t > t_1$ , wie in (31) durch Zerlegung berechnet werden; bei  $t=t_1$  wird der Integrand für  $t'=t_1$  unendlich, so daß man — mindestens am rechten Rand — anders approximieren muß, z. B. durch Einsetzen von I, Gl. (33) und Entwickeln der Exponentialfunktion. Der Verlauf für  $t_0 \leq t \leq t_1$  läßt sich ersichtlich in gleicher Weise berechnen.

Der entgegengesetzte Grenzfall  $\beta \gg 1$  entspricht z. B. der Diffusion aus hinreichend kleinen Kugeln

oder dünnen Blättchen, bei der sich wieder Vereinfachungen ergeben. Wir wollen den Strom bei einem Sprung der Diffusionskonstanten nach (34) berechnen. Bei räumlich gleichförmiger Aktivierung wird für eine „unendlich ausgedehnte“ Platte der Dicke  $L$  nach I, Gl. (8) und I, Gl. (21) (mit  $\alpha \rightarrow \infty$ ):

$$\tilde{A}_0^{(0)} \left( \frac{D_1}{D_0} t \right) - \tilde{A}_1^{(0)} \left( \frac{D_1}{D_0} t \right) = Q^* \cdot \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\eta_0}{1 + (2m+1)^2 \eta_0} \exp \left[ - \left\{ (2m+1) \frac{\pi}{L} \right\}^2 D_1 t \right].$$

Für hinreichend dünne Blättchen, d. h. für

$$(\pi/L)^2 (D_1/\lambda) \gg 1$$

ist schon ab kleinen Zeiten (bezügl.  $1/\lambda$ ) nur der Summand mit  $m=0$  wesentlich. Das gilt auch für die in (34) zu bildende Differenz, da sich für die zweite Klammer eine Reihe mit gleichen Exponentialfunktionen ergibt. Mithin wird für diese Zeiten ( $\lambda t > 0$ ):

$$J_D(t) \approx J_{Ds}^{(1)} + Q^* \frac{8}{\pi^2} \eta_1 \left( \frac{1}{1+\eta_0} - \frac{1}{1+\eta_1} \right) \cdot \exp \left[ -\lambda t - (\pi/L)^2 D_1 t \right], \quad (36)$$

worin  $\eta_1 = (D_1/D_0) \eta_0$ , vgl. I, Gl. (21). Für  $t=0$  ergibt sich, wie früher erklärt,  $J = (D_1/D_0) J_{Ds}^{(0)}$ .

Der stationäre Wert des Stromes für ein Blättchen ergibt sich durch Entwicklung des Ausdruckes für eine unendlich ausgedehnte Platte zu

$$J_{Ds}^{(0)} = Q^* [1 - \pi^2/(12 \eta_0)].$$

Mit dem entsprechenden Ausdruck für  $J_{Ds}^{(1)}$  ergäbe (36) für  $t=0$  (mit  $8/\pi^2 \approx \pi^2/12$ ):

$$\frac{J_D(0)}{Q} \approx \frac{\eta_1}{\eta_0} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{\eta_0} \right) - \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \right) \left( \frac{\eta_1}{\eta_0} - 1 \right),$$

also einen um den letzten Term zu geringen Wert [maximaler Fehler von (36)]<sup>12</sup>.

Bei einem Abfall der Diffusionskonstanten, z. B. beim Durchlaufen der obigen Stufe in umgekehrter

<sup>12</sup> In K. E. ZIMEN, Z. phys. Chem. **192**, 1 [1942] ist ein sogen. Spitzeneffekt für dünne Blättchen genähert berechnet worden, wobei sich eine der obigen Gl. (36) ähnliche Gleichung ergab [dort Gl. (37)]. Bei Annahme von Diffusion ist die dortige Rechnung nicht streng, weil bei gegebener Diffusionskonstanten mit zeitlichen konstanten „Geschwindigkeitskonstanten  $k$ “ gerechnet wird, was der Behandlung nur einer FOURIER-Komponente entspricht. Der Diffusionsstrom hängt aber vom jeweiligen Profil der Gaskonzentration ab, das sich im stationären Fall nicht durch nur eine FOURIER-Komponente darstellen läßt.



Richtung, ergibt sich ein entsprechendes Bild; der Strom hat eine Spitze nach unten, die jedoch wegen des langsameren Anwachsens von  $w_0$  verbreitert ist.

## 6. Diffusion aus vielen Körnern

Wir betrachten noch kurz das Zusammenwirken vieler Körner (Index  $i$ ). Einfache Summation der wie früher berechneten Beiträge kann bei Diffusion aus losen Pulvern und auch bei gesintertem Material angenommen werden, wenn die zur Diffusion aus den Fugen erforderliche Zeit gegenüber der aus den Körnern vernachlässigbar ist. Im Gültigkeitsbereich der Näherung von INTHOFF und ZIMEN erhält man dann für den in I, Gl. (6) definierten korrigierten Bruchteil (ohne Neuproduktion) für die gesamte Probe bei vorausgegangener räumlich gleichförmiger Aktivierung

$$F(t) = \frac{\sum A_i G(t)}{\sum A_i(0)} e^{\lambda t} = \frac{\sum F_i}{\sum V_i} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \int_0^t D(t') dt' \right)^{1/2}. \quad (37)$$

Ein äquivalenter Ausdruck ist von MILLER<sup>10</sup> angegeben; wie dort betont, ergibt sich also für diese kleinen Zeiten als meßbare Größe ein einfacher Mittelwert an Stelle des  $\xi(t)$ ,  $\eta(t)$  von I, Abschn. 2, aus dem sich  $D$  entnehmen läßt, wenn  $(\sum F_i)/(\sum V_i)$  bestimmbar ist.

Ein etwaiger zusätzlicher Gastransport durch irgendwelche Prozesse<sup>9</sup> kann an anderem Zeitverhalten als (37) entspricht erkannt und eventuell (bei kurzer Zeitdauer) gesondert bestimmt werden. Beim Übergang auf höhere Temperaturen muß man beachten, daß sich möglicherweise  $(\sum F_i)/(\sum V_i)$  durch Vorgänge wie Umkristallisation ändert. Wird durch derartige Prozesse das Profil der Gaskonzentration in den einzelnen Körnern geändert, so wird die Gültigkeit von (37) fraglich, da diese Gleichung nur für kleine Zeiten bezügl. Diffusion gilt und deshalb die Anfangsbedingung (wenigstens in den Randschichten) wesentlich ist.

Für größere Zeiten kann man für einfach geformte Körner bei Kenntnis der Häufigkeit der verschiedenen Korngrößen eine Summation der entsprechenden Gleichungen, z. B. von I, Gl. (7) oder (19) vornehmen und in dieser Weise bei gegebener Diffusionskonstanten eine Abschätzung über den Zeitverlauf der Aktivität erhalten<sup>13</sup>. Dieser Verlauf ist jedoch nicht mehr Funktion eines einfachen Mittelwertes wie in (37). Die Form des zeitlichen Verlaufes erweist sich als stark abhängig von der angenommenen Verteilung, so daß aus einer Messung im allgemeinen wohl höchstens grobe Rückschlüsse auf den Wert der Diffusionskonstanten möglich sind. Das gilt noch mehr bei kompliziert geformten Körnern.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß man in (3) auch empirisch ermittelte Werte für  $q(t')$  einsetzen kann, z. B. den summarischen Strom  $J(t)$  aus einem Pulver nach Aktivierung. Nach Integration über das Volumen erhält man

$$A(t) = \int_{-\infty}^t dt' J(t') \frac{A_0(t-t')}{A_0(0)}.$$

Hier kann man  $A_0(t-t')$  z. B. nach I, Gl. (8) für die Abmessungen einer gepreßten Tablette einsetzen, wobei dann  $D$  einen Effektivwert für Diffusion in den Fugen bedeuten würde. Wenn genähert noch mit Verschwinden der Konzentration am Kornrand gerechnet werden kann, könnte durch Vergleich des Aktivitätsverlaufes bei Pulver und Tablette nach Bestrahlung die Größenordnung der erwähnten Diffusionskonstanten bestimmt werden.

Herrn Prof. ZIMEN möchte ich für Hinweise und Unterhaltungen vielmals danken, auch den Mitarbeitern der Abt. N des hiesigen Instituts danke ich für Mitteilung von Meßergebnissen und Diskussionen.

<sup>13</sup> A. B. AUSKERN, WAPD-TM-185, Febr. 1960; Sr. D. BECK, BMI-1433, April 1960.