

Die Erweiterungen auf Atome mit Kernladungen größer als zehn kann in entsprechender Weise, wie hier angegeben, vorgenommen werden. So wäre eine 3s-Funktion mit einem LCGO-Ansatz mit sechs oder sieben GAUSS-Funktionen zu approximieren, wobei die ersten fünf (oder sechs) von den vorherigen Rechnungen zu übernehmen wären. Gegebenenfalls könnten auch mehr Funktionen im Zen-

trum lokalisiert werden. Während die Ansätze für p-Funktionen erhalten bleiben, wäre für d-Funktionen etwa wie in Abb. 3 vorzugehen.

Frau I. FUNKE danke ich herzlich für die Herstellung der Programme an der Rechenmaschine G 3 und für die Durchführung der umfangreichen Rechnungen. Dem Verband der Chemischen Industrie möchte ich für die Bereitstellung von Mitteln für die wissenschaftlichen Untersuchungen meinen Dank sagen.

Über den Einfluß von Fallen auf die Diffusion

(Edelgasdiffusion in Festkörpern. 24. Mitteilung)

H. GAUS

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1298—1308 [1965]; eingegangen am 30. Juni 1965)

It is generally assumed, that in solids the diffusion of gas is modified through traps, which capture the gas atoms for a certain length of time. Taking into account this trapping with constant absorption- and emission-probability the diffusion from a sphere was calculated numerically by HURST. In the present paper the calculation is performed analytically for small diffusion depth (arbitrary body form). For the resulting gas release simple approximation formulas are obtained valid for different time intervals. With these formulas one may get values of certain parameter combinations directly from the experimental curves. The meaning of the absorption and emission probability is discussed using the theory of EYRING, ZENER and others. Especially for the quotient of absorption and emission probability a simple expression is obtained. In connection with the above mentioned release formulas this expression may explain the twofold activation enthalpy recently found by RICHTER and ZIMEN.

Bei Messungen der Diffusion von Gasen aus Festkörpern wird häufig eine Abweichung von dem einfacher Volumendiffusion entsprechenden Verhalten gefunden, das sich durch die Annahme sogenannter Fallen (traps) im Festkörper erklären lässt^{1—4}. Diese Fallen sollen die Gasatome einfangen und zumindest eine Zeit lang an der Diffusion hindern. Als derartige Fallen könnten Poren wirken, ferner räumlich begrenzte Versetzungslien und andere Arten von Fehlstellen, insbesondere durch Bestrahlung hervorgerufene. Im folgenden soll der Einfluß dieser Fallen auf die Zeitabhängigkeit der Gasabgabe, also die sogenannte Kinetik des Diffusionsprozesses, und ihre Wirkungsweise im atomistischen Bild nach der von EYRING, ZENER u. a. angegebenen Theorie untersucht werden.

Die Kinetik ist unter bestimmten Annahmen numerisch von HURST¹ berechnet worden. Er berück-

sichtigt die Fallen durch einfache Absorptions- und Quellterme in der Diffusionsgleichung [siehe weiter unten Gl. (1) und (2)]. Dies bedeutet, daß die Emissionswahrscheinlichkeit für ein eingefangenes und der Absorptionsquerschnitt für ein diffundierendes Atom sich zeitlich nicht ändern und unabhängig von der Besetzung der Fallen sind, und daß die Fallen räumlich gleichmäßig verteilt sind.

Die von HURST berechneten Werte, die in Form von Tabellen und Kurven mitgeteilt werden, gelten für Kugel und zweiseitig begrenzte Platte. Wie HURST bemerkt, ist jedoch für hinreichend geringe Gasabgabe, d. h. so lange die Diffusionstiefe klein gegen die Körperabmessungen ist, die prozentuale Gasabgabe wie bei regulärer Diffusion⁵ hinsichtlich der Form des Körpers nur durch das Verhältnis Oberfläche zu Volumen (S/V) bestimmt. In Abschnitt 2 und 3 werden für diesen Bereich, der bei

¹ D. G. HURST, AECL-1550, Nov. 1962.

² J. R. MACEWAN u. W. H. STEVENS, J. Nucl. Mater. **11**, 77 [1964].

³ F. FELIX, P. SCHMELING u. K. E. ZIMEN, EUR 259. d [1963].

⁴ A. K. H. RICHTER u. K. E. ZIMEN, Z. Naturforschg. **20 a**, 666 [1965].

⁵ W. INTHOFF u. K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technol. (Göteborg) No. 176, p. 16 [1956].



den Messungen häufig nicht überschritten wird, analytische Näherungsformeln für bestimmte Zeiten abgeleitet. Diese Formeln erlauben aus den Meßkurven direkt den Wert gewisser aus den Parametern gebildeter Größen zu entnehmen, was die Auswertung der Meßkurven vereinfacht. Häufig ist es nicht möglich, alle Parameter eindeutig zu bestimmen. Dann ist es mit Hilfe analytischer Ausdrücke zumindest einfacher zu erkennen, welche Aussagen auf Grund der Messungen gemacht werden können und durch welche Änderung der Versuchsbedingungen man zu möglichst eindeutiger Bestimmung der Parameter gelangen kann. Im Zusammenhang hiermit wird noch der Zeitverlauf der Gasabgabe bei einer dünnen Platte erwähnt, aus dem man nach Abklingen der Oberwellen ziemlich direkt die Emissionswahrscheinlichkeit bestimmen kann (Abschn. 4).

Ein Vorteil der analytischen Rechnung für kleine Diffusionstiefe ist ferner, daß eine anfängliche Zeitabhängigkeit der Parameter berücksichtigt werden kann, mit der wegen Umordnung des Gitters infolge der Temperaturerhöhung bei Meßbeginn gerechnet werden muß. Zum Beispiel wenn die Fallen nur Gas emittieren, also keine Absorption stattfindet, nimmt bei dem Ansatz (2) der Inhalt der Fallen zeitlich exponentiell ab. Bei einem Ausheilen infolge Temperaturerhöhung ist jedoch auch ein anderer Zeitverlauf möglich. Deshalb wird in Abschn. 2 die resultierende Gasabgabe nach außen auch für beliebige zeitliche Abnahme $m(t)$ des Falleninhaltes und für zeitlich variablen Diffusionskoeffizienten untersucht. Aus Beginn und asymptotischem Verlauf der Meßkurve lassen sich bestimmte Größen entnehmen. Dies ist auch bei gleichzeitiger, anfangs möglicherweise variabler Absorption der Fall (Abschn. 3).

In Abschn. 5 wird die Emissionswahrscheinlichkeit nach EYRING, ZENER u. a. bestimmt, d. h. auf Frequenzfaktor und Aktivierungsenthalpie zurückgeführt. Die Absorptionswahrscheinlichkeit ist nach der elementaren Transporttheorie durch Diffusionskoeffizient und freie Weglängen für Streuung und Absorption gegeben¹. Für den Quotienten aus beiden Größen ergibt sich ein einfacher Ausdruck. In Verbindung mit einer Formel für die Gasabgabe liefert dieser auch eine Erklärung für die kürzlich von RICHTER und ZIMEN⁴ gefundenen zwei verschiedenen (effektiven) Aktivierungsenthalpien beim gleichen System. Dies zeigt, daß die z. Tl. etwas langwierigen Rechnungen in Abschn. 2 und 3 für die Kinetik zur Gewinnung sicherer Aussagen erforder-

lich sind. In Abschn. 6 werden einige Beispiele zur Anwendung dieser Formeln erörtert.

Kürzlich haben CARROLL, PEREZ und SISMAN den Einfluß der Fallen auf die Gasabgabe während der Bestrahlung experimentell und theoretisch untersucht⁶. Dort wird das Entstehen der Fallen durch die Bestrahlung in Rechnung gesetzt, während sich die Bestimmung des Profiles der Gaskonzentration wegen zeitlicher Konstanz vereinfacht.

1. Ausgangsgleichungen für die Gasabgabe

Nach HURST¹ nehmen wir für die Dichten $c(r, t)$ der diffundierenden und $m(r, t)$ der eingefangenen Gasatome folgende Gleichungen an, die wir in Abschn. 2 noch modifizieren:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(r, t) = D \Delta c(r, t) - \mu c(r, t) + b m(r, t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} m(r, t) = \mu c(r, t) - b m(r, t). \quad (2)$$

Dabei ist D (cm²/sec) der Diffusionskoeffizient, b (sec⁻¹) die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde für ein eingefangenes Teilchen die Falle zu verlassen und μ die Wahrscheinlichkeit pro Sek. für ein diffundierendes Teilchen eingefangen zu werden (bei HURST D/L^2). Diese Größe ist also gleich mittlerer Geschwindigkeit der diffundierenden Teilchen dividiert durch freie Weglänge für Absorption. In einem unendlich ausgedehnten Medium ist im Gleichgewicht¹ (Definition für $\bar{\mu}$)

$$m/c = \mu/b \equiv \bar{\mu}. \quad (3)$$

In Abschn. 2 und 3 bestimmen wir entsprechend der erwähnten Beschränkung auf kleine Diffusionstiefe die räumlich nur von x abhängige Lösung dieser Gleichungen für $x > 0$ mit der Randbedingung

$$c(0, t) = m(0, t) = 0 \quad (4)$$

und der Anfangsbedingung

$$c(x, 0) = p, \quad m(x, 0) = q \quad \text{für } x > 0. \quad (5)$$

Die Stromdichte $j(t)$ an der Grenzfläche nach außen ist

$$j(t) = D(\partial c / \partial x)_{x=0}, \quad (6)$$

und die insgesamt pro Flächeneinheit nach außen abgegebene Gasmenge ergibt sich hieraus durch Integration über t . Rechnet man die Dichten c und m

⁶ R. M. CARROLL, R. B. PEREZ u. O. SISMAN, J. Amer. Ceram. Soc. **48**, 55 [1965].

dimensionslos (d. h. die Gasmengen in cm^3) und normiert man

$$p + q = 1, \quad (7)$$

so erhält man für einen endlichen Körper durch Multiplikation mit S/V für hinreichend kleine Zeiten den Bruchteil $F(t)$ des nach außen abgegebenen Gases

$$F(t) = \frac{S}{V} \int_0^t j(t') dt'. \quad (8)$$

Dieser Bruchteil $F(t)$ des gesamten Gases, der i. allg. gemessen wird, enthält also Anteile des anfangs diffundierenden Gases [$c(x, 0)$, Faktor p] und des

anfangs in den Fallen befindlichen Gases [$m(x, 0)$, Faktor q]. In dem Bericht von HURST¹ wird einzeln der herausgelangte Bruchteil des anfangs außerhalb der Fallen befindlichen Gases (dort F) und der des anfangs eingefangenen Gases (dort G) angegeben.

Wenn die betrachteten Gasatome radioaktiv sind, muß eigentlich in (1) rechts noch ein Term $-\lambda c(r, t)$, in (2) $-\lambda m(r, t)$ hinzugefügt werden. Wie man sich leicht überlegt, bewirkt dies in den Ausdrücken für $F(t)$ nur einen zusätzlichen Faktor $\exp\{-\lambda t\}$. Die abgeleiteten Formeln für $F(t)$ gelten also gegebenenfalls für die um den radioaktiven Zerfall korrigierten Beträge.

2. Nur Emission oder nur Absorption der Fallen

Wir betrachten zunächst den einfachen Spezialfall, daß $\mu = 0$ ist, daß also die Fallen keine Atome außer den anfangs ($t = 0$) in ihnen befindlichen einfangen. Dies entspricht einem Ausheilen der Fallen bei der Abgabe des Gases. Dann folgt aus (2) und (1)

$$m(x, t) = q \cdot \exp\{-b t\}, \quad (9)$$

$$c(x, t) = p \cdot \Phi(x/2\sqrt{D t}) + q \cdot b \int_0^t e^{-bt'} \Phi(x/2\sqrt{D(t-t')}) dt', \quad (10)$$

wobei Φ das Fehlerintegral ist:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du.$$

Hiermit erhält man gemäß (6) und (8) nach einer Integration

$$F(t) = \frac{S}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(p \sqrt{D t} + q \int_0^t b e^{-bt'} \sqrt{D(t-t')} dt' \right). \quad (11)$$

Das Integral läßt sich auch als Fehlerintegral mit imaginärem Argument schreiben. Durch wiederholte partielle Integration ergibt sich

für $b t < 1$ und (15), wenn $\mu = 0$:

$$F(t) = \frac{S}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D t} \left[p + q \left(\frac{2}{3} b t - \frac{2 \cdot 2}{3 \cdot 5} (b t)^2 + \frac{2 \cdot 2 \cdot 2}{3 \cdot 5 \cdot 7} (b t)^3 + \dots \right) \right]. \quad (12)$$

Ferner erhält man für $b t > 1$ als asymptotische Entwicklung mit (7)

$$F(t) = \frac{S}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D t} - q \cdot \frac{S}{V} \sqrt{\frac{D}{\pi b}} \frac{1}{\sqrt{b t}} \left(1 + \frac{1}{2 b t} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 2 (b t)^2} + \dots \right) \quad (13)$$

also

asymptotisch für $b t > 1$ und (15), wenn $\mu = 0$:

$$F^2(t) = \frac{S^2}{V^2} \frac{4}{\pi} \left[D t - q \frac{D}{b} \left(1 + \frac{1}{b t} \left(\frac{1}{2} + \frac{q}{4} \right) + \dots \right) \right]. \quad (14)$$

Diese Gleichungen gelten wie gesagt nur, wenn ferner die Diffusionstiefe klein gegen die „Dicke“ (R) des Körpers ist, d. h. nach (10) wenn

$$2\sqrt{D t} \ll R \quad (15)$$

ist. Wenn die Fallen innerhalb der hierdurch gegebenen Zeitgrenze ihr Gas abgegeben haben, ergibt sich also

nach der Abgabe für $F^2(t)$ praktisch eine Gerade mit derselben Steigung wie bei einfacher Diffusion, die jedoch um das Stück

$$t_1 = q/b \quad (16)$$

nach rechts verschoben ist. Für kleinere Zeiten ist der Anstieg geringer und durch (12) gegeben.

Die obigen Ausdrücke für $F(t)$ lassen sich auch dahin verallgemeinern, daß D zeitabhängig ist (z. B. infolge Temperaturänderung) und die Abgabe aus den Fallen nicht gemäß (2) bzw. (9) erfolgt, sondern daß der Inhalt der Fallen in beliebiger Form $m(t)$ von q bis Null abnimmt. Anstelle von $b m$ in (1) tritt dann ersichtlich $(-dm(t)/dt)$. Damit ergibt die Rechnung⁷

$$F(t) = \frac{S}{V} \frac{2}{V\pi} \left(p \sqrt{\int_0^t D(t') dt'} + \int_0^t \frac{dm(t')}{dt'} \sqrt{\int_0^{t'} D(t'') dt''} dt' \right). \quad (17)$$

Hier läßt sich der zweite Term genauso wie in (11) durch wiederholte partielle Integration entwickeln, wenn man

$$u(t) = \frac{1}{D_0} \int_0^t D(t') dt' \quad \text{mit} \quad D_0 = D(0) \quad (18)$$

als Integrationvariable benutzt. Schreibt man die TAYLOR-Entwicklung von $m(t)$ in der Form

$$m(t) = q \left(1 + b_1 t + \frac{b_2}{2!} t^2 + \frac{b_3}{3!} t^3 \dots \right),$$

so erhält man

$$F(t) = \frac{S}{V} \frac{2}{V\pi} \sqrt{\int_0^t D(t') dt'} \cdot \left[p + q \left(-\frac{2}{3} b_1 u - \frac{2 \cdot 2}{3 \cdot 5} b_2 u^2 - \frac{2 \cdot 2 \cdot 2}{3 \cdot 5 \cdot 7} b_3 u^3 - \dots \right) \right]. \quad (19)$$

Ein anfänglicher Verlauf von $F(t)$ wie $t^{3/2}$ (bei konstantem D und $p=0$) besagt, daß der Inhalt der Fallen anfangs linear abnimmt.

Auch die (13) entsprechende Entwicklung für die Zeit nach Entleerung der Fallen läßt sich in allgemeiner Form erhalten, indem man in (17) wieder u als Integrationsvariable benutzt und jetzt den m -Faktor mehrfach partiell integriert. Definiert man eine effektive Abgabezzeit t_m für die Fallen durch

$$\int_0^{\infty} m(t) \frac{D(t)}{D_0} dt = q t_m, \quad (20)$$

so erhält man nach zwei Schritten

$$F(t) = \frac{S}{V} \frac{2}{V\pi} \left(\sqrt{D_0 u} - q \frac{t_m D_0}{2 \sqrt{D_0 u}} \dots \right), \quad (21)$$

$$\text{oder} \quad F^2(t) = \frac{S^2}{V^2} \frac{4}{\pi} (D_0 u - q t_m D_0 \dots). \quad (22)$$

Wie man leicht sieht, kann man für die letzten beiden Gleichungen u und t_m auch mit einem willkürlichen Bezugswert D_0 definieren (z. B. Mittel- oder Endwert), der nicht gleich dem Anfangswert $D(0)$ ist. In (21) und (22) fällt D_0 wieder heraus. Gl. (21) besagt nach (20), daß eine verzögerte Gasabgabe

aus den Fallen sich im Endeffekt nur bemerkbar macht, wenn sie bei merklicher Diffusion stattfand, was unmittelbar klar ist. Bei den Messungen ist häufig der Diffusionskoeffizient anfangs zunehmend und dann (ab t_A) konstant ($=D_0$). In diesem Fall ist

$$D_0 u = D_0 (t - t_A + u_A) \quad \text{mit} \quad u_A < t_A.$$

Ein langsamer Anstieg des Diffusionskoeffizienten bewirkt also wie bekannt gleichfalls eine Verschiebung der asymptotischen Geraden nach rechts. Nach (22) kann man nach Entleerung der Fallen bei beliebig variablen Diffusionskoeffizienten diesen wie bei ungestörter Diffusion aus der jeweiligen Steigung von $F^2(t)$ bestimmen. Dabei ist, wie in diesem ganzen Abschnitt, in Analogie zu (15)

$$2 \sqrt{D_0 u} \ll R \quad (23)$$

vorausgesetzt.

Die früheren Gl. (11) bis (15) sind ersichtlich ein Spezialfall von (17) bis (23) für konstantes $D(t) = D_0 = D$, $u = t$, $b_j = (-b)^j$ und $t_m = 1/b$.

Der zu dem vorigen entgegengesetzte Spezialfall ist $b = 0$, $\mu \neq 0$, d. h. die Fallen absorbieren Gas ohne Wiederabgabe. Auch in diesem Fall läßt sich der Bruchteil $F(t)$ für zeitabhängiges $D(t)$ und $\mu(t)$ als

⁷ H. GAUS, Z. Naturforschg. 17 a, 297 [1962].

Integral angeben. In Gl. (1) mit $b=0$ sowie zeit-abhängigem D und μ lässt sich der μ -Term durch den Ansatz

$$c(r, t) = \tilde{c}(r, t) \cdot \exp \int_0^t \mu(\tau) d\tau$$

eliminieren und dann wieder u an Stelle von t als Variable benutzen⁷. So erhält man aus der (4) und (5) entsprechenden Lösung, also für hinreichend kleine Diffusionstiefe

$$F(t) = p \frac{S}{V} \int_0^t \exp \left\{ - \int_0^{t'} \mu(\tau) d\tau \right\} \left(\sqrt{\pi} \int_0^{t'} D(\tau) d\tau \right)^{-1} D(t') dt'. \quad (24)$$

Wir entwickeln dies nur für zeitlich konstantes μ und D . Hierfür ist also

wenn $b=0$ und (15) :

$$F(t) = p \frac{S}{V} \sqrt{\frac{D}{\mu}} \Phi(\sqrt{\mu t}) = p \frac{S}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D t} \left(1 - \frac{(\mu t)}{3} + \frac{(\mu t)^2}{10} \dots \right) \quad (25), (26)$$

Die Entwicklung ist für $\mu t \lesssim 1$ zu gebrauchen; im Bereich $\mu t \lesssim 1/4$ macht sich eine Absorption praktisch nicht bemerkbar. Für $\mu t \gtrsim 2$ kann $\Phi=1$ gesetzt werden. Dieser Endwert von F , der auch von HURST angegeben wird, ist unter der Bedingung (15) nur verwirklicht, wenn $2\sqrt{D/\mu} \ll R$ ist¹.

3. Emission und Absorption der Fallen

Die Rechnung für den allgemeinen Fall von HURST lässt sich auf die hier betrachtete einfachere Randbedingung (4) übertragen, indem man die FOURIER-Summen durch geeignete Integrale ersetzt. Zunächst ergibt Integration von (2) bei der Anfangsbedingung (5)

$$m(x, t) = q e^{-bt} + \mu e^{-bt} \int_0^t e^{bt'} c(x, t') dt'. \quad (27)$$

Setzt man dies in (1) ein, multipliziert mit $\exp\{bt\}$ und differenziert nach t , so erhält man eine Differentialgleichung zweiter Ordnung in x und t , die sich durch Exponentialansatz

$$c = \exp(i\zeta x - \alpha t) \quad (28)$$

lösen lässt. Man erhält dieselbe quadratische Gleichung wie im diskreten Fall¹

Hiermit wird nach (6) und (8)

$$F(t) = \frac{S}{V} \frac{D}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{A} \left[\left(-p + \frac{b}{\alpha_1} \right) (1 - e^{-\alpha_1 t}) + \left(p - \frac{b}{\alpha_2} \right) (1 - e^{-\alpha_2 t}) \right] d\zeta. \quad (32)$$

Diese Schritte entsprechen ziemlich der Rechnung von HURST. A , α_1 und α_2 sind Funktionen von ζ^2 ; anstelle des Integrals von $-\infty$ bis $+\infty$ kann man also das doppelte Integral von 0 bis ∞ setzen. Wir führen nun in den beiden Summanden neue Integrationsvariable x ein durch

$$\alpha_1 = b x \quad \text{bzw.} \quad \alpha_2 = b x. \quad (33)$$

$$\zeta^2 = [\alpha^2 - \alpha(b + \mu)]/[D(\alpha - b)].$$

Auflösung nach α ergibt

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} (b + \mu + D \zeta^2) - A, \quad (29)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} (b + \mu + D \zeta^2) + A,$$

$$\text{wobei} \quad A = +\sqrt{\mu b + \frac{1}{4}(\mu - b + D \zeta^2)^2}.$$

Wenn ζ die reellen Werte von 0 bis ∞ durchläuft, geht α_1 von 0 bis b und α_2 von $b + \mu$ bis ∞ . Damit lässt sich die Lösung in der Form schreiben (für $x \geq 0$)

$$c(x, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_C (e^{i\zeta x} - e^{-i\zeta x}) \cdot (c_1 e^{-\alpha_1 t} + c_2 e^{-\alpha_2 t}) \frac{d\zeta}{\zeta}. \quad (30)$$

Der Integrationsweg C geht längs der reellen Achse von $-\infty$ nach $+\infty$ unter dem Punkt $\zeta=0$ durch. Wie man sieht, ist die Randbedingung (4) identisch erfüllt und die Anfangsbedingung (5), wenn

$$c_1 + c_2 = p$$

ist. Eine weitere Bedingungsgleichung erhält man aus (1) mit (27) für $t=0$. Es ergibt sich

$$c_1 = (-p \alpha_1 + b)/(2A), c_2 = (p \alpha_2 - b)/(2A). \quad (31)$$

Nach Ausrechnung von $d\zeta$ erhält man, wenn man mit (7) wieder in p - und q -Anteile zerlegt

$$F(t) = \frac{S}{V\pi} \sqrt{\frac{D}{b}} \left\{ p \left[\int_0^1 f(x) dx + \int_{\mu+1}^{\infty} f(x) dx \right] + q \left[\int_0^1 g(x) dx - \int_{\bar{\mu}+1}^{\infty} g(x) dx \right] \right\}, \quad (34)$$

worin $f(x) = (1 - e^{-bt}x) x^{-3/2} \sqrt{\frac{1-x}{1+\mu-x}}$, $g(x) = (1 - e^{-bt}x) x^{-3/2} \sqrt{(1-x)(1+\bar{\mu}-x)}^{-1}$

ist. Wenn $\mu=0$ ist, haben die Integrale über g bei 1 logarithmische Singularitäten, die sich aber aufheben. Aus (34) kann man für $b t > 1$ wieder einfache Approximationen in Analogie zu (13) und (14) erhalten. Hierzu teilen wir die Integrale von 0 bis 1 auf gemäß

$$\int_0^1 dx = \int_0^{\vartheta} dx + \int_{\vartheta}^1 dx.$$

($0 < \vartheta < 1$) und vernachlässigen $\exp\{-b t x\}$ im zweiten Teil sowie in den Integralen von $1+\bar{\mu}$ bis ∞ . So dann formen wir diese letzteren Integrale durch die Substitution $x' = (1+\bar{\mu})/x$ in Integrale von 0 bis 1 um, die wir wieder wie eben beschrieben aufteilen. So erhalten wir für die Integrale über $g(x)$

$$\begin{aligned} \int_0^1 g(x) dx + \int_{1+\bar{\mu}}^{\infty} g(x) dx &= (1+\bar{\mu})^{-1/2} \int_0^{\vartheta} (1 - e^{-bt}x) \frac{dx}{x^{3/2}} \left(1 + x \frac{1+\bar{\mu}/2}{(1+\mu)} \dots \right) \\ &\quad - (1+\bar{\mu})^{-1/2} \int_0^{\vartheta} \sqrt{x} dx \left(1 + x \frac{1+\bar{\mu}/2}{1+\mu} \dots \right) + \int_{\vartheta}^1 \frac{dx}{\sqrt{(1-x)(1+\mu-x)}} \left(\frac{1}{x^{3/2}} - \frac{\sqrt{x}}{1+\bar{\mu}} \right). \end{aligned} \quad (35)$$

In den ersten beiden Termen sind noch die Wurzeln in ersichtlicher Weise entwickelt, womit sich die Integration ausführen bzw. auf Fehlerintegrale zurückführen lässt. Für den letzten Term ergibt sich mit einer Rekursionsformel für elliptische Integrale

$$\int_{\vartheta}^1 dx = \frac{2}{\sqrt{1+\bar{\mu}}} \sqrt{\vartheta} \sqrt{(1-\vartheta) \left(1 - \frac{\vartheta}{1+\bar{\mu}} \right)}.$$

Entwickelt man dies nach $\sqrt{\vartheta}$, so heben sich die Glieder mit $\sqrt{\vartheta-1}$ und $\sqrt{\vartheta}$ mit entsprechenden der ersten beiden Integrale in (35) heraus und es bleiben die Glieder ab $\sqrt{\vartheta^3}$. Diese sind in der Ordnung $(b t)^{-1/2}$ zu vernachlässigen, wenn man $\vartheta=1/b t$ oder z. B. für $b t > 2$ besser $\vartheta=2/b t$ usw. setzt. Dann werden ferner die auftretenden Fehlerintegrale $\Phi(\sqrt{b t} \vartheta) \approx 1$. Damit erhält man, wenn man die Integrale über $f(x)$ in genau gleicher Weise entwickelt:

$$F(t) = \frac{S}{V} \frac{2}{V\pi} \sqrt{D t} \frac{p+q}{V1+\mu} + \frac{S}{V} \frac{1}{V\pi b} \sqrt{\frac{D}{t}} \frac{p \frac{1}{2} \bar{\mu} - q(1+\frac{1}{2} \bar{\mu})}{V1+\mu^3}. \quad (36)$$

Ein Vergleich mit den von HURST berechneten Werten zeigt, daß der Fehler dieser Approximation auch für $(b t)$ -Werte dicht oberhalb oder gleich 1 nicht größer als 10% ist; für größere $b t$ ist der Fehler wesentlich geringer. Natürlich muß wieder (15) erfüllt sein. Zur Auswertung von Meßkurven wird häufig quadriert; es wird

asymptotisch für $b t > 1$ und (15) :

$$\begin{aligned} F^2(t) &= \frac{S^2}{V^2} \frac{4}{\pi} \frac{D}{1+\mu} (t - t_1) \\ t_1 &:= \frac{-p \frac{1}{2} \bar{\mu} + q(1+\frac{1}{2} \bar{\mu})}{b(1+\mu)} \\ &= \frac{1}{b} \left(q - \frac{\mu}{2(1+\mu)} \right). \end{aligned} \quad (37)$$

Es ergibt sich also asymptotisch wieder eine Gerade, deren Steigung jedoch einem effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{eff}} = D / (1 + \bar{\mu}) \quad (38)$$

entspricht. Die Verlängerung dieser Geraden schneidet die Abzissenachse rechts oder links vom Nullpunkt, jenachdem ob t_1 positiv oder negativ ist. Wenn speziell bei $t=0$ (fast) alles Gas außerhalb der Fallen ist ($q=0$), ergibt sich das Bild eines anfangs steileren Anstieges („burst“), während im umgekehrten Fall, wenn $p=0$ ist, der Anstieg anfangs geringer ist („Anlaufzeit“). Für $\mu=0$ werden (36) und (37) identisch mit den ersten Termen von (13) und (14).

Für $b = 0$ ergab sich für große μt asymptotisch $F = \text{const}$ nach (25) mit $\Phi = 1$. Um auch den Anschluß an diesen Ausdruck zu erhalten, betrachten wir noch den Fall $b t < 1$ (etwa $\lesssim 1/4$) aber $\mu t > 1$ (etwa $\gtrsim 2$), der bei großen Werten von $\bar{\mu}$ für einen Bereich von t innerhalb (15) verwirklicht sein kann. In diesem Fall kann man die Exponentialfunktion in den Integranden von (34) im Bereich von 0 bis 1 entwickeln und im Bereich von $(1 + \bar{\mu})$ bis ∞ vernachlässigen. [Will man in (34) den Fall $b = 0$ einschließen, so muß man x an Stelle von (33) z. B. durch $\alpha = (b + \mu)x$ definieren. In dem eben betrachteten Fall kann man ersichtlich auch in dem mit (33) erhaltenen Ergebnis zu limes $b \rightarrow 0$ übergehen.] Man erhält, wenn man die Integrale von $(1 + \bar{\mu})$ bis ∞ wieder in solche von 0 bis 1 umformt und die Wurzeln nach $x/(1 + \bar{\mu})$ entwickelt:

asymptotisch für $\mu t > 1$, wenn noch $b t < 1$ und (15) :

$$F(t) = \frac{S}{V} \sqrt{\frac{D}{b + \mu}} [p(1 + \frac{1}{2}b t) + q b t] . \quad (39)$$

Hierbei sind höhere Potenzen von $b t$ und $1/(1 + \bar{\mu})$ vernachlässigt. In diesem Bereich ergibt sich wie bei (25) eine Gerade für $F(t)$ [nicht $F^2(t)$], deren Lage einem anfangs steileren Anstieg entspricht. Als Bestimmungsstücke dieser Geraden kann man z. B. den Schnittpunkt mit der F -Achse

$$F_2 = (S/V) \sqrt{D/(b + \mu)} p \quad (40)$$

und die aus (39) folgende Steigung nehmen.

Gl. (37) und (38) sind Approximationen für F^2 und F , so daß der relative Fehler von t_1 bzw. F_2 groß sein kann, wenn diese Größen nur ein Bruchteil der t - bzw. F -Werte im Gültigkeitsbereich von (37) bzw. (39) sind. – Wenn μ groß ist sowohl gegen b als auch gegen die Abklingkonstante der Diffusion ($\approx \pi^2 D/R^2$), genügt als Voraussetzung für (36), (37) und (39), daß (15) mit D_{eff} an Stelle von D erfüllt ist. Dies ergibt sich durch Entwicklung der Wurzel in α_1 und α_2 (29) und Vergleich des Integrales (30) oder (32) mit den Summen im diskreten Fall¹. Für $b \rightarrow 0$ geht $D_{\text{eff}} \rightarrow 0$ und die Gleichungen gelten unter der genannten Bedingung für μ zeitlich unbeschränkt in Übereinstimmung mit dem Schluß von Abschnitt 2.

Wenn schließlich sowohl $b t$ als auch μt klein gegen 1 sind, bleibt, wie man folgern kann, (12) für die ersten im p -Teil ($t^{1/2}$) und im q -Teil ($t^{3/2}$) auf-

tretenden Potenzen gültig. Wird das Gas im Proberörper bei Zimmertemperatur hergestellt und wird bei Meßbeginn erhitzt, so kann am Anfang der Meßreihe ein teilweises Ausheilen oder Umordnen der Fallen stattfinden, wie in Verbindung mit (17) erörtert; und sich dann ein konstanter b , und μ -Wert einstellen. Wenn der asymptotische Verlauf innerhalb der Bedingung (15) erreicht wird, so ändert sich hierdurch in (37) nur t_1 , während die Steigung von F^2 denselben Wert wie in (37) hat. Dies folgt daraus, daß bei unendlich großem Körper die räumliche Form der Dichten für hinreichend große t unabhängig von dem Anlaufvorgang wird.

4. Dünne Platte

Durch Messung in dem durch (15) berechneten Bereich lassen sich häufig nicht alle Parameter bestimmen, jedenfalls nicht mit hinreichender Sicherheit. Wir wollen deshalb noch den zu (15) entgegengesetzten Fall kurz diskutieren, der sich, ähnlich wie bei ungestörter Diffusion⁵ auch hier leicht übersehen läßt. Wir betrachten eine dünne planparallele Platte der Dicke a , deren Deckflächen sehr groß gegen a^2 seien. Dann ist das Zeitverhalten für hinreichend große Zeiten wie bekannt nur durch das Abklingen der Grundwelle der Konzentration $\sin(\pi x/a)$ bestimmt. Wie man sich an Hand von (28) leicht klar macht, treten dann als Zeitfaktoren $\exp\{\alpha_1 t\}$ und $\exp\{\alpha_2 t\}$ auf, wobei α_1 und α_2 durch (29) gegeben sind mit $\zeta = \pi/a$. Ist nun die Platte so dünn, daß

$$D \zeta^2 = D \pi^2/a^2 > 2 b \quad (41)$$

ist, so kann man die Wurzel A entwickeln

$$A = \frac{1}{2} (\mu - b + D \zeta^2) + \frac{\mu b}{(\mu - b + D \zeta^2)} - \frac{(\mu b)^2}{(\mu - b + D \zeta^2)^3} \dots$$

und erhält

$$\alpha_1 = b \left(1 - \frac{\mu}{\mu - b + D(\pi/a)^2} \right), \quad (42)$$

$$\alpha_2 = \mu + D \frac{\pi^2}{a^2} + \mu \frac{b}{\mu - b + D(\pi/a)^2}.$$

Das Zeitverhalten ist also bei dünner Platte zum Schluß durch α_1 bestimmt. Für diese Zeiten gilt, wie leicht zu sehen ist,

$$1 - F(t) = \text{const} \cdot \exp\{-\alpha_1 t\}. \quad (43)$$

Durch logarithmisches Auftragen von $(1 - F(t))$ kann man also α_1 bestimmen und bei hinreichend kleinem μ oder hinreichend großem $D(\pi/a)^2$ direkt den Wert von b entnehmen.

5. Physikalische Bedeutung der Parameter

Der Diffusionskoeffizient läßt sich bekanntlich nach EYRING, ZENER u. a. berechnen, indem man die Wahrscheinlichkeit pro sec bestimmt, daß ein diffundierendes Teilchen aus einer Lage minimaler potentieller Energie in eine benachbarte solche über einen „Sattel“ höherer potentieller Energie übergeht, siehe z. B. ^{8, 9}. Dabei rechnet man mit thermodynamischem Gleichgewicht zwischen den Teilchen auf dem Sattel und denen in der Potentialmulde. Man kann diese Überlegungen auf die Größe b anwenden, die ja nach der Definition in (1), (2) die Wahrscheinlichkeit pro sec ist, mit der das eingefangene Teilchen die Falle verläßt. Somit ist nach ⁹, Gl. (12.10) ff.:

$$b = g_b \frac{\int \exp \{-U(x_3, y, z, q)/(kT)\} dy dz dq}{\int \exp \{-U(x, y, z, q)/(kT)\} dx dy dz dq} \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}. \quad (44)$$

Hier bedeutet g_b die Zahl der äquivalenten Wege, auf denen das Teilchen (Masse M) die Mulde verlassen kann; x, y, z sind die Koordinaten des Teilchens, x -Achse längs des Weges über den Sattel (x_3 = Ort des Sattels), q steht für die Koordinaten aller benachbarter Gitter-Atome, die beim Übergang eventuell verschoben werden und U ist die potentielle Energie des Systems (einschließlich des Gewichtes zur Konstanthaltung des äußeren Luftdruckes). Der letzte Faktor stellt die mittlere Geschwindigkeit des Teilchens auf dem Sattel nach außen dar. Um den Quotienten, der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf dem Sattel (pro Längeneinheit) angibt, als Exponential der freien Enthalpie zu schreiben, führt man nach ZENER im Nenner die Integration über x aus, damit die Integranden die gleiche Anzahl von Freiheitsgraden erhalten. Bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten approximiert man hierzu, wenn kT klein gegen die Sattelhöhe ist, den x -Verlauf des Potentials der Mulde durch ein Parabelpotential (Frequenz ν). Damit ergibt sich ^{8, 9}

$$b = g_b \nu_b \exp \{-G_{sb}/(kT)\}, \quad (45)$$

wobei ν_b von der Größenordnung der DEBYE-Frequenz ν_0 ist. Dieser Wert von b mit $\nu_b \approx \nu_0$ ist also anzunehmen, wenn die Fallen durch Fehlstellen einzelner oder weniger Gitterbausteine gegeben sind.

Dabei ist die freie Enthalpie $G_{sb} = G_s - G_b$ gleich der Arbeit, die erforderlich ist, um das in der y, z -Ebene frei bewegliche Teilchen bei isotherm-isobarem Kristall von der Mulde auf den Sattel zu bringen.

Wenn die Fallen durch größere Volumina wie Poren oder Bläschen gegeben sind, kann man bei der erwähnten Integration über x das Potential U im Inneren der Falle als konstant betrachten, womit die Integration den Durchmesser $2r_b$ der Pore als Faktor ergibt. Dann erhält man (45) mit $\nu_b = \nu_1$,

$$\nu_1 = \frac{1}{2r_b} \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}. \quad (46)$$

Nimmt man g_b proportional zur Oberfläche der Pore an, $g_b = g_b^0 4\pi r_b^2$, so wird (45)

$$b = g_b^0 r_b \sqrt{2\pi kT/M} \exp \{-G_{sb}/(kT)\}, \quad (47)$$

d. h. b nimmt mit wachsendem Volumen der Pore zu trotz Abnahme der Frequenz.

Für den Absorptionsquerschnitt μ setzt HURST ¹ der gewöhnlichen Diffusionstheorie folgend

$$\mu = D/L^2 \quad \text{mit} \quad L^2 = \frac{1}{3} \lambda_D \lambda_b, \quad (48)$$

wobei λ_D die freie Weglänge für Streuung und λ_b die für Einfang ist, und λ_D gleich der Schrittlänge von einer Potentialmulde zur nächsten bei der Diffusion ohne Fallen ist. Wir bezeichnen diese Mulden als „Diffusionsplätze“, je nach der Art der Diffusion sind es Zwischengitterplätze oder Fehlstellen. Schreibt man für D

$$D = \Gamma \lambda_D^2, \quad (49)$$

wobei Γ wie oben beschrieben zu berechnen ist ^{8, 9}, so folgt

$$\mu = g_D \nu_D (3 \lambda_D / \lambda_b) \exp \{-G_{SD}/(kT)\}. \quad (50)$$

Hierbei haben g_D , ν_D und $G_{SD} = G_s - G_D$ die oben erläuterte Bedeutung, jetzt für Übergänge aus den Diffusionsplätzen (Abb. 1).

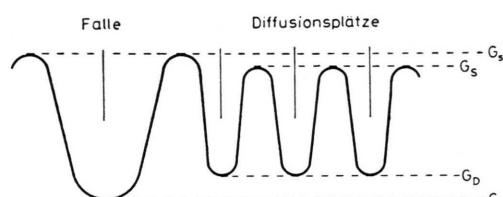


Abb. 1. Schematischer Potentialverlauf (freie Enthalpie).

⁸ C. ZENER, Theory of Diffusion, in Imperfections in Nearly Perfect Crystals (Edit. W. SHOCKLEY u. a.), John Wiley & Sons, New York; Chapman & Hall, London 1959.

⁹ A. SEEGER, Theorie der Gitterfehlstellen, im Handbuch der Physik VII, 1 (Herausg. S. Flügge), Springer-Verlag, Berlin 1955.

Für den Quotienten $\bar{\mu}$ erhält man also

$$\frac{\mu}{b} = \bar{\mu} = \frac{g_D}{g_b} \frac{v_D}{v_b} \frac{3 \lambda_D}{\lambda_b} \exp \left\{ \frac{G_s - G_S}{k T} \right\} \exp \left\{ \frac{G_D - G_b}{k T} \right\}. \quad (51)$$

Wenn das Gitter am Rande der Falle nicht verformt ist, ist $G_s = G_S$. Die Frequenzen v waren durch eine Integration erhalten unter der Annahme, daß sich das Teilchen praktisch immer am Boden der Potentialmulde befindet. Bei dieser Annahme kann man für das Integral im Nenner von (44) auch nur den über die betreffende Mulde erstreckten Teil schreiben. Damit wird, wenn man für b den ursprünglichen Ausdruck (44) und den entsprechenden für Γ einsetzt,

$$\mu = \frac{g_D}{g_b} \frac{3 \lambda_D}{\lambda_b} \exp \left\{ (G_s - G_S)/(k T) \right\} \frac{Z_b}{Z_D}. \quad (52)$$

Hierbei ist also

$$Z = \int \exp \left\{ -U(x, y, z, q)/(k T) \right\} dx dy dz dq,$$

wobei nur über das Gebiet des betreffenden Platzes zu integrieren ist. Andererseits muß nach (3) im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\bar{\mu} = \frac{m}{c} = \frac{n_b Z_b}{n_D Z_D} = \frac{n_b}{n_D} \exp \left\{ -G'_{bD}/(k T) \right\} \quad (53)$$

sein, wenn n die Zahlen der betreffenden Plätze (pro cm^3) sind. (G'_{bD} wird später erklärt.) Es muß also gelten

$$\frac{g_D}{g_b} \frac{3 \lambda_D}{\lambda_b} \exp \left\{ (G_s - G_S)/(k T) \right\} = \frac{n_b}{n_D}, \quad (54)$$

was man zur Bestimmung der Parameter mitbenutzen kann. Man erhält z. B. für $\bar{\mu}$ nach (51)

$$\bar{\mu} = \frac{n_b}{n_D} \frac{v_D}{v_b} \exp \left\{ G_{Db}/(k T) \right\}. \quad (55)$$

Dies kann man auch aus (53) folgern, wenn man in den Z wieder eine Integration ausführt, um auf die im Anschluß an (45) nach ZENER definierten freien Enthalpien zu kommen. Da in (53) jedoch in Zähler und Nenner gleichartige Z stehen, erscheint es angebrachter, direkt durch diesen Quotienten eine Differenz der freien Enthalpie G'_{bD} zu definieren, wie in (53) angegeben, und (53) statt (55) zur Beschreibung von $\bar{\mu}$ zu verwenden. Da das Potential in den Fallen im allgemeinen tiefer anzunehmen ist als in den Diffusionsplätzen, ist G'_{Db} im allgemeinen positiv (vgl. Abb. 1). Wenn die Fallen so groß sind, daß das Teilchen in ihnen frei beweglich ist, muß G'_{Db} gleich der Lösungsenthalpie der betreffenden Substanz in dem betreffenden Gitter sein. – Wenn

die Anfangsbedingung (5) thermodynamischem Gleichgewicht entspricht, ist nach (53) und (7)

$$p = 1/(1 + \bar{\mu}), \quad q = \bar{\mu}/(1 + \bar{\mu}). \quad (56)$$

Das in (38) definierte D_{eff} ist also gleich D -mal dem im Gleichgewicht nicht eingefangenen Bruchteil. Mit (56) wird nach (37)

$$t_1 = \frac{1}{b} \frac{\bar{\mu}}{2(1 + \bar{\mu})}. \quad (57)$$

Bei anfänglichem Gleichgewicht ist also t_1 immer positiv („Anlaufzeit“) oder Null; bei größeren $\bar{\mu}$ (i. allg. tiefere Temperaturen) überwiegt der q -Anteil, während bei kleineren $\bar{\mu}$ sowohl $p \approx 1$ als auch $D_{\text{eff}} \approx D$ gilt (38).

Zur Beschreibung des gemessenen Diffusionskoeffizienten definiert man eine Aktivierungsenergie Q_1 durch

$$Q_1 = -(\text{d} \lg D / \text{d} \beta), \quad \beta = 1/(k T). \quad (58)$$

Schreibt man entsprechend

$$Q_2 = +(\text{d} \lg \bar{\mu} / \text{d} \beta), \quad (59)$$

so ist im Bereich konstanter Q

$$D = D_0 \exp \left\{ -Q_1/(k T) \right\}, \quad \bar{\mu} = \bar{\mu}_0 \exp \left\{ Q_2/(k T) \right\}.$$

Der in (38) definierte effektive Diffusionskoeffizient wird in diesem Bereich, wenn $\bar{\mu}$ groß gegen 1 ist,

$$D_{\text{eff}} = (D_0 / \bar{\mu}_0) \exp \left\{ -(Q_1 + Q_2)/(k T) \right\}, \quad (60)$$

während für $\bar{\mu} < 1$ wie gesagt $D_{\text{eff}} = D$ ist. Bei der Schreibweise (58), (59) ist nach ZENER wegen einer thermodynamischen Relation Q gleich der Enthalpie H , wenn die Temperaturabhängigkeit durch

$$\exp \left\{ G(T)/(k T) \right\} \text{ mit } G = H - TS$$

gegeben ist (S = Entropie)^{8, 9}.

Wenn die Temperaturabhängigkeit des in (53) stehenden Faktors (n_b/n_D) vernachlässigbar ist, ist also

$$Q_2 = H'_{Db}, \quad \bar{\mu}_0 = (n_b/n_D) \exp \left\{ -S'_{Db}/k \right\}. \quad (61)$$

Dies entspricht z. B. einer Zwischengitterdiffusion, wenn die Fallen temperaturunabhängig gegeben sind, etwa als Poren oder Verunreinigungen.

Wenn die Fallen aus Fehlstellen im thermodynamischen Gleichgewicht bestehen gemäß

$$n_b = N \exp \left\{ -G_F/(k T) \right\} \quad (62)$$

(N Zahl der Gitterbausteine oder geometrisches Mittel aus Zahlen der Bausteine und Zwischenplätzen⁹) und die Zahl der Diffusionsplätze temperaturunabhängig ist wie bei Zwischengitterdiffusion, ist

$$Q_2 = H'_{\text{Db}} - H_F, \quad (63)$$

$$\bar{\mu}_0 = (N/n_D) \exp\{-(S_F - S'_{\text{Db}})/k\}.$$

Q_2 wird also um die Aktivierungsenthalpie der Fehlstellen vermindert. (Diese sind als Fäden in dem angenommenen Modell unbeweglich.)

Findet umgekehrt die Diffusion über Fehlstellen im thermodynamischen Gleichgewicht statt und sind die Fäden temperaturunabhängig gegeben, so ist n_D durch (62) bestimmt, und es wird

$$Q_2 = H'_{\text{Db}} + H_F, \quad (64)$$

$$\bar{\mu}_0 = (n_b/N) \exp\{-(S_F + S'_{\text{Db}})/k\}.$$

In diesem Fall tritt also die Aktivierungsenthalpie der Fehlstellen auch noch in Q_2 zu der des effektiven Diffusionskoeffizienten. — Natürlich können auch n_b und n_D durch Ausdrücke der Form (60) bestimmt sein.

Bildet man $D/\bar{\mu}$ mit (45) und (48), so fällt D heraus, und es tritt explizit $G_{\text{sh}}/(kT)$ im Exponenten auf. Wegen der Bedingung (54) müssen aber die Faktoren — speziell λ_b — noch exponentiell temperaturabhängig sein, so daß die obige Schreibweise mit den n anstelle der λ und g praktischer erscheint.

Das verschiedene Verhalten von D_{eff} , je nachdem ob $\bar{\mu}$ klein oder groß gegen 1 ist, erklärt wahrscheinlich den von RICHTER und ZIMEN gefundenen Übergang zu größeren Aktivierungsenthalpien bei kleineren Temperaturen, siehe⁴, Abb. 5, 7 und 11. Mit den in⁴ angegebenen Werten ergibt sich für die Diffusion von Argon in

$$\begin{array}{lll} \text{KCl} & D_0 = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec} & Q_1 = 0,60 \text{ eV}, \\ & \bar{\mu}_0 = 4,6 \cdot 10^{-14} & Q_2 = 1,8 \text{ eV}; \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \text{KBr} & D_0 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec} & Q_1 = 0,36 \text{ eV}, \\ & \bar{\mu}_0 = 1,2 \cdot 10^{-8} & Q_2 = 1,19 \text{ eV}. \end{array}$$

Darin sind die Aktivierungsenergien Q über den ganzen Meßbereich konstant.

6. Beispiele für die Auswertung

Abschließend betrachten wir noch zwei Beispiele für die in Abschnitt 2 und 3 abgeleiteten Formeln. In Abb. 2 ist eine Meßkurve aus³ (dort Fig. 29) abgebildet (F gegen \sqrt{t}). Die 6 letzten (mittelbaren) Meßpunkte sind darüber noch einmal als Funktion von t in einem oben eingezeichneten Maßstab aufgetragen. Die 5 letzten Punkte liegen sehr genau auf einer Geraden, die die Ordinate im Punkt $F_2 = 0,066$ schneidet. Die Steigung dieser Geraden ist $0,0161:72$

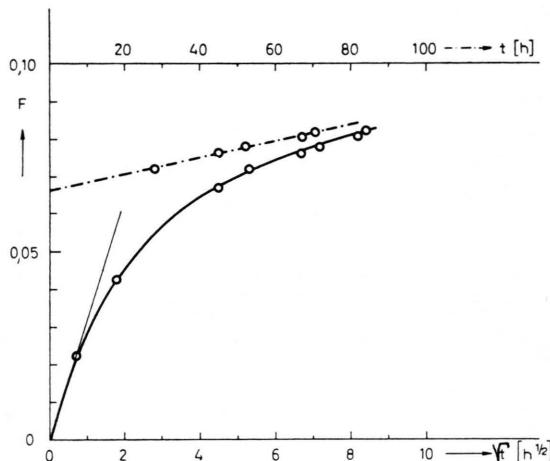


Abb. 2. Xe-Abgabe aus ThO_2 -Kristall bei 1553°C nach FELIX, SCHMELING und ZIMEN³.

$= 0,224 \cdot 10^{-3}$ pro Stunde. Nimmt man $q = 0$ an, weil keine Anlaufzeit vorliegt und anfangs die Abweichung von $F^2 \sim t$ gering zu sein scheint, so folgt aus (39)

$$b = 2 \cdot 0,224 \cdot 10^{-3} / 0,066 = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ pro Stunde.}$$

Nimmt man für den ersten Meßpunkt bei $t_1 = 0,588$ Std. nach (12) oder (26) an

$$F(t_1) = \frac{S}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D t_1} = 0,025,$$

so ergibt sich mit dem obigen Wert von F_2

$$b + \mu = 0,192 \text{ pro Std.}, \quad \mu = 0,185 \text{ pro Std.}$$

Mit diesen Werten von b und μ ist wirklich $b t < 1$ im ganzen Meßbereich und $\mu t_1 < 1$ aber $\mu t > 1$ für die im $F - t$ -Diagramm auf der Geraden liegenden Punkte, wie vorausgesetzt war. Zu einer genaueren Prüfung, ob die gemachten Annahmen konsistent sind, wären weitere Meßpunkte am Anfang der Meßkurve und eine Messung an einer gleichartig behandelten dünnen Platte nützlich (vgl. Abschnitt 4). — Der Diffusionskoeffizient folgt aus $F(t_1)$ bzw. mit $b + \mu$ aus F_2 .

Auch die in Abb. 3 nach MUNDT und RICHTER¹⁰ abgebildete Gasabgabe aus einem polykristallinen Preßling läßt sich — etwas vereinfacht — nach dem hier betrachteten Modell verstehen. Man kann annehmen, daß der anfänglich steile Anstieg einer Diffusion längs der Fugen (der sogenannten Matrix)

¹⁰ H. P. MUNDT u. A. K. H. RICHTER, Z. Naturforsch. **20a**, 267 [1965].

des Preßlings mit relativ großem Diffusionskoeffizienten D^* entspricht, während die Kristalliten als „Fallen“ wirken, indem sie ein in ihnen befindliches Atom eine Zeit lang an der schnellen Diffusion längs der Fugen hindern. In Abb. 3 sind die letzten

8 Meßpunkte wieder in einem $F - t$ -Diagramm aufgetragen. Es ergibt sich eine Steigung $0,49 \cdot 10^{-3}$ pro Min. und $F_2 = 0,432$. Daraus folgt mit der Annahme $q = 0$ (wegen $F^2 \sim t$ am Anfang) wie oben $b = 2,3 \cdot 10^{-3}$ pro Min. Die Steigung bei Meßbeginn im $F^2 - t$ -Diagramm ist etwa $0,0425$ pro Min., also

$$(S^2/V^2) D^* = 0,0425 \cdot \pi/4 \text{ pro Min.}$$

und

$$(S^2/V^2) D^* = 0,432^2 (b + \mu) \text{ (nach dem } F_2\text{-Wert),}$$

somit $b + \mu = 0,179$ pro Min., $\mu = 0,177$ pro Min. Diese Werte von b und μ sind wieder im Einklang mit den gemachten Annahmen über $b t$ und μt . Ferner ergibt sich $D^* = 2,17 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und damit nach (48)

$$\lambda_D^* \cdot \lambda_b = 3 \cdot 2,17 \cdot 10^{-6} \cdot 60 / 0,179 = 22 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2,$$

was als Größenordnung des Produktes der freien Weglängen längs der Fugen möglich erscheint, da λ_b wegen bevorzugter Reflexion um einen beträchtlichen Faktor größer als λ_D^* sein kann.

Der Arbeitsgruppe „Diffusion“ des Institutes, besonders den Herren LAGERWALL, MIGGE, RICHTER (†) und SCHMELING, bin ich dankbar für die Mitteilung von Meßergebnissen und Diskussionen.

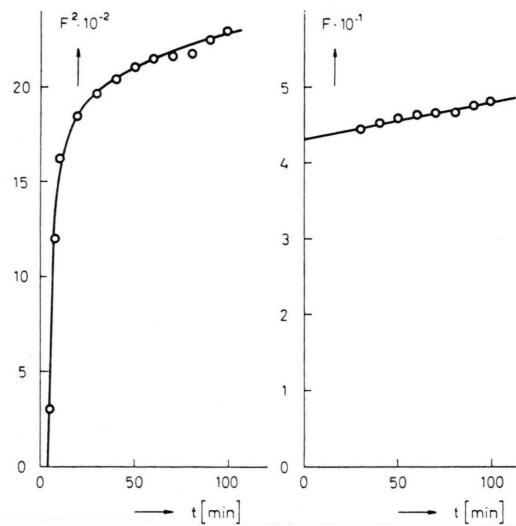


Abb. 3. Argon-Abgabe aus KF-Tablette ($r=h=0,25 \text{ cm}$) bei 750°C nach MUNDT und RICHTER¹⁰.