

если для каждого малого элемента объёма  $\Delta V$  с числом частиц  $\Delta N_i = \int_{\Delta V} \hat{n}_i(x) dx$  и энергией  $\Delta H = \int H_i(x) dx$  построить большое канонич. распределение и перемножить эти распределения. Более строгий метод получения  $\rho_e$  основан на экстремуме информации (см. *Энтропия* в теории информации) при заданных  $\langle \hat{n}_i(x) \rangle$ . Распределение (9) при постоянных  $\mu_i$  переходит в большое канонич. распределение Гиббса

$$\rho_0 = Z_0^{-1} \exp \left( \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i M_i - H}{kT} \right) \quad (10)$$

[ $M_i = m_i \int \hat{n}_i(x) dx$  — масса  $i$ -й компоненты],  $k$ -рое удовлетворяет *Лиувилля уравнению*. В случае малого отклонения системы от состояния статистич. равновесия можно принять  $\rho_e$  за 1-е приближение и найти к нему поправку,  $k$ -рая определяет неравновесный диффузионный поток, пропорциональный термодинамич. силам  $\nabla(\mu_i - \mu_n)/T$  с коэф. Описгера  $L_{ik}$ ,  $k$ -рый выражается через временную корреляц. ф-цию динамич. переменных  $\hat{J}_i(x)$ , соответствующих плотностям потоков компонентов:

$$L_{ik} = \frac{1}{3V} \int_0^{\infty} \langle \hat{J}_i(x) \cdot \hat{J}_k(x', t) \rangle dt dx', \quad (11)$$

где усреднение ведётся по локально равновесному состоянию,  $\hat{J}_k(x', t)$  — значение  $\hat{J}_k(x)$  в момент  $t$  при движении частиц  $i$ -й компоненты согласно *Гамильтона уравнению*. Выражение  $L_{ik}$  через корреляторы потоков  $D$ , есть частный случай *Грина* — *Кубо формул* для

$D$ . В случае самодиффузии  $D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v \cdot v(t) \rangle dt$ ,

где  $v$  — динамич. переменная скорости молекул. Расчёт коэф.  $D$  с помощью ф-лы Грина — Кубо очень сложен, однако он возможен с помощью ЭВМ. При выводе ф-лы Грина — Кубо для  $D$ , не делается к.-л. предположений о характере теплового движения, поэтому она справедлива для жидкостей, газов и твёрдых тел.

В жидкостях и газах возможен эффект выравнивания пассивных примесей (не меняющих заметно обычного коэф.  $D$  и коэф. вязкости) в турбулентном потоке (см. *Турбулентная диффузия*).

**Диффузия в твёрдых телах.** Процесс  $D$  в твёрдых телах может осуществляться с помощью неск. механизмов: обмен местами атомов кристаллич. структуры с её *вакансиями*, перемещение атомов по междоузлиям (см. *Междоузельный атом*), одновременное циклическое перемещение неск. атомов, обмен местами двух соседних атомов. При образовании твёрдых растворов замещения преобладает обмен местами атомов и вакансий.

Коэф.  $D$  в твёрдых телах очень зависит от дефектов структуры, увеличиваясь с ростом их числа. Для  $D$  в твёрдых телах характерна экспоненц. зависимость от темп-ры с энергией активации, большей, чем у жидкостей. Коэф.  $D$  для цинка в медь возрастает в  $10^{14}$  раз при повышении темп-ры от  $30^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$ .

Микроскопич. теория  $D$  атомов, основанная на механизме перескоков по вакансиям, была развита Я. И. Френкелем [5]. Замещение атомом кристаллич. структуры вакансии связано с возможностью перехода его через потенциц. барьер. Предполагается, что после перехода атома в вакансию он благодаря сильному взаимодействию его с соседними атомами успевает отдать часть энергии  $\Delta E$  прежде, чем вернётся на своё прежнее место. Время пребывания данного атома в

соседнем с вакансией узле равно

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT),$$

где  $\tau_0$  — время порядка периода колебаний атомов кристаллич. структуры, соответствующих частоте акустич. спектра ( $\tau_0 \sim 10^{-13}$  с). Тогда коэф. самодиффузии будет иметь вид

$$D = \frac{a^2}{\tau_0} \exp(-W/kT), \quad (12)$$

где  $W = U + \Delta E$  — энергия активации,  $a$  — постоянная решётки,  $U$  — энергия образования вакансии. Для разл. решёток  $W$  отличаются не очень сильно (напр., для свинца  $W \approx 26$  ккал/г·атом, для меди  $W \approx 60$  ккал/г·атом), а  $a$  и  $\tau_0$  в ф-ле (12) могут сильно отличаться. Коэф.  $D$  в твёрдых телах можно оценить также с помощью теории Эйриша скоростей реакций, что приводит также к экспоненц. зависимости от темп-ры с энергией активации. Аналогичная теория была развита для  $D$  в неупорядоченных сплавах замещения, она позволила учесть влияние внедрённых атомов на самодиффузию металла, когда  $D$  уже не описывается одной экспонентой, т. к. на узлах с разл. конфигурацией атомов нужно преодолевать разл. потенциц. барьеры. В том случае, когда  $D$  идёт путём обмена с вакансиями или одноврем. перемещения по замкнутому контуру, причём коэф.  $D$  компонент  $D_1$  и  $D_2$  различны, появляется результирующий поток вещества в направлении вещества с большим парциальным коэф.  $D$ , пропорциональный  $(D_1 - D_2) \partial C_1 / \partial x$  (К и р к е н д а л л а э ф ф е к т).

Явление переноса нейтронов в конденсиров. среде, сопровождаемое многократным рассеянием, описывается кинетич. ур-нием,  $k$ -рое, вообще говоря, не сводится к ур-нию  $D$ , однако диффузионное приближение оказывается часто полезным и при рассмотрении *диффузии нейтронов*.

При очень низких темп-рах в конденсиров. средах возможна *квантовая диффузия* атомов,  $k$ -рая определяется квантовым подбарьерным туннельным движением атомов, в отличие от классич.  $D$ ,  $k$ -рая определяется надбарьерными переходами атомов [9, 10]. Существ. отличие квантовой  $D$  состоит в том, что коэф. квантовой  $D$  отличен от нуля при стремлении темп-ры к нулю, его значение на мн. порядков больше, чем коэф. классич.  $D$  при тех же темп-рах.

**Другие виды диффузий.** К диффузионным процессам относят также нек-рые явления, не связанные с переносом частиц. Так, в оптике имеет место явление переноса излучения в неоднородной среде при многократных процессах испускания и поглощения фотонов,  $k$ -рое наз. *диффузией излучения*, однако это явление существенно отлично от  $D$  частиц, т. к. ур-ние баланса для плотности потока фотонов описывается интегр. ур-нием,  $k$ -рое не сводится к дифференц. ур-нию  $D$ . В спиновых системах в магн. поле возможен процесс выравнивания ср. магн. момента в пространстве под влиянием спин-спинового взаимодействия — *спиновая диффузия*.

Лит.: 1) Гроот С. де, Мазур П., *Неравновесная термодинамика*, пер. с англ., М., 1964, гл. 11; 2) Хаазе Р., *Термодинамика необратимых процессов*, пер. с нем., М., 1967, гл. 4; 3) Чеммен С., Каулинг Т., *Математическая теория неоднородных газов*, пер. с англ., М., 1960, гл. 10, 14; 4) Фердигер Дж., Капер Г., *Математическая теория процессов переноса в газах*, пер. с англ., М., 1976; 5) Френкель Я. И., *Кинетическая теория жидкостей*, Л., 1975; 6) Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р., *Молекулярная теория газов и жидкостей*, пер. с англ., М., 1961, гл. 9; 7) Грэй П., *Кинетическая теория явлений переноса в простых жидкостях*, в кн.: *Физика простых жидкостей*. Статистическая теория, пер. с англ., М., 1971; 8) Смирнов А. А., *Молекулярно-кинетическая теория металлов*, М., 1966, гл. 8; 9) Андреев А. Ф., Лифшиц И. М., *Квантовая теория дефектов в кристаллах*, «ЖЭТФ», 1969, т. 56, с. 2057; 10) Каган У. И., Клиггер М. И., *Theory of quantum diffusion of atoms in crystals*, *J. Phys. C*, 1974, v. 7, p. 2791; 11) Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П., *Физическая кинетика*, М., 1979, § 11, 12; 12) Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., *Гидродинамика*, 3 изд., М., 1986, § 59.

Д. Н. Зубарев.