

В. С. ЯХОТ

КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ДИФФУЗИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В работе при помощи теории многофонных процессов вычислено выражение для частоты перескока вакансии в соседний узел. Дефект рассматривается как самостоятельная частица. При высоких температурах получается обычная аррениусовская зависимость с предэкспонентной, зависящей от температуры. При $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ частота перескока стремится к конечному пределу, причем в области низких температур наблюдается сильная зависимость ее от массы узлов решетки.

Теории диффузии в твердом теле можно подразделить на две основные группы. Ранние классические исследования исходили из теории скоростей химических реакций, т. е. сначала рассчитывалась энергия диффундирующей частицы в исходном положении, а затем в седловой точке; разность этих энергий называлась энергией активации. Зейтц и Хантингтон, рассматривая возможные механизмы диффузии показали, что наиболее вероятен в меди вакансионный процесс миграции примеси [1]. Хантингтон вычислял энергии активации движения и образования вакансии в Cu [2]. Эти работы имели большое значение, но недостаток их связан с тем, что в седловой точке частица проводит очень мало времени, и всю систему вряд ли можно считать равновесной. Кроме того, эти результаты верны для достаточно высоких температур, когда применима статистика Больцмана. В последнее время появляются работы по диффузии в твердом теле, опирающиеся на динамическую теорию кристаллической решетки. Фрэнклин, рассматривая мигрирующую частицу, учел большие смещения, сопровождающие перемещение ее в седловую точку, получил температурную зависимость предэкспоненты частоты перескока. При расчете он учел в гамильтониане ангармонические члены до четвертого порядка включительно [3]. Очень интересна работа Флинна, который рассчитал вероятность флуктуации координаты диффундирующей частицы в седловую точку. Флинн получил выражения для температурной зависимости коэффициента диффузии, справедливые при всех, даже очень низких температурах [4].

Эти и многие другие работы связывают частоту перескока дефекта с вероятностью попадания его в седловую точку с последующим усреднением по Гиббсу. Корректность этой операции очевидна не всегда. В данной работе к этой проблеме применен иной подход, основанный на теории многофонных процессов, успешно примененной для описания процессов примесного поглощения [5], миграции поляронов [6],

экситонов [7] в твердом теле. Дело в том, что образование вакансии или какого-нибудь другого дефекта сопровождается деформацией решетки вокруг него, которая вместе с ним мигрирует по кристаллу. Таким образом, равновесные положения системы осцилляторов, которыми можно описать кристалл в исходном и конечном состояниях, различны и волновые функции фононной системы в этих состояниях не ортогональны. Это-то и приводит к многофонным процессам уже в первом порядке теории возмущений, на что впервые указал Френкель.

Рассмотрим кристалл в момент времени $t=0$ с вакансией в узле j , положение которого описывается вектором \vec{R}_j . Обозначим \vec{R}^0 совокупность равновесных координат в идеальном кристалле и a_1 — совокупность смещений, которые получили узлы кристаллической решетки из-за наличия вакансии. Таким образом, равновесное положение узла под номером n определяется радиусом вектором $\vec{R}_{0n}^1 = \vec{R}_n^0 + \vec{a}_n^1$.

Мы можем записать гамильтониан такого кристалла в исходный момент времени $t=0$, когда вакансия находится в узле j :

$$\mathcal{H}_1 = \sum_n \overline{\frac{p_n^2}{2M_n}} + \frac{1}{2} \sum_{m,n} \overline{V(|\vec{R}_{mn}^1|)}, \quad (1)$$

где черта над суммой означает, что $n \neq j$ и $m \neq j$, штрих означает, что $m \neq n$. Член $V(|\vec{R}_{mn}^1|) = V(|\vec{R}_{mn}^1 - \vec{R}_n^1|)$. Это взаимодействие между узлами m и n . Если вычтем из (1) и добавим выражение

$$\mathcal{H}_j = \frac{p_j^2}{2M_j} + \sum_m V(|\vec{R}_j - \vec{R}_m^1|), \quad (2)$$

то гамильтониан запишется следующим образом:

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_0 + \Delta\mathcal{H} - \mathcal{H}_j, \quad (3)$$

где $\mathcal{H}_0 = \sum_n \frac{p_n^2}{2M_n} + V(\vec{R}^0)$ — гамильтониан идеального кристалла, $\Delta\mathcal{H} = V(\vec{R}^1) - V(\vec{R}^0)$ — изменение энергии взаимодействия узлов решетки из-за деформации вокруг узла, на котором находится вакансия.

Рассмотрим подробнее \mathcal{H}_j :

$$\mathcal{H}_j = \frac{p_j^2}{2M_j} + \Delta(\vec{R}_j) + \sum_m V(|\vec{R}_j - \vec{R}_m^0|), \quad (4)$$

где

$$\Delta(\vec{R}_j) = \sum_m V(|\vec{R}_j - \vec{R}_m^1|) - V(|\vec{R}_j - \vec{R}_m^0|).$$

Выражение (4) формально совпадает с гамильтонианом некоей частицы в потенциальной яме около узла j и взаимодействующей с периодическим полем решетки. Пусть сначала все узлы решетки покоятся около равновесных положений. Исходный кристалл обладает трансляционной симметрией, поэтому состояние частицы в потенциальной яме около какого-то соседнего узла, когда вакансия находится в этом узле, имеет то же значение энергии. Благодаря этому, а также взаимодействию с периодическим полем кристаллической решетки будут осуществляться переходы между такими состояниями, которые и означают

перенос вакансии по кристаллу. В процессе миграции дефект может далеко уйти и «забыть» о месте своего рождения, поэтому мы будем рассматривать его как независимую частицу, которая может перемещаться по кристаллу. Обозначим ее положение радиусом вектором \vec{R}_v , новой независимой переменной, значение которой может иногда совпадать с положением одного из узлов решетки, и произведем в (4) замену $\vec{R}_j \rightarrow \vec{R}_v$.

Пусть в равновесии

$$|\Delta(\vec{R}_v)| \gg \left| \sum_m V(|\vec{R}_v - \vec{R}_m^0|) \right| \equiv |V(\vec{R}_v)| \quad (5)$$

и в нулевом приближении (4) пренебрежем $V(\vec{R}_v)$, но учтем его в дальнейшем по теории возмущений.

Вакансия взаимодействует с решеткой и деформирует ее, причем это искажение зависит от местоположения ее в кристалле, поэтому вместо a_1 введем совокупность смещений, которые получают узлы решетки из-за нахождения вакансии в точке \vec{R}_v и обозначим ее $\vec{a}^1(\vec{R}_v)$.

Рассмотрим уравнение Шредингера, которому удовлетворяет волновая функция вакансии частицы с отрицательной массой в потенциальной яме около исходного узла:

$$\mathcal{H}_v^0 \Phi \equiv \left[\frac{p_v^2}{2M_v} - \Delta(\vec{R}_v) \right] \Phi = E_v \Phi, \quad (6)$$

а

$$\Delta(\vec{R}_v) = \sum_m V(|\vec{R}_v - \vec{R}_m^0 - \vec{U}_m - \vec{a}_m^1(\vec{R}_v)|) - V(|\vec{R}_v - \vec{R}_m^0 - \vec{U}_m|),$$

индекс 1 у $\vec{a}^1(\vec{R}_v)$ показывает, что рассматривается совокупность деформаций узлов решетки, вызванная вакансией около исходного узла j , т. е. мы подразумеваем, что при движении дефекта в потенциальной яме «заряды», создающие эту яму, не очень сильно отклоняются от положений равновесия. Рассмотрев подробнее конструкцию $\Delta(\vec{R}_v)$ увидим, что вакансия колеблется в основном в направлениях, вдоль которых яма наиболее мелка, и поэтому отклонения «зарядов» от положений равновесия малы по сравнению с изменением \vec{R}_v . Можно даже заменить в (6) $\vec{a}^1(\vec{R}_v)$ на a_1 (среднюю деформацию по состоянию вакансии в исходной потенциальной яме). Переменная \vec{U}_m в (6) обозначает отклонение узла m от положений равновесия из-за тепловых колебаний решетки.

При не очень высоких температурах

$$|\vec{a}_1| \gg |\vec{U}|$$

и из (6) видно, что состояние вакансии определяется в основном величиной \vec{a} и слабо зависит от \vec{U} . Следует иметь в виду, что из-за тепловых колебаний возможны переходы вакансии на более высокие энергетические уровни, о чем нельзя забывать при рассмотрении самодиффузии очень легких веществ. Мы такими явлениями пренебрежем и будем считать волновую функцию дефекта независимой от \vec{U} . Итак, запишем волновую функцию вакансии в исходном состоянии

$$\psi_1 = \varphi(\vec{R}_v, \vec{R}_0^1)$$

и в конечном (т. е. когда вакансия в каком-то другом узле):

$$\psi_2 = \varphi(\vec{R}_v, \vec{R}_0^2),$$

где \vec{R}_0^1 и \vec{R}_0^2 — равновесные конфигурации узлов решетки в исходном и конечном состояниях. Будем считать волновые функции ψ_1 и ψ_2 ортогональными, в противном случае легко можно ввести линейные комбинации, которые будут ортонормированными.

Ищем волновую функцию кристалла в исходном состоянии в адиабатическом приближении:

$$\Psi_1 = \psi_1(\vec{R}_v) \Phi(\vec{R}^1). \quad (6a)$$

Такая запись означает, что мы пренебрегаем так называемым оператором неадиабатичности при получении уравнения для фоновой части волновой функции, но мы в дальнейшем учтем поправку к уровню энергии вакансии в яме из-за колебаний решетки. Обобщение теории многофононных процессов на случай, когда адиабатическое приближение неверно, сделал Маккамбер, и его результаты не сильно изменяют основные зависимости, полученные выше [8].

Подставим (6a) в (3) и, опуская возмущение V , получим с учетом (6)

$$(\mathcal{H}_0 + \Delta\mathcal{H}_1 + E_v^1) \Phi(\vec{R}^1) = E\Phi(\vec{R}^1), \quad (7)$$

где

$$E_v^1 = \int \psi_1(\vec{R}_v) \mathcal{H}_v^0 \psi_1(\vec{R}_v) d\vec{R}_v$$

и

$$\Delta\mathcal{H} = \int \psi_1(\vec{R}_v) \Delta\mathcal{H}(\vec{R}_0 + \vec{a}^1(\vec{R}_v)) \psi_1(\vec{R}_v) d\vec{R}_v.$$

Разложим все величины в левой части (7) по степеням отклонения от положений равновесия \vec{U}_m , ограничиваясь в $\Delta\mathcal{H}$ и E_v членами первого порядка по \vec{U}_m , и получим для фононного гамильтониана в исходном состоянии, если $|a(\vec{R}_v)|$ не очень велики:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_p^{1,2} = & A_{1,2} + \sum_n \frac{p_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha \\ m\beta}} \frac{\partial^2 V(\vec{R}^0)}{\partial U_{n\alpha} \partial U_{m\beta}} U_{n\alpha} U_{m\beta} - \\ & - E_v + \sum_{n\alpha} \left(\frac{\partial V(\vec{R}^0 + \vec{a}_{1,2})}{\partial U_{n\alpha}} - C_{n\alpha}^{1,2} \right) U_{n\alpha}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $A_{1,2} = \int \psi_{1,2}(\vec{R}_v) \Delta\mathcal{H}(\vec{R}^0 + \vec{a}_{1,2}(\vec{R}_v)) \psi_{1,2}(\vec{R}_v) d\vec{R}_v$ — постоянное слагаемое; $\vec{a}_{1,2} = \int \psi_{1,2} \vec{a}_{1,2}(\vec{R}_v) \psi_{1,2} d\vec{R}_v$ — средняя деформация в исходном и конечном состоянии; $\varepsilon^{1,2} = \sum_{n\alpha} C_{n\alpha}^{1,2} U_{n\alpha}$ — поправка к собственному значению гамиль-

тониана из-за колебаний решетки в исходном (1) и конечном (2) состоянии.

Очевидно, $A_1 = A_2$ и $\varepsilon^1 = \varepsilon^2$, если пренебречь расщеплением уровня при наложении возмущения.

Рассмотрим динамическую матрицу идеального кристалла:

$$D_{\alpha\beta}(n, m) = \frac{1}{(M_n M_m)^{1/2}} \frac{\partial^2 V(\vec{R}^0)}{\partial U_{n\alpha} \partial U_{m\beta}}$$

Пусть $\vec{B}^{(s)}(n)$ — собственные векторы, а ω_s^2 — собственные значения этой матрицы. Из-за эрмитовости матрицы мы всегда можем выбрать систему собственных векторов, для которой выполняются условия ортонормированности:

$$\sum_{n\alpha} B_{\alpha}^{(s)}(n) B_{\alpha}^{(s')}(n) = \delta_{ss'},$$

$$\sum_s B_{\alpha}^{(s)}(n) B_{\beta}^{(s)}(m) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{mn}.$$

Введем новые операторы b_s и b_s^+ и, заменив с их помощью $p_{n\alpha}$, $U_{n\alpha}$ в (8) [9]

$$U_{n\alpha} = \sum_s \left(\frac{\hbar}{2M_n} \right)^{1/2} \frac{B_{\alpha}^{(s)}(n)}{\omega_s^{1/2}} (b_s + b_s^+),$$

$$p_{n\alpha} = \sum_s \frac{1}{i} \left(\frac{\hbar M_n}{2} \right)^{1/2} \omega_s^{1/2} B_{\alpha}^{(s)}(n) (b_s - b_s^+),$$
(10)

получим гамильтониан невозмущенной задачи:

$$\mathcal{H}_{1,2}^0 = \sum_s \hbar \omega_s \left(b_s^+ b_s + \frac{1}{2} \right) + \sum_s (\gamma_s^{1,2} + C_s^{1,2}) (b_s + b_s^+) - E_{0v}^{1,2} + A_{1,2}, \quad (11)$$

где $\delta_s^{1,2} = \gamma_s^{1,2} + C_s^{1,2}$ — постоянные дефект-фононной связи определяются с помощью соотношений

$$\delta_s^1 = \sum_{n\alpha} \left(\frac{\hbar}{2M_n} \right)^{1/2} \left(\frac{\partial V(|\vec{R}^0 + \vec{a}_1|)}{\partial U_{n\alpha}} - C_{n\alpha}^1 \right) \frac{B_{\alpha}^{(s)}(n)}{\omega_s^{1/2}}, \quad (12)$$

а

$$\delta_s^2 = \sum_{n\alpha} \left(\frac{\partial V(\vec{R}^0 + \vec{a}_2)}{\partial U_{n\alpha}} - C_{n\alpha}^2 \right) \left(\frac{\hbar}{2M_n} \right)^{1/2} \frac{B_{\alpha}^{(s)}(n)}{\omega_s^{1/2}}, \quad (12a)$$

где $C_{n\alpha}^1 = C_{n\alpha}^2$.

Очевидно, $\gamma_s^1 \neq \gamma_s^2$. Переход из состояния 1 и 2 осуществляется благодаря взаимодействию вакансии с периодическим полем решетки. Мы можем в адиабатическом приближении записать волновые функции начального и конечного состояний.

$$\Psi_1 = \psi_1(\vec{R}_v) |N_s^1\rangle, \quad \Psi_2 = \psi_2(\vec{R}_v) |N_s^2\rangle \quad (13)$$

где $\{N_s^1\}$ и $\{N_s^2\}$ — совокупность чисел заполнения фононной системы в исходном и конечном состояниях. Тогда, взяв возмущение в нулевом приближении, т. е. считая, что все узлы решетки покоятся в положениях равновесия, запишем вероятность перехода за 1 сек:

$$p = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{12}|^2 |\langle N_s^2 | N_s^1 \rangle|^2 \delta(E_1 - E_2), \quad (14)$$

где $V_{12} = \int \psi_2^*(\vec{R}_0) V(\vec{R}_0) \psi_1(\vec{R}_0) d\vec{R}_0$ — матричный элемент резонансного взаимодействия.

Для сравнения с экспериментом (14) надо усреднить по начальным и просуммировать по всем конечным состояниям фононной системы.

Итак, для частоты перескока вакансии за 1 сек можно записать

$$\mathcal{P} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{12}|^2 A_v(N_s^1) \sum_{N_s^2} |\langle N_s^2 | N_s^1 \rangle|^2 \delta(E_1 - E_2). \quad (15)$$

Вычисление выражений типа (15) впервые было проведено Лэмбом [10], а ознакомиться с разными методами вычислений (15) можно в обзоре Перлина [11]. Окончательное выражение для \mathcal{P} , полученное без сильных предположений, имеет следующий вид:

$$\mathcal{P} = \frac{|V_{12}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{2\pi}{\sum_s (\gamma_s^1 - \gamma_s^2)^2 \left(n_s + \frac{1}{2}\right)}} \exp \left\{ \frac{- \left[\sum_s \frac{(\gamma_s^1 - \gamma_s^2)^2}{\hbar^2 \omega_s} \right]^2}{4 \sum_s \frac{(\gamma_s^1 - \gamma_s^2)^2}{\hbar^2} \left(n_s + \frac{1}{2}\right)} \right\}, \quad (16)$$

где $n_s = \left[e^{\frac{\hbar \omega_s}{kT}} - 1 \right]^{-1}$ — средние числа заполнения состояния s .

Мы выразили вероятность перескока вакансии на один из узлов решетки за 1 сек через силовые постоянные вещества. Из (15) очевидно, что наиболее вероятны перескоки на соседние узлы, так как резонансное взаимодействие с более далекими соседями ничтожно. Зависимость \mathcal{P} от температуры определяется $n_s(T)$, а также зависимостью параметров, характеризующих решетку, от температуры. При получении (16) принципиально важно, то, что начальное и конечное состояния системы равновесны, и усреднение по Гиббсу в (15) совершенно законно, если, разумеется, перескоки происходят не очень часто, т. е. деформации успевают установиться около нового положения вакансии. Это, по-видимому, выполняется практически всегда. Существенно также то, что температурная зависимость частоты перескока, полученная в (16), в рамках сделанных предположений верна во всем интервале от 0°К до температур, при которых еще работает гармоническое приближение.

При высоких температурах, когда $n_s \approx \frac{kT}{\hbar \omega_s}$, из (16) получим для частоты перескока вакансии в какой-нибудь другой узел:

$$\mathcal{P} = \frac{|V_{12}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{2\pi}{\sum_s \frac{(\gamma_s^1 - \gamma_s^2)^2}{\hbar \omega_s}}} (kT)^{-1/2} e^{-\frac{Q}{kT}}, \quad (17)$$

где энергия активации равна

$$Q = \frac{\left[\sum_s \frac{(\gamma_s^1 - \gamma_s^2)^2}{\hbar^2 \omega_s} \right]^2}{4 \sum_s \frac{(\gamma_s^1 - \gamma_s^2)^2}{\hbar^2 \omega_s}} \quad (18)$$

Итак, при высоких температурах $T \gg \theta_D$, где θ_D — дебаевская температура, получаем обычную аррениусовскую формулу для частоты перескока. Температурная зависимость предэкспоненты, как видно из (17), без рассмотрения влияния температуры на силовые постоянные, качественно совпадает с результатами [3], когда получалось убывание предэкспоненты коэффициента диффузии с температурой. При низких температурах, т. е. $kT \ll k\theta_D$ из (16) получим

$$\mathcal{P} = \frac{|V_{12}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{4\pi}{\sum_s (\gamma_s^1 - \gamma_s^2)^2}} \exp \left\{ \frac{- \left[\sum_s \frac{(\gamma_s^1 - \gamma_s^2)^2}{\hbar^2 \omega_s} \right]^2}{2 \sum_s \frac{(\gamma_s^1 - \gamma_s^2)^2}{\hbar^2}} \right\} \quad (19)$$

частоту перескока вакансии за 1 сек, не зависящую от температуры. Следует подчеркнуть, что это чисто квантовый эффект, связанный с нулевыми колебаниями решетки. Отсутствие температурной зависимости при низких температурах получалось другим методом в работе Флинна [4].

Сознавая плохую применимость модели Эйнштейна при низких температурах, мы для получения некоторых качественных зависимостей применим ее для исследования формулы (19). Для показателя произвольной экспоненты в (19) получим

$$\frac{\left[\sum_s \frac{(\gamma_s^1 - \gamma_s^2)^2}{\hbar^2 \omega_s} \right]^2}{2 \sum_s \frac{(\gamma_s^1 - \gamma_s^2)^2}{\hbar^2}} \sim M^{1/2}, \quad (20)$$

Из (20) видно, что частота перескока при низких температурах очень сильно зависит от массы диффундирующего вещества. Матричный элемент V_{12} в (19) также содержит массу вакансий, которая входит в волновые функции стационарных состояний дефекта, но мы в данной работе не будем рассматривать этой зависимости. Формулу (19) можно исследовать с помощью модели Дебая. Обычно силовые постоянные в (19) выражаются в пределе очень длинных волн, так как необходимо знание собственных векторов динамической матрицы, и результаты переносятся на весь спектр. Можно показать, что в этой аппроксимации [9]

$$\gamma^{1,2} = D^{1,2} \left(\frac{\hbar \omega_s}{N} \right)^{1/2}, \quad (21)$$

где $D^{1,2}$ — постоянные числа. В этом приближении легко получим

$$\mathcal{P} \sim \exp \left\{ - \frac{8}{3} \frac{E_M}{k\theta_D} \right\}, \quad (22)$$

где θ_D — температура Дебая, E_M — энергия активации движения вакансии, вычисленная в этом длинноволновом приближении для высоких температур по формуле (18). Соотношение (22) было получено совершенно другим способом Флинном [4] и не содержит явно массы диффундирующего атома. Следует отметить, что, например, для ряда щелочных металлов, энергии активации E_M которых примерно одинаковы, температура Дебая сильно изменяется, достаточно хорошо следуя зависимости [12]

$$\theta_D \sim \frac{1}{M^{1/2}},$$

что согласуется с результатами, полученными выше из плохо применимой при низких температурах модели Эйнштейна. Эта же зависимость выполняется и для многих других групп веществ. Вычисленные по формуле

$$D = 2a^2\omega e^{\frac{\Delta s}{k}} \exp\left\{-\frac{8}{3} \frac{E_M}{k\theta_D}\right\} \text{ с } \omega \sim 10^{13}$$

значения коэффициента диффузии при $T=0$ меняются от $\sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ для Li до $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ K, т. е. лежат в измеряемой области значений.

При помощи теории многофонных процессов нам удалось получить выражение для коэффициента самодиффузии, справедливое и для очень низких температур. Движение вакансии происходит по тем же законам, что и миграция поляронов малого радиуса, экситонов Френкеля — локализованных электронных состояний, которые создают вокруг себя деформацию. Для перескока необходимо, чтобы около соседнего узла возникла флуктуационно такая же деформация, которая потом закрепляется перепрыгнувшей частицей. Из полученных результатов видно, что энергия активации частоты перескока вакансии зависит только от параметров кристаллической решетки: силовых постоянных и потенциалов взаимодействия, что и объясняет примерное равенство энергий активации самодиффузии у Li, Na, K, а также у Cu, Ag, Au. Очевидно, это выполняется и для других веществ, принадлежащих к одной группе периодической системы Менделеева. Становится понятным физический смысл экспоненциальной части коэффициента диффузии при высоких температурах как вероятности такой флуктуации в решетке, которая создает потенциальную яму около вакансии, аналогичную той, в которой движется дефект. Для веществ, у которых велика связь между узлами и образование вакансии сопровождается большими деформациями, вероятность таких флуктуаций меньше, чем для веществ с менее сильными взаимодействиями. Этим-то и объясняется разница в энергии активации движения вакансии у многих веществ.

При низких температурах коэффициент диффузии стремится к конечному пределу при $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$, что является чисто квантовым эффектом. Экспериментально это еще не обнаружено, но в [12] было замечено уменьшение энергии активации с уменьшением температуры ниже дебаевской. Наши исследования показывают, что этот эффект возможен, а также можно наблюдать зависимость энергии активации самодиффузии от массы узлов решетки у щелочных металлов. С независимостью коэффициента диффузии от T при низких температурах, наверное, связано отсутствие зависимости скорости некоторых очень важных химических реакций в твердой фазе от T в области низких темпе-

ратур, отмеченное во многих работах, (см., например, [14]). Важную информацию о диффузии в твердых телах можно получить из анализа матричного элемента V_{17} , входящего в (14), который зависит от массы диффундирующего атома.

Выражаю благодарность В. Л. Бонч-Бруевичу, Ю. Б. Черняку и Ю. З. Эстрину за полезные обсуждения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huntington H. B., Setz F. Phys. Rev., **61**, 315, 1942.
2. Huntington H. B. Phys. Rev., **61**, 325, 1942.
3. Franklin W. Phys. Rev., **180**, 682, 1969.
4. Flynn C. P. Phys. Rev., **171**, 682, 1968.
5. Lax M. J. Chem. Phys., **20**, 1752, 1952.
6. Фирсов Ю. А., Кудинов Е. Н. ЖЭТФ, **47**, 601, 1964.
7. Агранович В. Н. Теория экситонов. М., «Наука», 1968.
8. Mc. Cumber. J. Math. Phys., **5**, 221, 1964; **5**, 508, 1964.
9. Maradudin A. A. Solid State. Phys., **18**, 273—420, 1966; **19**, 1—134, 1966. Перевод А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М., «Мир», 1968.
10. Lamb W. Phys. Rev., **55**, 190, 1939.
11. Перлин Ю. Е. «Успехи физических наук», **30**, 1963.
12. Киттель И. Введение в физику твердого тела.
13. Douma M., Koebler J. S. Phys. Rev., **127**, 21, 1962.
14. Баркалов И. Н., Гольданский В. И., Ениколопан Н. С., Терехова Г. М., Трофимов Г. М. ДАН СССР, **147**, 1962.

Поступила в редакцию
25.12 1970 г.

НИИЯФ