Bemerkungen zur Clausius-Duhem'schen Ungleichung

J. Keller

Institut für Theoretische Physik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1989—1996 [1969]; eingegangen am 15. August 1969)

Within the framework of the Entropy-free Thermodynamic of Processes (ETIP) developed by J. Meixner, it is investigated for what type of fluid or solid systems the Clausius-Duhem-Inequality (CDI) will hold for the thermostatic entropy s_{th}. The following statements will be proved:

1. The CDI holds for processes in simple thermodynamic systems of the differential type with complexity 1 or 2. In these cases the CDI is a consequence of the fundamental inequality of ETIP.

2. The CDI cannot hold for processes in simple thermodynamic systems of the integral type with complexity 1.

3. The CDI may or may not hold for processes in simple thermodynamic systems of the integral type with complexity 2.

Zur phänomenologischen Beschreibung von Vorgängen in kontinuierlicher Materie stehen heute im wesentlichen drei verschiedene Theorien zur Verfügung:

1. Die klassische Thermodynamik der irreversiblen Prozesse (TIP) [1].
2. Die nichtlinearen Feldtheorien der Mechanik und ihre thermodynamischen Erweiterungen (NFT) [2].
3. Die entropiefreie Thermodynamik der Vorgänge (ETIP) [3, 4].

Diesen Theorien gemeinsam sind die Erhaltungssätze der kontinuierlichen Materie und die Gesetze der Thermostatik. Sie unterscheiden sich aber wesentlich in der Art und Weise, wie die Materialgleichungen (constitutive equations) aufgestellt werden. Ausgangspunkt dazu ist in der TIP bzw. der NFT eine verallgemeinerte Clausius-Duhemsche Ungleichung (CDU)

$$\varrho\, \dot{s}_N + \operatorname{div} \boldsymbol{J}_N \geqq 0 . \tag{1}$$

Dabei bedeuten ϱ = Dichte, s_N = spezifische Nichtgleichgewichtsentropie (NGE), $\dot{s}_N$ = substantielle Zeitableitung von s_N, $\boldsymbol{J}_N$ = Strom der NGE.

Für thermodynamische Systeme ohne Diffusion kann man

$$\boldsymbol{J}_N = \boldsymbol{q}/T \tag{2}$$

setzen, wo $\boldsymbol{q}$ = Wärmestrom und T = absolute Temperatur bedeuten.

Gewichtige Gründe gegen die Verwendung von (1) als Grundlage zur Ableitung phänomenologischer Gleichungen sind von Meixner in [4] angegeben worden [4a]. In der ETIP wird die Ungleichung (1) und der im Rahmen einer phänomenologischen Theorie nicht eindeutig definierbare Begriff einer NGE [5] nicht verwendet.

An Stelle von (1) tritt die fundamentale Ungleichung (FU) [siehe [4], S. 88 bzw. (7)], welche im wesentlichen eine Folgerung aus der integralen Formulierung des 2. Teils des 2. Hauptsatzes

$$S_{th}(B) - S_{th}(A) \geqq \int_A^B \delta Q/T \tag{3}$$

ist. Hier sind A und B zwei Gleichgewichtszustände, wobei B zeitlich später als A liegt, S_{th} die Gleichgewichtsentropie (GE) in diesen Zuständen und δQ die dem betrachteten System bei der Temperatur T

Sonderdruckanforderungen: Dr. J. Keller, Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen, *D-5100 Aachen*, Templergraben 55.

[1] J. Meixner u. H. G. Reik, Handbuch der Physik, Bd. III/2, S. 413–523, Springer, Berlin 1959. — L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 [1931]; **38**, 2265 [1931]. — H. B. G. Casimir, Rev. Mod. Phys. **17**, 343 [1945]; Phys. Rev. **58**, 267, 269, 919, 924 [1940]. — J. Meixner, Ann. Phys. Leipzig **39**, 333 [1941]; **40**, 165 [1941]; **41**, 409 [1942]; **43**, 244, 470 [1943]; Z. Phys. Chem. **B 53**, 235 [1943]. — I. Prigogine, Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Dunod, Paris 1947. — Siehe z. B. auch S. R. de Groot u. P. Mazur, Nonequilibrium Thermodynamics, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1962.

[2] C. Truesdell u. W. Noll, Handbuch der Physik, Bd. III/3, S. 1–602, Springer, Berlin 1965. — B. D. Coleman, Arch. Rational Mech. Anal. **17**, 1, 230 [1964].

[3] J. Meixner, J. Appl. Mech. Ser. E **33**, 481 [1966]; Rheologica Acta **7**, 8 [1968].

[4] J. Meixner, Z. Phys. **219**, 79 [1969]; Arch. Rational Mech. Anal. **33**, 33 [1969].

[4a] Die Existenz einer NGE ist problematisch!

[5] Siehe dazu auch: F. Hofelich, On the Definition of Entropy for Nonequilibrium-State, Z. Phys. **226**, 395 [1969].

zugeführte Wärmemenge. Diese Ungleichung ist, im Gegensatz zu (1), von Clausius in [6] wohl begründet worden.

Nun hat sich andererseits die CDU für die GE in der klassischen TIP bei vielen Anwendungen bewährt. Diese Ungleichung lautet für Medien ohne Diffusion

$$\varrho\,\dot{s}_{\mathrm{th}} + \operatorname{div}(\boldsymbol{q}/T) \geqq 0\,. \tag{4}$$

Hier ist s_{th} die spezifische GE, welche für fluide Medien mit 1 Komponente eine Funktion $s_{\mathrm{th}} = s_{\mathrm{th}}(u, \varrho)$, für feste Körper eine Funktion $s_{\mathrm{th}} = s_{\mathrm{th}}(u, F_{ij})$ ist. Hier bedeuten: u = spezifische innere Energie, ϱ = Dichte, F_{ij} = Deformationsgradient (s. Kap. 1) [6a].

Es ergeben sich somit folgende grundsätzliche Fragen:

1. Für welche Vorgänge und welche Materialien kann man aus dem 2. Teil des 2. Hauptsatzes (3) auf die CDU für s_{th} (4) schließen? Mit anderen Worten: Wann kann man die GE $s_{\mathrm{th}}(u, \varrho)$ bzw. $s_{\mathrm{th}}(u, F_{ij})$ auch als NGE auffassen?

2. Für welche Vorgänge und welche Materialien kann man eine NGE s_{N} angeben, z. B. in Form eines Nachwirkungsfunktionals, derart, daß sowohl der 2. Teil des 2. Hauptsatzes (3) als auch eine CDU für s_{N} (1) gilt?

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, mit Hilfe der ETIP einen Beitrag zur Beantwortung der 1. Frage zu leisten. Frage 2 soll Gegenstand einer folgenden Arbeit sein.

Wir beschränken unsere Untersuchungen hier auf Vorgänge in einem einfachen (siehe Kap. 2) fluiden oder festen Medium der Komplexität 1 oder 2 mit 1 Phase und 1 Komponente, auf welches keine äußeren Volumen-Kräfte wirken. Das System kann durch die Oberfläche mit seiner Umgebung Masse, Wärme und mechanische Arbeit austauschen. In seinem Innern können noch Wärmeleitung, innere Reibung und ein Vorgang, den wir als „inneren Energieausgleich" bezeichnen wollen, auftreten (siehe [4], S. 84 – 89). Die Antwort auf die 1. Frage hängt nun von der Struktur der Materialgleichungen des Mediums ab. Zwei wichtige Klassen von Medien sind die vom Differentialtyp bzw. die vom Integraltyp (siehe [2], S. 93, 98 bzw. [4], S. 95). Es gilt:

1. Ist das Medium einfach, vom Differentialtyp und der Komplexität 1 oder 2, so läßt sich unabhängig davon, ob die Materialgleichungen linear oder nichtlinear sind, die CDU (4) für die GE aus der FU des Mediums folgern. Sind die Materialgleichungen von Komplexität 1 und linear, so sind sie bis auf die Unterscheidung zwischen dynamischer und thermostatischer Temperatur mit den Materialgleichungen der klassischen TIP identisch [6b].

2. Ist das Medium einfach, vom Integraltyp der Ordnung 1 mit Komplexität 1, so kann die CDU (4) nicht gelten. (Vom trivialen Fall der idealen Flüssigkeit, welche man sowohl als Spezialfall eines Mediums vom Differential- oder auch Integraltyps ansehen kann, sehen wir hier ab. Als ideale Flüssigkeit bezeichnet man eine solche, in welcher keine Wärmeleitung und keine innere Reibung auftritt.) Man kann zwar Materialgleichungen dieses Typs angeben, welche der FU genügen, nicht aber solche, für welche darüber hinaus noch die Ungleichung (4) gilt.

3. Im Falle von einfachen Medien vom Integraltyp der Ordnung 1 mit Komplexität 2 kann man aus der FU nicht auf die Gültigkeit von (4) schließen.

Es gibt in diesem Fall Materialgleichungen, für welche außer der FU auch noch (4) gilt und auch solche, welche der FU genügen, für welche aber (4) nicht gilt.

Die 1. Aussage ist für einfache Medien vom Differentialtyp der Komplexität 1 bereits von MEIXNER in [4] unter Verwendung eines vom Verf. bewiesenen Hilfssatzes gemacht worden. Wir führen sie hier nur der Vollständigkeit halber an. Im übrigen ist ein 2. Beweis des erwähnten Hilfssatzes im Anhang der vorliegenden Arbeit angegeben.

Auf die Frage nach der Gültigkeit der CDU (4) für Medien von höherer Komplexität ($r > 2$) und auf die allgemeine Frage nach der Struktur der Materialgleichungen in der ETIP soll an anderer Stelle eingegangen werden.

[6] R. CLAUSIUS, Die mechanische Wärmetheorie, 1. Bd., 2. Aufl., Braunschweig 1876, S. 206, 224.

[6a] Die Funktion s_{th} kann auch als „begleitende" GE bezeichnet werden. Wäre das betrachtete Massenelement im Gleichgewicht, so wäre s_{th} tatsächlich die spezifische Entropie des Elements. Befindet sich das Massenelement in einem Nichtgleichgewichtszustand, so spielt s_{th} nur die Rolle einer wohldefinierten Hilfsfunktion und hat vorerst nichts mit einer NGE zu tun!

[6b] Siehe [1], Meixner-Reik, S. 425.

1. Die Fundamentale Ungleichung der entropiefreien Thermodynamik der Vorgänge

Wir betrachten ein Medium, welches fluid oder fest sein kann, 1 Phase und 1 Komponente besitzt und auf welches keine äußeren Kräfte wirken. Der Zustand des Mediums wird durch folgende Größen beschrieben:

ϱ Dichte
v_i Geschwindigkeit
F_{ij} Deformationsgradient
P_{ik} Dynamischer Drucktensor
T Dynamische Temperatur
u Innere Energie
q_i Wärmestrom
s_{th} Thermostatische Entropie
T_{th} Thermostatische Temperatur
$P_{\text{th}\,ik}$ Thermostatischer Drucktensor $(i, k = 1, 2, 3)$.

Alle Größen sind Funktionen des Ortes (x_i) und der Zeit t. Der Deformierungsgradient ist definiert durch

$$F_{ij} = \frac{\partial}{\partial X_j} x_i(\mathbf{X}, t), \quad i, j = 1, 2, 3, \tag{5}$$

wo $x_i(X_k, t)$ die Bahnkurve und X_j die Anfangslage eines beliebigen Massenelementes ist.

Die Größen T_{th}, $P_{\text{th}\,ik}$ sind durch die thermostatische Entropie s_{th}, welche eine Funktion von u und F_{ij} [und $\varrho(-\infty)$] ist, definiert:

$$\mathrm{d}s_{\text{th}}(u, F_{ij}) = \frac{1}{T_{\text{th}}}\,\mathrm{d}u + \frac{1}{\varrho} \sum_{ikl} (\bar{F}^1)_{ik} \frac{P_{\text{th}\,kl}}{T_{\text{th}}}\,\mathrm{d}F_{li}. \tag{6}$$

Der dynamische Drucktensor hängt mit dem Spannungstensor der Festigkeitslehre gemäß der Beziehung

$$P_{ik} = -\sigma_{ik}$$

zusammen. Wir beschränken uns hier auf Medien ohne inneren Drehimpuls, d. h. wir können annehmen, daß die Tensoren $P_{\text{th}\,ik}$ und P_{ik} symmetrisch sind. Die dynamische Temperatur T ist die tatsächlich im System am Ort $\boldsymbol{x}$ zur Zeit t realisierte Temperatur; sie ist im allgemeinen von T_{th} verschieden.

Setzt man voraus, daß jedes einzelne Massenelement (bezüglich der Definition der Massenelemente sei auf [4], S. 89 verwiesen) als thermodynamisches System – im Sinne der Schottkyschen Definition [7] – angesehen werden kann und ferner, daß dieses Element nach geeigneter Isolierung von seiner Umgebung genügend schnell einem Gleichgewichtszustand zustrebt, so gilt für jeden bei irgendeinem Gleichgewichtszustand beginnenden Prozeß folgende Ungleichung:

$$\int_{-\infty}^{t_0} \left\{ \left(\frac{1}{T_{\text{th}}} - \frac{1}{T}\right) \dot{u} + \frac{1}{\varrho} \left(\frac{P_{\text{th}\,ik}}{T_{\text{th}}} - \frac{P_{ik}}{T}\right) \eta_{ik} + \frac{1}{\varrho}\, q_i\, \partial_i \frac{1}{T} \right\} \mathrm{d}t \geqq 0\,. \tag{7}$$

Dabei ist

$$\eta_{ik} = \tfrac{1}{2}\,(\partial_k v_i + \partial_i v_k), \quad \partial_i = \partial/\partial x_i\,. \tag{8}$$

Diese Fundamentale Ungleichung (FU) ist unter obigen Voraussetzungen aus (3) mit Hilfe der Erhaltungssätze für Masse, Impuls, Drehimpuls und Energie von MEIXNER in [4] abgeleitet worden.

Die Ortsabhängigkeit der in (7) auftretenden Felder denke man sich dabei dadurch, daß man für die Variablen x_i die Bahnkurve $x_i(t)$ des betrachteten Massenelementes einsetzt, in Zeitabhängigkeiten verwandelt.

Die FU gilt für ale Zeiten t_0, für jedes Massenelement und für alle Vorgänge – d. h. für alle Systeme von stetigen Funktionen

$$\{u(t'), F_{ij}(t'), q_i(t'), \varrho(-\infty)\,;\; -\infty < t' \leqq t\} \tag{9}$$

– im betrachteten Massenelement. Der Integrand der FU ist, abgesehen von einem Faktor gleich der „Produktion σ_{s} an thermostatischer Entropie":

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{s}} &= \varrho\, \dot{s}_{\text{th}} + \partial_i (q_i/T) \\ &= \left(\frac{1}{T_{\text{th}}} - \frac{1}{T}\right) \dot{u}\, \varrho + \left(\frac{P_{\text{th}\,ik}}{T_{\text{th}}} - \frac{P_{ik}}{T}\right) \eta_{ik} + q_i\, \partial_i (1/T)\,. \end{aligned} \tag{10}$$

Diese kann auch negative Werte annehmen!

Wir werden aber im nächsten Kapitel beweisen, daß σ_{s} für alle Vorgänge in gewissen Materialien – nämlich solchen vom Differentialtyp und der Komplexität 1 oder 2 – tatsächlich stets positiv oder allenfalls gleich Null ist.

2. Die Materialgleichungen der ETIP für einfache Medien der Komplexität $r = 1, 2$

In Anlehnung an [2], S. 56 ff. und [4], S. 91 nehmen wir an, daß der Zustand eines speziellen Massenelementes des betrachteten Systems zum Zeitpunkt t durch Vorgabe seiner „Geschichte" in $-\infty < t' \leqq t$ eindeutig bestimmt ist. Die „Geschichte" kennt man, wenn man z. B. weiß, welche Wärmemengen dem Element zugeführt bzw. in welcher Weise es in $-\infty < t' \leqq t$ deformiert worden ist. Bei den sogen. *einfachen* fluiden Medien besteht die „Geschichte"

[7] W. SCHOTTKY, Thermodynamik, Springer, Berlin 1929, S. 5.

des Massenelementes aus der Angabe der Funktionen (9). (Bei komplizierten Medien können z. B. noch räumliche Ableitungen dieser Größen notwendig sein, um den Zustand des Elementes zur Zeit t eindeutig festzulegen.) Dann müssen alle anderen Größen, insbesondere die in der FU auftretenden Koeffizienten von u, q_i und η_{ik}

$$\frac{1}{T_{\text{th}}} - \frac{1}{T}\,, \quad \frac{P_{\text{th}\,ik}}{T_{\text{th}}} - \frac{P_{ik}}{T}\,, \quad \partial_i\,\frac{1}{T} \tag{11}$$

eindeutige, stetige und zeitverschiebungsinvariante Funktionale dieser „Geschichte" sein. Das heißt, die Materialgleichungen haben folgende Struktur

$$\begin{aligned} &\text{a)} \quad 1/T_{\text{th}} - 1/T = \mathfrak{F}_0\{\cdot/.\}\\ &\text{b)} \quad \partial_i(1/T) = \mathfrak{F}_{1,i}\{\cdot/.\}\ i,k=1,2,3.\\ &\text{c)} \quad P_{\text{th}\,ik}/T_{\text{th}} - P_{ik}/T = \mathfrak{F}_{2,ik}\{\cdot/.\} \end{aligned} \tag{12}$$

Dabei ist $\{\cdot/.\}$ durch (9) gegeben. In (12) bedeuten $\mathfrak{F}_0$, $\mathfrak{F}_{1,i}$, $\mathfrak{F}_{2,ik}$ ein skalares, vektorielles bzw. tensorielles im allgemeinen nichtlineares Funktional der Variablen (9). Die Größen auf den linken Seiten von (12) beziehen sich alle auf den Zeitpunkt t. Für thermodynamisches Gleichgewicht verschwinden die linken Seiten von (12). Daher müssen wir von den Funktionalen $\mathfrak{F}_\alpha$ ($\alpha=0, 1, 2$) fordern, daß sie unter der Voraussetzung, daß für $t \geqq t_0$

$$\dot u = 0, \quad q_i = 0, \quad \dot F_{ij} = 0$$

gilt, im Limes $t \to \infty$ verschwinden:

$$\lim_{t\to\infty} \mathfrak{F}_\alpha\{u(t')\dots\varrho(-\infty)\,; \; -\infty < t' \leqq t\} = 0, \quad \alpha = 0,1,2. \tag{13}$$

Ferner wird die Struktur der Funktionale $\mathfrak{F}_\alpha$ durch die FU (7) eingeschränkt. Setzt man (12) in (7) ein, so folgt:

$$\int_{-\infty}^{t_0} \{\dot u\,\mathfrak{F}_0 + (1/\varrho)\,\eta_{ik}\,\mathfrak{F}_{2,ik} + (1/\varrho)\,q_i\,\mathfrak{F}_{1,i}\}\,dt \geqq 0. \tag{14}$$

Dies muß für beliebige Zeitpunkte t_0 und beliebige stetige „Geschichten" (9) gelten.

Im übrigen wird die Gestalt der Funktionale (12) noch durch das "Principle of material frame indifference" ([2], S. 44) eingeschränkt; wir verweisen diesbezüglich auf [4], S. 93 bzw. 43. Bevor wir aus der Bedingung (14) Konsequenzen ziehen, wollen wir die Gln. (12) noch für Medien vom Differential- bzw. Integraltyp spezialisieren.

Medien vom Differentialtyp sind dadurch definiert, daß sich die Funktionale $\mathfrak{F}_\alpha$ auf Funktionen $\Phi_\alpha^{(r)}$ restringieren. In diesen Funktionen $\Phi_\alpha^{(r)}$ treten als Variable die Funktionen

$$\begin{aligned} &(\dot u^{(k)}(t),\ \dot q_i^{(l)}(t),\ \dot F_{ij}^{(k)}(t),\\ &\quad k = 0\dots r, \quad i,j = 1,2,3)\\ &\quad l = 0\dots r-1 \end{aligned} \tag{15}$$

auf. Der Parameter $\varrho(-\infty)$ ist, da wir ihn im folgenden nicht benötigen, unterdrückt worden. Der Index r wird als Komplexität des Mediums bezeichnet. Im Falle $r=0$ wären die $\Phi_\alpha^{(0)}$ als Funktionen von u und F_{ij} anzusehen.

Dieser Fall spielt praktisch keine Rolle, da wegen (13)

$$\Phi_\alpha^{(0)} = 0 \quad \alpha = 0,1,2.$$

sein muß. Das heißt, das betrachtete Medium könnte nur eine ideale Flüssigkeit sein.

Für einfache Medien vom Differentialtyp und der Komplexität $r=1, 2$ lauten die Materialgleichungen (12) speziell

$$\begin{aligned} &\text{a)} \quad 1/T_{\text{th}} - 1/T = \Phi_0^{(r)}\ (\cdot/.)\\ &\text{b)} \quad \partial_i(1/T) = \Phi_{1,i}^{(r)}\ (\cdot/.)\\ &\text{c)} \quad P_{\text{th}\,ik}/T_{\text{th}} - P_{ik}/T = \Phi_{2,ik}^{(r)}(\cdot/.) \end{aligned} \tag{16}$$

$$\text{mit} \quad \Phi_{2,ik}^{(r)}\ (\cdot/.) = \Phi_{2,ki}^{(r)}\ (\cdot/.)\,. \tag{17}$$

Dabei bedeuten die $\Phi_\alpha^{(r)}$ ($\alpha=0,1,2$; $r=1,2$) eine eindeutige und stetige skalare, vektorielle bzw. tensorielle Funktion. Diese Funktionen hängen im Fall $r=1$ von den Variablen

$$(\cdot/.) = (\dot u, q_i, \dot F_{ij}, F_{ij}, u) \tag{18a}$$

und im Fall $r=2$ von den Variablen

$$(\cdot/.) = (\ddot u, \dot q_i, \ddot F_{ij}, \dot u, q_i, \dot F_{ij}, F_{ij}, u) \tag{18b}$$

ab. Alle Größen in (16) – (18) beziehen sich auf den Zeitpunkt t. Wir notieren noch zwei für das folgende wichtige Beziehungen zwischen dem Deformationsgradienten F_{ij} und den Größen η_{ik} und ϱ:

$$\eta_{ik} = \tfrac{1}{2}\sum_l \{\dot F_{il}(F^1)_{lk} + \dot F_{kl}(\bar F^1)_{li}\}\,, \tag{19}$$

$$\varrho(t) = \varrho(-\infty)\,(\text{Det}\,|\,F_{ij}(t)\,|)^{-1}. \tag{20}$$

Die Forderung (13) lautet für Medien vom Differentialtyp

$$\Phi_\alpha^{(r)}\,(0\dots 0, u, F_{ij}) = 0; \quad \alpha = 0,1,2; \quad r = 1,2. \tag{21}$$

Medien vom Integraltyp sind dadurch definiert, daß sich die Funktionale $\mathfrak{F}_\alpha$ als Summe einer Funktion und eines Nachwirkungsintegurals darstellen lassen (siehe [2], S. 98). [Die hier definierten Medien vom Integraltyp sind etwas allgemeiner als die von

Truesdell und Noll: Wir setzen nicht voraus, daß die Integralkerne $\varkappa$ faktorisierbar sind und lassen allgemeinere Abhängigkeiten (24) zu.] Wir beschränken uns hier auf einfache Medien vom Integraltyp der Ordnung 1. Für solche Medien lauten die Materialgleichungen

$$
\begin{aligned}
&\text{a)} \quad \frac{1}{T_{\text{th}}}-\frac{1}{T} = \Lambda_0^{(r)}\,(-) + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\,\varkappa_0^{(r)}\,(\cdot/.),\\
&\text{b)} \quad \partial_i(1/T) = \Lambda_{1,i}^{(r)}\,(-) + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\,\varkappa_{1,i}^{(r)}\,(\cdot/.),\\
&\text{c)} \quad \frac{P_{\text{th}\,ik}}{T_{\text{th}}}-\frac{P_{ik}}{T} = \Lambda_{2,ik}^{(r)}\,(-) + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\,\varkappa_{2,ik}^{(r)}\,(\cdot/.),
\end{aligned} \tag{22}
$$

$$
\Lambda_{2,ik}^{(r)} = \Lambda_{2,ki}^{(r)}, \quad \varkappa_{2,ik}^{(r)} = \varkappa_{2,ki}^{(r)}. \tag{23}
$$

Hier bedeuten die $\Lambda_\alpha^{(r)}$ und $\varkappa_\alpha^{(r)}$ ($\alpha=0, 1, 2$) wieder skalare, vektorielle bzw. tensorielle Funktionen. Die $\Lambda_\alpha^{(r)}$ seien eindeutige und stetige, die $\varkappa_\alpha^{(r)}$ in $-\infty < t' \leqq t$ integrierbare und nicht identisch verschwindende Funktionen ihrer Argumente. (Im Falle $\varkappa_\alpha^{(r)} \equiv 0$ geht das Medium in ein Medium vom Differentialtyp über.)

Die Klammer $(-)$ ist mit dem Ausdruck (15) identisch. Ferner bedeutet

$$
\begin{aligned}
(\cdot/.) = \big(&\ddot{u}^{(k)}(t'),\ \dot{q}_i^{(l)}(t'),\ \dot{F}_{ij}^{(k)}(t');\ t-t';\\
&\ldots k=0\ldots r;\ l=0\ldots r-1;\ i,j=1,2,3\big).
\end{aligned} \tag{24}
$$

Der Index r wird wieder als Komplexität des Mediums bezeichnet. Die Größen auf den linken Seiten von (22) und die Funktionen $\Lambda_\alpha^{(r)}$ beziehen sich auf den Zeitpunkt t.

Alle in (24) auftretenden Größen sind Funktionen von t'. In (24) tritt auch noch die Zeitdifferenz $t-t'$ auf, da die Funktionale auf den rechten Seiten von (22) Zeittranslation-invariant sein sollen und der Nebenbedingung (13) genügen müssen.

Wir wollen nun aus der FU (14) Konsequenzen ziehen. Im folgenden bedeuten: V = Voraussetzung, A = Aussage, B = Beweis.

Für einfache Medien vom Differentialtyp mit $r=1$ gilt *Satz 1:*

V_1: $\Phi_\alpha^{(1)}(\dot{u}\ldots)\ldots$(18a), $\alpha=0, 1, 2$ eindeutige und stetige Funktionen aller Argumente.

V_2: Die Gleichgewichtsbedingung (21).

V_3: Die FU (14) mit (15) für alle $\dot{u}$, $\dot{F}_{ij}$, $q_i \in \overline{C}^{(-1)}$ (s. Anhang).

A: $\dot{u}\,\Phi_0^{(1)} + (1/\varrho)\,\eta_{ik}\,\Phi_{2,ik}^{(1)} + (1/\varrho)\,q_i\,\Phi_{1,i}^{(1)} \geqq 0.$

B: Siehe Anhang. (25)

Aus der FU V_3 und der Gleichgewichtsbedingung V_2 folgt, daß der Integrand der FU (14) selbst und somit σ_s stets nichtnegativ ist. Das heißt, mit (14) gilt wegen (10) auch die CDU (4) für die GE.

Für einfache Medien vom Differentialtyp mit $r=2$ gilt *Satz 2:*

V_1: $\Phi_\alpha^{(2)}(\ddot{u}\ldots)\ldots$(18 b), $\alpha=0, 1, 2$ eindeutige und stetige Funktionen aller Argumente.

V_2: Die Gleichgewichtsbedingung (21).

V_3: $\lim\limits_{\tau\to\infty} \left| \Phi_\alpha^{(2)}(\tau\, u, \tau\, v_{ik}, \tau\, w_i, \ddot{u}, \ddot{F}_{ij}, \dot{q}_i, u, F_{ij}) \right| < \infty$
$\alpha=0, 1, 2\ldots$ existiert und ist eine eindeutige und stetige Funktion aller Variablen $\ddot{u}\ldots F_{ij}$.

V_4: Die FU (14) mit (15) für alle $\ddot{u}$, $\ddot{F}_{ij}$, $\dot{q}_i \in \overline{C}^{(-1)}$ (s. Anhang).

A: $\dot{u}\,\Phi_0^{(2)} + (1/\varrho)\,\eta_{ik}\,\Phi_{2,ik}^{(2)} + (1/\varrho)\,q_i\,\Phi_{1,i}^{(2)} \geqq 0.$

B: Siehe Anhang. (26)

V_3 besagt physikalisch gemäß (15), daß die im Medium auftretenden Unterschiede zwischen T_{th} und T, zwischen $P_{\text{th}\,ik}$ und P_{ik} und der Temperaturgradient für beliebig große $\ddot{u}$, $\ddot{F}_{ij}$, $\dot{q}_i$ stets endlich bleiben sollen. Aus dieser Voraussetzung, der FU V_4 und der Gleichgewichtsbedingung V_2 folgt, daß der Integrand der FU selbst nichtnegativ ist. Das heißt, daß wegen (10) auch (4) für die GE gilt.

Mithin kann man bei einfachen Medien vom Differentialtyp und der Komplexität 1 oder 2 die GE stets auch als NGE auffassen: Sie genügt einer CDU (4) bzw. einer Bilanzgleichung (10) mit stets nichtnegativem Produktionsterm.

Für einfache Medien vom Integraltyp der Ordnung 1 und der Komplexität 1 gilt (einfache Medien vom Integraltyp der Komplexität $r=0$ müssen ideale Flüssigkeiten sein) *Satz 3:*

V_1: $\varkappa_\alpha^{(1)}(\cdot/.)\ldots$ (24) mit $r=1$; $\alpha=0, 1, 2,$
$\ldots$ eindeutige und in $-\infty < t' \leqq t$ integrierbare Funktion für alle Vorgeschichten $\dot{u}(t')$, $q(t)$, $\dot{F}_{ij}(t) \in \overline{C}^{(-1)}$ (s. Anhang),
$\Lambda_\alpha^{(1)}\ldots$ (18a)$\ldots$ eindeutige und stetige Funktion aller Argumente.

V_2: Die Gleichgewichtsbedingung (13). Diese ist sicher erfüllt, wenn gilt:

$$
\begin{gathered}
\Lambda_\alpha^{(1)}(0, u; 0, 0, F_{ij}) = 0,\\
\varkappa_\alpha^{(1)}(0, u; 0, 0, F_{ij}; \tau) = 0,\\
\lim_{\tau\to\infty} \tau\,\varkappa_\alpha^{(1)}(\dot{u}, u; q, \dot{F}_{ij}, F_{ij}, \tau) = 0.\\
\alpha=0, 1, 2; \quad \tau = t-t'.
\end{gathered}
$$

Die letzte Bedingung besagt, daß das „Gedächtnis" des Materials mit $t' \to -\infty$ stärker als $1/t'$ verschwinden soll.

V_3: Die CDU (4) mit (22) und (24) für $r=1$, d. h.

$$\dot{u}(t)\{\Lambda_0^{(1)} + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, \varkappa_0^{(1)}\} + (1/\varrho)\, \eta_{ik}\{\Lambda_{2,ik}^{(1)} + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, \varkappa_{2,ik}^{(1)}\}$$

$$+ (1/\varrho)\, q_i\{\Lambda_{1,i}^{(1)} + \int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t'\, \varkappa_{1,i}^{(1)}\} \geqq 0$$

$$\ldots \text{alle } t, \text{ alle } \dot{u}, \dot{F}_{ij}, q_i \in \overline{C}^{(-1)}$$

A: $\int_{-\infty}^{t} \varkappa_\alpha^{(1)}\, \mathrm{d}t' = 0 \quad \alpha = 0, 1, 2;$ alle t,

$$\text{alle } \dot{u}, \dot{F}_{ij}, q_i(t') \in \overline{C}^{(-1)}.$$

B: Siehe Anhang.

Soll für die Materialgleichungen (22) mit $r=1$ die CDU für s_{th} (4) gelten, so müssen die Nachwirkungsterme verschwinden, d. h. das Material muß vom Differentialtyp sein. Umgekehrt gilt daher: Verschwinden die Kerne $\varkappa_\alpha^{(1)}$ in den Materialgleichungen nicht in jedem endlichen Intervall $(t_1' \leqq t' \leqq t_2')$, so muß die Produktion σ_s der GE auch irgendwann negative Werte annehmen. Das heißt, bei derartigen Medien kann die GE s_{th} nicht mehr als mögliche NGE angesehen werden.

Fordert man bei einfachen Medien vom Integraltyp der Ordnung 1 und Komplexität $r=2$, daß außer der FU (14) auch noch die CDU (4) gelten soll, so kann man zeigen, daß die Kerne $\varkappa_\alpha^{(2)}$ einer gewissen Funktional-Integral-Gleichung genügen müssen. Diese Gleichung besitzt nichttriviale Lösungen. Das heißt, es gibt einfache Medien vom Integraltyp der Ordnung 1 mit Komplexität 2, bei denen die GE stets nichtnegative Produktion besitzt. Daneben gibt es aber auch Medien obigen Typs, deren Materialgleichungen (22) mit $r=2$ die FU (14), aber nicht mehr die CDU (4) für die GE erfüllen. Ein Beispiel für den Kern einer solchen Materialgleichung ist etwa

$$\varkappa^{(2)}(\dot{u}, \ddot{u}; t-t') = P(t-t')\, \dot{u}(t') + \dot{P}(t-t')\, \ddot{u}(t'),$$

wo $P(s)$ eine positiv definite Funktion mit der Eigenschaft

$$\lim_{s\to\infty} \dot{P}^{(k)}(s) = 0, \qquad k = 0, 1$$

ist. Beispiel [8]: $P(s) = \exp\{-|s|^\varrho\}$ mit $0 \leqq \varrho \leqq 2$. (Vgl. etwa die Theorie linear passiver Funktionensysteme in [9].)

Der Verfasser dankt Herrn Professor MEIXNER für wertvolle Diskussionen.

Anhang

In diesem Anhang beweisen wir die Sätze 1 – 3.

Definition: $\overline{C}^{(-1)}$ ist der Raum aller reellen Funktionen $y(t)$ einer reellen Variablen t, welche in $-\infty < t < \infty$ eindeutig, beschränkt und stückweise stetig sind und für welche

$$\lim_{t\to-\infty} t^n\, y(t) = 0 \quad \text{für alle} \quad n = 0, 1, 2 \ldots \quad \text{gilt.}$$

Die Sätze 1 und 2 sind Spezialfälle des folgenden *Satz 1:*

V_1: $\varphi_i(u, v, w) \ldots i = 0, 1, \ldots, n$ eindeutige und stetige Funktion der Vektoren $u, v, w \in R^{n+1}$,

V_2: $\varphi_i(u, 0, 0) = 0$,

V_3: $\lim_{\tau\to\infty} \varphi_i(u, v, \tau w) = w_i(u, v) \ldots$ existiert und ist eine stetige Funktion der Argumente u, v.

Definition: $\Psi_n(u, v, w) = \sum_{i=0}^{n} v_i\, \varphi_i(u, v, w)$.

V_4: $\int_{-\infty}^{t_0} \Psi_n(x, \dot{x}, \ddot{x})\, \mathrm{d}t \geqq 0 \ldots$

$$\text{alle } t_0, \text{ alle } x = (x_0(t) \ldots x_n(t)) \text{ mit } x_i(t) \in \overline{C}^{(-1)}.$$

A: $\Psi_n(u, v, w) \geqq 0 \ldots u, v, w, \in R^{n+1}$.

B: Testfunktion zur Auswertung von V_4:

$$x(t) = \begin{cases} 0 \ldots t < 0 \\ R \ldots 0 \leqq t < \varrho \\ S \ldots \varrho \leqq t < \varrho + \sigma \\ T \ldots \varrho + \sigma \leqq t < \varrho + \sigma + \tau \\ 0 \ldots \varrho + \sigma + \tau < t \end{cases} \qquad \varrho + \sigma + \tau = t_0$$

$$R, S, T \in R^{n+1}; \quad \varrho, \sigma, \tau \geqq 0.$$

Aus V_4 folgt $\quad J_1 + J_2 + J_3 \geqq 0 \quad$ mit $\quad$ (A.1)

$$J_1 = \varrho \int_0^1 \mathrm{d}t'\, \Psi_n(\tfrac{1}{2} R \varrho^2 t'^2, R \varrho t', R),$$

$$J_2 = \sigma \int_0^1 \mathrm{d}t'\, \Psi_n(\tfrac{1}{2} R \varrho^2 + R \varrho \sigma t' + \tfrac{1}{2} S \sigma^2 t'^2, R \varrho + S \sigma t', S),$$

$$J_3 = \tau \int_0^1 \mathrm{d}t'\, \Psi_n(\tfrac{1}{2} R \varrho^2 + R \varrho \sigma + \tfrac{1}{2} S \sigma^2 + (R \varrho + S \sigma) \tau t' + \tfrac{1}{2} T \tau^2 t'^2, R \varrho + S \sigma + T \tau t', T).$$

[8] S. BOCHNER, Fouriersche Integrale, Chelsea Publ. Comp. 1948, S. 76.

[9] H. KÖNIG u. J. MEIXNER, Math. Nachr. **19**, 265 [1958].

Nun definieren wir 2 Vektoren R_1, S_1 durch

$$R_1 = (\varrho^2/2)\,R + \varrho\,\sigma\,R + (\sigma^2/2)\,S,$$
$$S_1 = \varrho\,R + \sigma\,S.$$

Umgekehrt gilt

$$R = \bigl(2/\varrho(\varrho+\sigma)\bigr)\,(R_1 - S_1\,\sigma/2),$$
$$S = -\bigl(2/\sigma(\varrho+\sigma)\bigr)\,(R_1 - S_1\,\sigma/2) + S_1/\sigma.$$

Nun lassen wir in den Integralen J_1, J_2, J_3 bei konstantem R_1, S_1 den Parameter $\varrho \to \infty$ gehen. Es gilt

$$\lim_{\varrho\to\infty} J_1 = 0 \ldots \text{nach } V_2,$$
$$\lim_{\varrho\to\infty} J_2 = \sigma \int_0^1 dt'\,\Psi_n\bigl(R_1 + \tfrac{1}{2}\sigma\,S_1(t'^2-1),\,S_1\,t',\,S_1/\sigma\bigr),$$
$$\lim_{\varrho\to\infty} J_3 = \tau \int_0^1 dt'\,\Psi_n(R_1 + \tau\,S_1\,t' + \tfrac{1}{2}\tau^2\,T\,t'^2,\,S_1 + \tau\,T\,t',\,T). \qquad (A.2)$$

Wir setzen (A.2) in (A.1), $\sigma = \alpha\,\tau$ mit $\alpha \geqq 0$ und gehen zum Limes $\tau \to 0$. Dann gilt mit V_3 und $S_1 = (S_{1,1} \ldots S_{1,j} \ldots)$

$$\Psi_n(R_1, S_1, T) + \alpha \int_0^1 dt' \sum_{i=0}^{n} S_{1,i}\,t'\,\omega_i(R_1, S_1, t') \geqq 0.$$

Für $\alpha \to 0$ folgt daraus

$$\Psi_n(R_1, S_1, T) \geqq 0$$

für beliebige Vektoren R_1, S_1, T; q. e. d.

Wir führen nun folgende Bezeichnungen ein:

$$x_0 = u,\quad x_1 = F_{11},\quad x_2 = F_{12} \ldots x_9 = F_{33},$$
$$x_{10} = q_1 \ldots x_{12} = q_3,\quad x = (x_0 \ldots x_{12}), \qquad (A.3)$$

$$\varphi_0(-) = \Phi_0^{(r)}\,(\dot{}/.),$$
$$\varphi_1(-) = (1/\varrho) \sum_k^3 (\overline{F}^1)_{1k}\,\Phi_{2,k1}^{(r)}\,(\dot{}/.) \ldots \text{ usw. bis}$$
$$\varphi_9(-) = (1/\varrho) \sum_k^3 (\overline{F}^1)_{3k}\,\Phi_{k3}^{(r)}\,(\dot{}/.),$$
$$\varphi_{10}(-) = (1/\varrho)\,\Phi_{1,1}^{(r)}\,(\dot{}/.) \ldots, \qquad (A.4)$$
$$\varphi_{12}(-) = (1/\varrho)\,\Phi_{1,3}^{(r)}\,(\dot{}/.),$$
$$\Psi_n(-) = \sum_{i=0}^{n} \dot{x}_i\,\varphi_i(-) \qquad (n = 12).$$

Satz 1: Wir setzen in Satz I $n = 12$, für x (A.3), für $\varphi_0 \ldots \varphi_{12}$ (A.4) mit $r = 1$, $(-) = \bigl(x(t), \dot{x}(t)\bigr)$ und $(\dot{}/.)$ nach (18a) und beachten (17) und (19).

Da die Funktionen φ_i gar nicht von $\ddot{x}(t)$ abhängen, ist V_3 in trivialer Weise erfüllt und man erhält aus Satz I den Satz 1.

Satz 2: Wir setzen in Satz I $n = 12$, für x (A.3), für $\varphi_0 \ldots \varphi_{12}$ (A.4) mit $r = 2$, $(-) = \bigl(x(t), \dot{x}(t), \ddot{x}(t)\bigr)$ und $(\dot{}/.)$ nach (18b) und beachten (17) und (19). Dann ergibt sich aus Satz I der Satz 2.

Der Satz 3 ist eine Folgerung aus dem folgenden *Satz II:*

V_1: $\varkappa_i(u, v, w, \tau) \ldots i = 0, 1 \ldots n \ldots$ eindeutige und stetige Funktionen der Vektoren u, v, w R^{n+1} und des Skalars τ.

$\lambda_i(u, v) \ldots i = 0 \ldots n$ eindeutige und stetige Funktionen der Vektoren $u, v \in R^{n+1}$.

V_2: $\lambda_i(u, 0) = 0$, $\varkappa_i(u, v, 0, \tau) = 0$, $\lim_{\tau\to\infty} \tau\,\varkappa_i(u, v, w, \tau) = 0$.

$$V_3: \sum_{i=0}^{n} \dot{x}_i(t)\,\{\lambda_i\bigl(x(t), \dot{x}(t)\bigr) + \int_{-\infty}^{t} dt'\,\varkappa_i(-)\} \geqq 0 \ldots$$

alle t, alle $\dot{x}_i \in \overline{C}^{(-1)}$.

A: $\varkappa_i(u, v, w, \xi) = 0 \qquad (i = 0 \ldots n)$.

B: Testfunktion zur Auswertung von V_3:

$$\dot{x}(t') = \begin{cases} 0 \ldots t' < 0 \\ R \ldots 0 \leqq t' < \varrho & t = \varrho + \sigma + \tau \\ S \ldots \varrho \leqq t' < \varrho + \sigma & x(t') = 0 \ldots t' \leqq 0 \\ T \ldots \varrho + \sigma \leqq t' < \varrho + \sigma + \tau \\ 0 \ldots \varrho + \sigma + \tau < t' \end{cases}$$

$$R, S, T \in R^{n+1};\quad \varrho, \sigma, \tau \geqq 0.$$

Nach V_3 gilt:

$$\sum_{i=0}^{n} T_i\{\lambda_i(U, T) + J_{1,i}(T) + J_{2,i}(T) + J_{3,i}(T)\} \geqq 0;$$

$$J_{1,i} = \varrho \int_0^1 dt_1\,\varkappa_i\bigl(U, R\,\varrho\,t_1, R, \tau + \sigma + \varrho(1 - t_1)\bigr),$$
$$J_{2,i} = \sigma \int_0^1 dt_1\,\varkappa_i\bigl(U, R\,\varrho + S\,\sigma\,t_1, S, \tau + \sigma(1 - t_1)\bigr),$$
$$J_{3,i} = \tau \int_0^1 dt_1\,\varkappa_i\bigl(U, R\,\varrho + S\,\sigma + T\,\tau\,t_1, T, \tau(1 - t_1)\bigr),$$
$$U = \varrho\,R + \sigma\,S + \tau\,T.$$

Wir setzen nun $T_i = \varepsilon\,\delta_{ij}$ (j fest) und gehen einmal zum Grenzwert $\varepsilon \to 0$, dann zum Grenzwert $\varepsilon \to -0$ über. Dann folgt

$$J_{1j}(0) + J_{2j}(0) + J_{3j}(0) = 0, \qquad j = 0 \ldots n.$$

Nun ersetzen wir $R \to R/\varrho$ und gehen zum Limes $\varrho \to 0$ über. Mit $t = (1 - t_1)$ gilt für beliebige R, S und $\sigma \geqq 0$, $\tau \geqq 0$:

$$\int_0^1 dt\,\varkappa_i\bigl(R + S\,\sigma, R + S\,\sigma(1 - t), S, \tau + \sigma\,t\bigr) = 0. \qquad (A.5)$$

Für $\sigma \to 0$ folgt daher

$$\varkappa_i(R, R, S, \tau) = 0, \qquad i = 0 \ldots n$$

für beliebiges $R, S \in R^{n+1}$ und $\tau \geqq 0$; q. e. d.

Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

$$
\begin{aligned}
\varkappa_0(-) &= \varkappa_0^{(1)}\,(\dot{/}.)\,,\\
\varkappa_1(-) &= [1/\varrho(t)]\sum_{k=1}^{3}(\bar{F}^1)_{1k}(t)\,\varkappa_{2,k1}^{(1)}\,(\dot{/}.)\ \dots\quad \text{usw. bis}\\
\varkappa_9(-) &= [1/\varrho(t)]\sum_{k=1}^{3}(\bar{F}^1)_{3k}(t)\,\varkappa_{2,k3}^{(1)}\,(\dot{/}.)\,, \qquad \text{(A.6)}\\
\varkappa_{10}(-) &= [1/\varrho(t)]\,\varkappa_{1,1}^{(1)}\,(\dot{/}.)\dots\varkappa_{12}(-)\\
&= [1/\varrho(t)]\,\varkappa_{1,3}^{(1)}\,(\dot{/}.)\,;
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\lambda_0(\dots) &= \Lambda_0^{(1)}\,(\,|\,)\,,\\
\lambda_1(\dots) &= (1/\varrho)\sum_{k=1}^{3}(\bar{F}^1)_{1k}\,\Lambda_{2,k1}^{(1)}\,(\,|\,)\dots\ \text{usw. bis}\\
\lambda_9(\dots) &= (1/\varrho)\sum_{k=1}^{3}(\bar{F}^1)_{3k}\,\Lambda_{2,k2}^{(1)}\,(\,|\,)\,, \qquad \text{(A.7)}\\
\lambda_{10}(\dots) &= (1/\varrho)\,\Lambda_{1,1}^{(1)}\,(\,|\,)\dots\lambda_{12}(\dots)\\
&= (1/\varrho)\,\Lambda_{1,3}^{(1)}\,(\,|\,)\,.
\end{aligned}
$$

Satz 3: Wir setzen in Satz II $n = 12$, für x (A.3), für $\varkappa_0 \dots \varkappa_{12}$ (A.6) mit $r = 1$, $(-) = \big(x(t), x(t'), \dot{x}(t')\,;\ t - t'\big)$ und $(\dot{/}.)$ nach (24), für $\lambda_0 \dots \lambda_{12}$ (A.7) mit $(\dots) = \big(x(t), \dot{x}(t)\big)$ und $(\,|\,)$ nach (18a). Dann folgt aus Satz II mit (A.6), daß die Funktionen $\varkappa_\alpha^{(1)}$ ($\alpha = 0, 1, 2$) überall verschwinden müssen. Daher gilt a fortiori

$$\int_{-\infty}^{t} \varkappa_\alpha^{(1)}\,(\dot{/}.)\,\mathrm{d}t' = 0$$

für alle t und alle Vorgeschichten $(\dot{/}.)$ (24) mit $r = 1$; q. e. d.

The Diffusion of ^{3}He and ^{4}He in LiF

S. KALBITZER, J. KIKO, and J. ZÄHRINGER

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1996—2000 [1969]; received 20 July 1969)

Helium isotopes were produced in single crystals of LiF by means of the nuclear reaction ^{6}Li(n, ^{3}H)^{4}He and by the subsequent decay of ^{3}H into ^{3}He. At a constant temperature of 620 °C the isotopic ratios of the outgassed helium isotopes were measured as a function of time respectively as a function of the released fraction. The ratio of the diffusion constants D_3/D_4 was found to be at most 1.02 which is considerably smaller than the maximum classical value of 1.155.

Information on atomic jump mechanisms in solids can be obtained from the isotope effect in diffusion. Deviations from the simple $m^{1/2}$-law are frequently observed. According to theory [1–3], in interstitial diffusion no correlation of subsequent jumps exists, as it usually does in vacancy type processes. In this case the measured effect is directly related to the kinetic energy factor ΔK, the magnitude of which tells to what extent the diffusive motion of the jumping atom is accompanied by lattice relaxations. If this factor is close to unity, then the diffusing particle is essentially decoupled in its motion from the lattice and the $m^{1/2}$-relation would be obeyed by classical systems.

A number of experiments concerning interstitial solute diffusion are known (see Ref. [4–12]). The mass effect was found to be nearly equal to the maximum classical value for the diffusion of interstitials such as Li$^+$ in metals and semiconductors and of rare gases in quartz. For hydrogen metal systems the

Reprint requests to Dr. S. KALBITZER, Max-Planck-Institut für Kernphysik, *D-6900 Heidelberg,* Postfach 1248.

1 G. H. VINEYARD, J. Phys. Chem. Solids **3**, 121 [1957].

2 I. G. MULLEN, Phys. Rev. **121**, 1649 [1961].

3 A. D. LECLAIRE, Phil. Mag. **14**, 1271 [1966].

4 E. M. PELL, Phys. Rev. **119**, 1014 [1960].

5 A. J. BOSMAN, P. E. BROMMER, and G. W. RATHENAU, J. Phys. Radium **20**, 241 [1959].

6 W. JOST and A. WIDMANN, Z. Phys. Chem. **45 B**, 285 [1940].

7 G. M. MCCRACKEN and H. M. LOVE, Phys. Rev. Letters **5**, 201 [1960].

8 R. C. FRANK, D. E. SWETS, and R. W. LEE, J. Chem. Phys. **35**, 145 [1961].

9 W. M. JAMES, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3093 [1955].

10 R. C. FRANK, W. L. LEE, and R. L. WILLIAMS, J. Appl. Phys. **29**, 898 [1958].

11 W. EICHENAUER, W. LÖSER, and H. WITTE, Z. Metallk. **56**, 287 [1965].

12 Y. EBISUZAKI, W. J. KASS, and M. O'KEEFE, J. Chem. Phys. **46**, 1373 [1966]; **48**, 1867 [1968]; **49**, 3329 [1968]; and Phil. Mag. **15**, 1071 [1967].