

Из данных, полученных нами и в [13], следует, что для растворов 4-монометиламино-, 4-амино-, 4-диметиламино-, 3-амино-, 3-монометиламино-N-метилфталимидов в изобутиловом спирте изменение специфических взаимодействий в ЭП при повышении температуры приводит к красному смещению спектра флуоресценции на 500–700 см⁻¹. Остальная часть смещения (см. таблицу и [20]) вызвана изменением ориентационных взаимодействий. Образование эксиплекса, по-видимому, является одной из причин расхождения данных эксперимента и результатов расчета температурного смещения спектров флуоресценции спиртовых растворов производных фталимида, полученных в рамках теории универсальных взаимодействий [1, 12].

Summary

The effect of universal and specific interactions on the fluorescence spectra of phthalimide derivatives in alcohol solutions at the temperatures ranged from 77 to 300 K has been investigated.

Литература

1. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972.
2. Claverie P. In: Molecular Associations in Biology. N.—Y., 1968, p. 115.
3. Pullman B., Claverie P., Cailliet J. Proc. Nat. Acad. Sci., **57**, 1633, 1967; Claverie P., Rein R. Int. J. Quant. Chem., **3**, 537, 1969.
4. Mantione M. J. Theoret. Chim. Acta, **15**, 141, 1969; Mantione M. J., Daudey J. P. Chem. Phys. Lett., **6**, 93, 1970.
5. Павлович В. С. Автореф. канд. дис. Минск, 1978.
6. Lippert F., Luder W., Moll F. Spectrochim. Acta, № 10, 858, 1959.
7. Павлович В. С. ЖПС, **25**, 480, 1976.
8. Павлович В. С., Пикулик Л. Г. Изв. АН СССР, сер. физ., **42**, 539, 1978.
9. Гладченко Л. Ф. Автореф. канд. дис. Минск, 1964.
10. Черкасов А. С., Драгнева Г. И. Опт. и спектр., **10**, 466, 1961.
11. Пикулик Л. Г. Изв. АН СССР, сер. физ., **24**, 572, 1960; Физические проблемы спектроскопии, **1**, 297, 1962.
12. Бахшиев Н. Г., Питерская И. В. Опт. и спектр., **20**, 783, 1966.
13. Гладченко Л. Ф., Дасько А. Д., Пикулик Л. Г. ЖПС, **10**, 578, 1969.
14. Пикулик Л. Г., Павлович В. С. Весті АН БССР, сер. фіз.-мат. навук, № 1, 124, 1971.
15. Павлович В. С. Материалы II Респ. конф. молодых ученых по физике. Минск, 1973.
16. Пикулик Л. Г., Павлович В. С. ЖПС, **18**, 660, 1973.
17. Ware W. R., Lee S. K., Grant G. J., Chow P. P. J. Chem. Phys., **54**, 4729, 1971.
18. Бахшиев Н. Г. Опт. и спектр., **13**, 192, 1962; **19**, 535, 1965.
19. Шахпаронов М. И. ДАН СССР, **175**, 1097, 1967.
20. Павлович В. С., Пикулик Л. Г., Першукевич П. П. Изв. АН СССР, сер. физ., **39**, 2373, 1975.

Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию
22.03.79

УДК 536.758

И. И. НАРКЕВИЧ

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Длительное время описание твердых растворов и сплавов практически ограничивалось использованием параметров ближнего и дальнего порядка в приближении Брэгга—Вильямса и квазихимической трактовке смесей (см. [1, 2]). С точки зрения последовательной статистической теории такой подход страдает явными недостатками. Очевидно, первая попытка преодоления их содержится в работе [3] (см. также [4]), в ко-

торой путем использования частичных коррелятивных функций было получено выражение для вероятности заполнения двух ближайших узлов кристаллической решетки атомами бинарной системы.

Дальнейшее изучение структурных и термодинамических свойств растворов, более полный учет статистического характера поведения частиц могут быть осуществлены с помощью метода коррелятивных функций условных распределений [5]. Разрешающая способность последнего наглядно проявилась при описании как однородных, так и неоднородных молекулярных систем и, в частности, при изучении структуры переходного слоя и расчете поверхностного натяжения на границе раздела фаз [6]. Перспективным представляется распространение метода условных распределений на неупорядоченные твердые растворы.

Осуществление такой программы сопряжено с преодолением принципиальных трудностей, присущих статистической теории растворов. Дело в том [7, 8], что из решения исходной цепочки интегро-дифференциальных уравнений коррелятивные функции найдутся с точностью до постоянных интегрирования. Зависимость последних от взаимного расположения молекулярных ячеек, на которые разбивается весь объем системы, а также термодинамических параметров (температуры, плотности и концентрации) должна быть определена из дополнительных условий. Таковыми для чистых систем являются условия нормировки и уравнение Гиббса—Гельмгольца, устанавливающие зависимость между конфигурационным интегралом и средней потенциальной энергией. В теории смесей число постоянных, подлежащих определению, превышает число известных строгих уравнений, связывающих нормировочные постоянные коррелятивных функций. Именно последнее обстоятельство и являлось сдерживающим фактором, в том числе и для указанной выше цели.

В настоящей работе излагается методика получения искомым дополнительных уравнений для нормировочных постоянных в первом F_{11} -приближении метода коррелятивных функций условных распределений. В основе ее заложена возможность установления интегральной связи между изменением функции распределения Гиббса, вызванным заменой в системе частицы сорта β на частицу сорта α (с фиксированным общим числом частиц $N = N_a + N_b$ ($\alpha \neq \beta$)) и нормировочными постоянными коррелятивных функций.

Интуитивно понятно, что такая процедура будет связана с использованием химических потенциалов частиц системы, поскольку последние и определяют изменение свободной энергии в расчете на одну введенную частицу данного сорта:

$$\mu_\alpha = \left(\frac{\partial F}{\partial N_\alpha} \right)_{\theta, V, N_\beta} = -\theta \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial N_\alpha} \right)_{\theta, V, N_\beta}, \quad \alpha \neq \beta. \quad (1)$$

Конфигурационный интеграл системы в F_{11} -приближении метода условных распределений с учетом парадокса Гиббса имеет следующий вид:

$$Q_N = \frac{N!}{N_a! N_b!} Q_N^*, \quad Q_N^* = \frac{1}{N!} \sum_{\text{в.в.п.}} \int \dots \int_N D_N d\Gamma. \quad (2)$$

Здесь ненормированная функция Гиббса

$$D_N = \exp \{ -U_N/\theta \}, \quad d\Gamma = \prod_{i=1}^N dq_i. \quad (3)$$

В выражении для Q_N^* суммирование проводится по всем возможным перестановкам (в.в.п.) частиц сортов a и b во всех ячейках.

$$0 \left(\frac{\partial \ln Q_N^*}{\partial N_a} \right)_{0, V, N} = \mu_b - \mu_a + \theta \ln (n_a/n_b) = \Delta \mu_{ba}^* \quad (4)$$

является интенсивной функцией, зависящей от концентрации ($\Delta \mu_{ba}^* = -f(n_a)$), и поэтому, используя формулу Тейлора, получим

$$Q_N^*(N_a + 1) = Q_N^*(N_a) \exp \{ \Delta \mu_{ba}^*/\theta \}. \quad (5)$$

В выражение (4) введено обозначение

$$\Delta \mu_{ba}^* = \mu_b^* - \mu_a^*, \quad \mu_a^* = -\theta (\partial \ln Q_N^* / \partial N_a)_{0, V, N, \beta}.$$

Примем во внимание определение унарной коррелятивной функции

$$F_{11}(q_1^\alpha) = \sum_{\text{в.в.п.}}^{(1)} \int_{v_2} \dots \int_{v_N} D_N^\alpha d\Gamma^{(1)}, \quad (6)$$

согласно которому суммирование ведется по всем возможным перестановкам частиц системы, кроме частицы сорта α , находящейся в первой ячейке (на это указывает индекс α у функции Гиббса D_N).

Аналогично определяется двухчастичная функция

$$F_{11}^{(1)}(q_1^\alpha, q_1^\beta) = \sum_{\text{в.в.п.}}^{(1i)} \int_{v_2} \dots \int_{v_{i-1}} \int_{v_{i+1}} \dots \int_{v_N} D_N^{\alpha\beta} d\Gamma^{(1i)}. \quad (7)$$

Из (2), (6) и (7) следует, что

$$Q_N^* = N C_1^\alpha, \quad C_1^\alpha = \int_{v_1} F_{11}(q_1^\alpha) dq_1, \quad \alpha = a, b, \quad (8)$$

$$C_1^\alpha = \sum_{\beta} (N_\beta - \delta_{\alpha\beta}) C_{1i}^{\alpha\beta}, \quad C_{1i}^{\alpha\beta} = \int_{v_1} \int_{v_i} F_{11}^{(1)}(q_1^\alpha, q_i^\beta) dq_1 dq_i. \quad (9)$$

Согласно (8), нормировочные постоянные C_1^α равны и выражаются через конфигурационный интеграл системы (последний находится путем привлечения соотношения Гиббса — Гельмгольца). С нормировочными постоянными $C_{1i}^{\alpha\beta}$, которые для каждой пары ячеек образуют в однородном случае симметричную матрицу, дело обстоит значительно сложнее, поскольку три постоянные связаны только двумя уравнениями (9). Для получения дополнительной информации о постоянных $C_{\alpha\beta}$ (индекс $1i$ далее опускаем) найдем изменение элементов матрицы $C_{\alpha\beta}$, которое вызвано заменой частицы сорта α , находящейся в первой ячейке, на некоторую частицу сорта β из окружения двух выделенных ячеек. Такое изменение определяется двумя ненулевыми элементами матрицы:

$$\Delta C_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta}(N_\beta) - C_{\beta\beta}(N_\beta). \quad (10)$$

Дальнейшие вычисления для $\alpha \neq \beta$ связаны с переходом в (10) от $C_{\beta\beta}(N_\beta)$ к $C_{\beta\beta}(N_\beta + 1)$ в системе с фиксированным общим числом частиц. Это позволит наиболее простым образом выразить функцию $D_N^{\beta\beta}(N_\beta + 1)$ через $D_N^{\alpha\beta}(N_\beta)$. В самом деле, по определению

$$D_N^{\beta\beta}(N_\beta + 1) = \exp \{ -(U_{1i}^{\beta\beta} + U_{N-2})/\theta \}, \quad (11)$$

$$D_N^{\alpha\beta}(N_\beta) = \exp \{ -(U_{1i}^{\alpha\beta} + U_{N-2})/\theta \}. \quad (12)$$

Здесь U_{N-2} — потенциальная энергия системы из $N-2$ частиц (N_a-1 и N_b-1 частиц соответственно сортов a и b , находящихся в ячейках, которые окружают две выделенные, a

$$U_{1i}^{\beta\beta} = \Phi_{1i}^{\beta\beta} + \sum_{j \neq 1, i}^N (\Phi_{1j}^{\beta\gamma} + \Phi_{ij}^{\beta\gamma}), \quad U_{1i}^{\alpha\beta} = \Phi_{1i}^{\alpha\beta} + \sum_{j \neq 1, i}^N (\Phi_{1j}^{\alpha\gamma} + \Phi_{ij}^{\beta\gamma}) \quad (13)$$

определяют потенциальную энергию соответствующих пар частиц в поле $N-2$ частиц системы. Таким образом:

$$D_N^{\beta\beta}(N_\beta + 1) = D_N^{\alpha\beta}(N_\beta) \exp \{ -(U_{1i}^{\beta\beta} - U_{1i}^{\alpha\beta})/\theta \}. \quad (14)$$

Указанный выше переход от $C_{\beta\beta}(N_\beta)$ к $C_{\beta\beta}(N_\beta + 1)$ осуществим с помощью функций $P_{\alpha\beta}$, зависящих от концентрации (а не числа частиц в системе) и определяемых выражением (справедливым в термодинамическом пределе)

$$P_{\alpha\beta}(n_\beta) = N^2 \frac{C_{\alpha\beta}(N_\beta)}{Q_N^*(N_\beta)} = N^2 \frac{C_{\alpha\beta}(N_\beta + 1)}{Q_N^*(N_\beta + 1)}. \quad (15)$$

Из уравнения (9) следует, что

$$\sum_{\beta} n_\beta P_{\alpha\beta} = 1, \quad (16)$$

а, значит, произведение $n_\beta P_{\alpha\beta}$ определяет вероятность обнаружить частицу сорта β в ячейке i при условии, что в первой ячейке находится частица сорта α . Вероятностные функции $P_{\alpha\beta}$, характеризуя наличие корреляции в расположении атомов по ячейкам (по узлам кристаллической решетки в сплавах), самым непосредственным образом связаны с описанием термодинамических свойств реальных растворов.

Сейчас, согласно (5,15), получим

$$C_{\beta\beta}(N_\beta + 1) = C_{\beta\beta}(N_\beta) \exp \{ \Delta\mu_{\alpha\beta}^*/\theta \}, \quad (17)$$

и, следовательно,

$$\Delta C_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta}(N_\beta) - C_{\beta\beta}(N_\beta + 1) \exp \{ -\Delta\mu_{\alpha\beta}^*/\theta \}. \quad (18)$$

Последнее выражение с учетом (7), (9) и (14) перепишем в виде

$$\Delta C_{\alpha\beta} = \int \int \sum_{v_1, v_2 \text{ в. в. п.}}^{(11)} \int_{v_2} \dots \int_{v_{i-1}} \int_{v_{i+1}} \dots \int_{v_N} [1 - \exp \{ (U_{1i}^{\alpha\beta} - U_{1i}^{\beta\beta} - \Delta\mu_{\alpha\beta}^*)/\theta \}] D_N^{\alpha\beta} d\Gamma. \quad (19)$$

Практическое использование (19) станет возможным, если удастся его правую часть выразить через коррелятивные функции. Для этого экспоненту разложим в ряд и ограничимся здесь линейными членами:

$$\begin{aligned} \Delta C_{\alpha\beta} = & \theta^{-1} [\Delta\mu_{\alpha\beta}^* C_{\alpha\beta} + \int \int_{v_1, v_2} (\Phi_{1i}^{\beta\beta} - \Phi_{1i}^{\alpha\beta}) F_{11}^{(1)}(q_1^\alpha, q_1^\beta) dq_1 dq_i + \\ & + \sum_{j \neq 1, i}^N \sum_{\gamma} (N_\gamma - \delta_{\alpha\gamma} - \delta_{\beta\gamma}) \int \int \int_{v_1, v_i, v_j} (\Phi_{1j}^{\beta\gamma} - \Phi_{1j}^{\alpha\gamma}) F_{11}^{(11)}(q_1^\alpha, q_i^\beta, q_j^\gamma) dq_1 dq_i dq_j]. \end{aligned} \quad (20)$$

Полученное уравнение не является замкнутым, так как содержит трехчастичные функции, а значит, и их нормировочные множители ($C_{1ij}^{\alpha\beta\gamma}$). Изложенная выше процедура позволяет получить дополнительные уравнения для постоянных трех-, четырех- и т. д. частичных коррелятивных функций. Таким образом, уравнение (20) представляет собой первое уравнение этой бесконечной системы. Ее решение, так же как и

бесконечной системы интегро-дифференциальных уравнений, возможно только после ее обрыва на конечном числе уравнений. Поскольку в [8] была получена система уравнений, содержащая только постоянные двух-частичных функций, то для ее окончательного замыкания необходимо аппроксимировать слагаемые, содержащие трехчастичные функции. Эта операция физически оправдана в силу того, что искомая корреляция в заполнении первой и i -й ячеек частицами сортов a и b , согласно (20), определяется членами двух различных типов. Второй член правой части уравнения (20) описывает прямую корреляцию, определяемую непосредственным взаимодействием частиц в первой и i -й ячейках, тогда как все остальные слагаемые учитывают влияние этих частиц друг на друга через посредство третьей частицы, находящейся в ячейке j . В связи с этим предположим, что среднее значение величины бинарного типа, определяемое как

$$\langle f(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \rangle^{\alpha\beta\gamma} = \int_{v_i} \int_{v_i} \int_{v_j} f(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) F_{11}^{(11)}(\mathbf{q}_i^\alpha, \mathbf{q}_i^\beta, \mathbf{q}_j^\gamma) d\mathbf{q}_i d\mathbf{q}_i d\mathbf{q}_j, \quad (21)$$

слабо зависит от индекса β , учитывающего влияние частицы сорта β , находящейся в третьей ячейке. Тогда

$$\langle f(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \rangle^{\alpha\beta\gamma} \simeq \langle f(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \rangle^{\alpha b \gamma}. \quad (22)$$

Приближение (22) соответствует идее метода потенциалов средних сил [5], когда аппроксимируются интегральные члены, содержащие коррелятивные функции (а не сами функции, резко меняющиеся на малых расстояниях).

Выражение

$$\langle f(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \rangle^{\alpha\gamma} = \int_{v_i} \int_{v_j} f(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_i^\alpha, \mathbf{q}_j^\gamma) d\mathbf{q}_i d\mathbf{q}_j$$

с учетом уравнения интегральной связи

$$F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_i^\alpha, \mathbf{q}_j^\gamma) = \sum_{\beta} (N_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} - \delta_{\beta\gamma}) F_{11}^{(11)}(\mathbf{q}_i^\alpha, \mathbf{q}_i^\beta, \mathbf{q}_j^\gamma) d\mathbf{q}_i \quad (23)$$

и принятых обозначений запишем в виде

$$\langle f(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \rangle^{\alpha\gamma} = \sum_{\beta} (N_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} - \delta_{\beta\gamma}) \langle f(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \rangle^{\alpha\beta\gamma}. \quad (24)$$

Сейчас уравнение (24) совместно с (22) приводит к условию

$$\langle f(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \rangle^{\alpha\beta\gamma} \simeq N^{-1} \langle f(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \rangle^{\alpha\gamma}. \quad (25)$$

В уравнении (20) перейдем к коррелятивным функциям, нормированным на единицу. Тогда, используя (25), получим

$$\Delta C_{\alpha\beta} = \theta^{-1} [C_{\alpha\beta} (\Delta\mu_{\alpha\beta}^* + \langle \Phi_{1i}^{\beta\beta} - \Phi_{1i}^{\alpha\beta} \rangle_{\alpha\beta}) + \sum_{i \neq 1, i}^N \sum_{\gamma} n_{\gamma} C_{\alpha\gamma} \langle \Phi_{1j}^{\beta\gamma} - \Phi_{1j}^{\alpha\gamma} \rangle_{\alpha\gamma}]. \quad (26)$$

Здесь угловые скобки $\langle \dots \rangle_{\alpha\delta}$ ($\delta = \beta, \gamma$) означают усреднение с помощью нормированных на единицу двухчастичных функций $\hat{F}_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_i^\alpha, \mathbf{q}_i^\delta)$. Согласно определению:

$$F_{11}(\mathbf{q}_i^\alpha) = C_{\alpha} \hat{F}_{11}(\mathbf{q}_i^\alpha), \quad F_{11}^{(11)}(\mathbf{q}_i^\alpha, \mathbf{q}_i^\beta) = C_{\alpha\beta} \hat{F}_{11}^{(11)}(\mathbf{q}_i^\alpha, \mathbf{q}_i^\beta). \quad (27)$$

Для исключения из окончательных уравнений величины $\Delta\mu_{\alpha\beta}^*$ просуммируем (26) по $\beta = a, b$. В результате запишем ($\alpha \neq \beta$)

$$\theta(2C_{1i}^{ab} - C_{1i}^{aa} - C_{1i}^{bb}) = C_{1i}^{ab}E_{1i} + \sum_{j \neq 1, i}^N \sum_{\gamma} n_{\gamma} (C_{1j}^{a\gamma} \langle \Phi_{1j}^{b\gamma} - \Phi_{1j}^{a\gamma} \rangle_{a\gamma} + C_{1j}^{b\gamma} \langle \Phi_{1j}^{a\gamma} - \Phi_{1j}^{b\gamma} \rangle_{b\gamma}). \quad (28)$$

В уравнении (28) учтено, что $C_{ab} = C_{ba}$, $\langle \Phi_{1i}^{ab} \rangle_{ab} = \langle \Phi_{1i}^{ba} \rangle_{ba}$, $\langle \Phi_{1i}^{aa} \rangle_{ba} = \langle \Phi_{1i}^{aa} \rangle_{ab}$, и введено обозначение для средней энергии смешения

$$E_{1i} = \langle \Phi_{1i}^{aa} + \Phi_{1i}^{bb} - 2\Phi_{1i}^{ab} \rangle_{ab}. \quad (29)$$

Используя далее вероятностные функции $P_{\alpha\beta}$ (вместо $C_{\alpha\beta}$) и уравнения (16) ($\alpha = a, b$), запишем

$$\theta(P_{1i}^{ab} - 1) = n_a n_b [E_{1i} P_{1i}^{ab} + \sum_{j \neq 1, i}^N (E_{1j}^* P_{1j}^{ab} - E_{1j}^{**})]. \quad (30)$$

Здесь

$$E_{1j}^* = \sum_{\gamma} \sum_{\beta \neq \alpha} (n_{\gamma} - \delta_{\alpha\gamma}) \langle \Phi_{1j}^{\beta\gamma} - \Phi_{1j}^{\alpha\gamma} \rangle_{\alpha\gamma}, \quad (31)$$

$$E_{1j}^{**} = \langle \Phi_{1j}^{aa} - \Phi_{1j}^{ab} \rangle_{aa} + \langle \Phi_{1j}^{bb} - \Phi_{1j}^{ab} \rangle_{bb}. \quad (32)$$

Для однородных систем величина P_{1i}^{ab} одинакова для всех ячеек i , принадлежащих координационной сфере l (по отношению к первой ячейке). Введем $P_l = P_{1i}^{ab}$ и $E_l = E_{1i}$ для $i \in l$ и перейдем в (30) от суммирования по ячейкам к суммированию по координационным сферам первой ячейки (с координационными числами m_l). В результате получим бесконечную систему линейных алгебраических уравнений (относительно вероятностных функций P_k):

$$\sum_{k=1}^n A_{lk} P_k = B_l, \quad B_l = \frac{\theta}{n_a n_b} - \sum_{k=1}^n (m_k - \delta_{lk}) E_k^{**},$$

$$A_{lk} = -m_k E_k^* + \left(\frac{\theta}{n_a n_b} + E_k^* - E_l \right) \delta_{lk}. \quad (33)$$

Система (33) решает вопрос о нормировочных постоянных двухчастичных функций, поскольку позволяет выразить вероятностную функцию $P_l = P_{1i}^{ab}$ ($i \in l$) через нормированные на единицу коррелятивные функции. Последние находятся из решения замкнутой системы интегральных уравнений, которая сейчас должна быть записана с учетом решения системы (33) на основе метода потенциалов средних сил [5, 7, 8]. Отметим сразу, что выход теории на системы из бесконечного числа уравнений не ограничивает ее практического использования, поскольку в большинстве реальных систем взаимодействие является ближкодействующим. Решение на ЭВМ систем даже из нескольких десятков интегральных уравнений (не говоря уже о алгебраических) не вызывает значительных затруднений (практически необходимо решить систему из нескольких уравнений).

В частности, если ограничиться в (33) учетом взаимодействия только ближайших соседей (полагая $E_k = E_k^* = E_k^{**} = 0$ при $k > 1$) и сняв усреднение по положениям частиц в ячейках, зафиксировав их в центрах ячеек (пренебрегая вкладом от колебательного движения частиц в окрестности узлов решетки), то из (29), (31), (32) и решения (33) следует, что

$$P_1^{ab} = 1 + \frac{n_a n_b E_1}{\theta} \left(1 - \frac{n_a n_b m_1}{\theta} E_1 \right)^{-1}, \quad E_1 = E_1^* = E_1^{**}. \quad (34)$$

Разлагая далее правую часть в ряд, получим в линейном приближении результат Гурова [4] для кристалла (отсутствие в (34) общего множителя $n_a n_b$ связано с таким определением P_1 , что полная вероятность заполнения двух ближайших ячеек $P_1 = n_a n_b P_1$).

Таким образом, использование аппарата коррелятивных функций условных распределений в теории растворов и сплавов позволяет учесть вклад «колебательного» движения атомов и взаимодействия следующих соседей, проследить за спаданием корреляции при удалении ячеек, а в дальнейшем выйти на более детальное описание структуры вещества путем определения вероятностных функций, определяющих заполнение трех- и т. д. узлов решетки частицами разных сортов.

Summary

Statistical theory of disordered solid solutions is being developed in the framework of the statistical method of conditional distributions. The infinite system of linear algebraic equations for probability functions governing the distribution of binary solution atoms over the lattice sites is obtained.

Литература

1. Жирнфалько Л. Статистическая физика твердого тела. М., 1975.
2. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М., 1977.
3. Гуров К. П. Сб.: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов. Киев, 1968.
4. Боровский И. Б., Гуров К. П., Марчукова И. Д., Угасте Ю. Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М., 1973.
5. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М., 1979.
6. Наркевич И. И. Сб.: 100 лет теории капиллярности Гиббса. Л., 1978; Вестн АН БССР, сер. физ.-мат. наук, № 6, 1978.
7. Белов В. В., Брук-Левинсон Э. Т. Вестн АН БССР, сер. физ.-мат. наук, № 6, 1974.
8. Бокун Г. С., Вихренко В. С., Наркевич И. И., Ротт Л. А. ДАН БССР, 19, № 7, 1975; сб.: Физика жидкого состояния, № 5. Киев, 1977.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
21.12.78

УДК 539.121.7

В. Г. БАРЫШЕВСКИЙ, А. О. ГРУБИЧ, И. Я. ДУБОВСКАЯ

К ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ КАНАЛИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

Явления, возникающие при когерентном взаимодействии заряженных частиц с кристаллом, широко обсуждаются в литературе в настоящее время. Особый интерес в этой связи вызывает проблема когерентного излучения каналированных частиц в кристалле [1—4].

Было показано [1, 2, 4], что радиационные переходы между дискретными уровнями поперечной энергии частицы, каналированной в кристалле, приводят к образованию квазимонохроматического рентгеновского и γ -излучения.

Согласно [2, 4], спектр излучения частицы в кристалле определяется не только ее осцилляторным движением при каналировании, но и явлениями преломления, поглощения и дифракции испущенных фотонов, что приводит к существенному изменению спектра по сравнению с теорией излучения в бесконечном кристалле [3].

В [4] был дан подробный анализ спектрального и углового распределения излучения в случае дифракции по Брэггу: через поверхность