

УДК 539.196:536.758

**НЕАДДИТИВНОСТЬ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
И ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ ДИПОЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ СФЕР**

© 2010 Г.Б. Литинский*

*Национальный технический университет ХПИ, Харьков, Украина**Статья поступила 10 января 2010 г.*

Путем приближенного суммирования ряда многочастичной теории возмущений для внутренней энергии флюида дипольных твердых сфер (ДТС) получено выражение, напоминающее приближение среднего поля модели проницаемых сфер Вайдома—Роулинсона, которое хорошо согласуется с экспериментом при умеренных и высоких плотностях. Сходные результаты дает и обобщенная на случай произвольной плотности модель заторможенного вращения молекул. Критические параметры ρ_c , P_c и T_c обеих моделей находятся в согласии с данными машинных экспериментов и близки к параметрам перколяционного перехода в системе ДТС.

Ключевые слова: термодинамическая теория возмущений, неаддитивность взаимодействий, жидкость дипольных твердых сфер, модель Вайдома—Роулинсона.

ВВЕДЕНИЕ

Для описания свойств полярных жидкостей используется два подхода: один из них основан на квазихимических моделях типа теории ассоциативных равновесий (АР) [1, 2], а второй — на "строгих" уравнениях теории жидкостей — методе интегральных уравнений и термодинамической теории возмущений (ТТВ) [3, 4].

В квазихимических моделях большинство результатов получается в аналитическом виде, однако достигается это за счет априорного выбора структуры ассоциатов, представляющих полярную жидкость. При этом базовой моделью является цепочечная структура кластеров, которая для разреженных систем (полярные флюиды) основывается на данных машинных экспериментов [5, 6].

Структура ассоциатов определяется набором констант химического равновесия, которые, как правило, не известны, а сами ассоциаты считаются "жесткими" (кинетически независимыми), поскольку учитываются лишь их трансляционные степени свободы. Такие приближения отвечают сильновзаимодействующей разреженной системе (флюиду), а не "нормальной" полярной жидкости, в которой пренебрегать внутренними (вращательными и колебательными) степенями свободы кластеров нельзя.

Для плотных полярных жидкостей близкий по духу к теории АР подход — модель заторможенного вращения молекул (МЗВМ) — предложен в [7, 8]. В этой (ячеечной) модели полярная жидкость моделируется бесконечной цепочкой (перколяционным кластером) связанных дипольными силами частиц, а их вращательная динамика — конформационной динамикой цепочки. Основными в этой модели являются вращательные и колебательные (либрационные) степени свободы частиц, так что областью ее применения является плотная жидкость при достаточно низких температурах.

* E-mail: litinskii@yandex.ru

Что касается "строгих" методов, то их основным недостатком является невысокая точность и вычислительная сложность: даже для простейшей модели полярной системы — флюида ДТС — все результаты получаются в численном виде, что затрудняет их физическую интерпретацию. Исключение составляет лишь среднесферическое приближение (MSA), однако его точность оставляет желать лучшего. Это же касается и термодинамической теории возмущений (ТТВ), хотя здесь и получена достаточно точная и простая эмпирическая формула — аппроксимант Паде Рашбука, Стелла и Гойа (RSH) [9, 10]. Однако и эта формула оказывается неприемлимой при достаточно низких температурах и плотностях.

Интересная попытка обобщения ТТВ путем ее объединения с теорией АР предпринята в работе [11] с целью учета вклада разветвленных кластеров [12, 13] в свободную энергию жидкости ДТС. Это привело к лучшему согласию с экспериментом в низкотемпературной области, однако лишило теорию главного достоинства — аналитического представления термодинамических функций (ТФ) системы. Кроме того, использованные в [11] приближения, как и подход RSH [9], на котором основаны вычисления в [11], содержат ряд допущений (суперпозиционное приближение для тройной корреляционной функции, способ деления потенциала на базисную и "ассоциативную" части), что делает теорию в значительной степени полуэмпирической. Да и сама идея о наличии в трехмерном флюиде ДТС разветвленных кластеров в настоящее время не является общепринятой [14], поскольку до сих пор экспериментально они наблюдались лишь в двумерных системах.

В этой работе мы рассмотрим альтернативный [9, 11] метод обобщения ТТВ, основанный на приближенном суммировании многочастичного ряда ТТВ для *внутренней энергии* жидкости ДТС. Подобный подход использовался нами ранее для обоснования уравнения состояния Дитеричи [15], а получающаяся при этом аналитическая формула для внутренней энергии ДТС напоминает соответствующее выражение в модели Вайдома—Роулинсона [16] в приближении среднего поля. Кроме того, мы получим простое эвристическое обобщение МЗВМ, расширяющее область ее применения на любые плотности.

Обе эти модели дают близкие значения ТФ системы ДТС и хорошо согласуются с имеющимися данными машинных экспериментов при умеренных и высоких плотностях.

Критические параметры моделей близки к соответствующим значениям перколяционных переходов в рассматриваемой системе и хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

ТТВ И НЕАДДИТИВНОСТЬ ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Вычисление термодинамических функций жидкостей в рамках ТТВ основано на делении парного потенциала на отталкивательную (базисную) и притягивающую (возмущение) части и приводит к рядам по степеням параметра взаимодействия (обратной температуры).

Для флюида ДТС в качестве базисной выбирают систему твердых сфер (ТС), для которой известны достаточно точные выражения для ТФ, а дипольный вклад в свободную энергию имеет вид [3, 9]:

$$\frac{\beta F_d}{N} = f_2(\rho)\rho m^2 + f_3(\rho)\rho^2 m^3 + \dots \quad (1)$$

где $f_2\rho m^2$ и $f_3\rho^2 m^3$ — поправки второго и третьего порядка ТТВ; $\beta = 1/kT$ — обратная температура; $\rho = N\sigma^3/V$ и $m = \beta d^2/\sigma^3$ — приведенные плотность и квадрат дипольного момента; σ — диаметр ТС;

$$f_2(\rho) = \frac{1}{4} \int_0^\infty \overline{u_d^2(12)g_2^{(0)}(r)} d^3r; \quad (2)$$

$$f_3(\rho) = \frac{1}{6} \int_0^\infty \int_0^\infty \overline{[u_d(12)u_d(13)u_d(23)]g_3^{(0)}(r,r')} d^3r d^3r'; \quad (3)$$

$g_2^{(0)}$ и $g_3^{(0)}$ — двух- и трехчастичные корреляционные функции базисной системы ТС; верхняя черта означает усреднение по угловым переменным, входящим в потенциал диполь-дипольного взаимодействия $u_d(ij)$ частиц i и j .

Из термодинамического соотношения $U = m(\partial F/\partial m)$ нетрудно получить соответствующий ряд и для внутренней энергии системы:

$$\frac{\beta U_d}{N} = 2f_2(\rho)\rho m^2 + 3f_3(\rho)\rho^2 m^3 + \dots \quad (4)$$

Коэффициенты $f_i(\rho)$ определяются свойствами базисной системы, и в [9, 10] для них получены достаточно простые аппроксимации, однако вычисление ТФ флюида ДТС на основе рядов (1) и (4) показало их полную несостоятельность. Кроме того, эти ряды не удовлетворяют неравенству Онзагера [3], определяющему нижнюю границу для свободной энергии системы ДТС при $m \rightarrow \infty$:

$$\beta F_d / N \geq -4m, \quad (5)$$

в связи с чем в [9] была предложена простейшая Паде-аппроксимация ряда (1)

$$\frac{\beta F_d^{\text{RHS}}}{N} = \frac{m^2 \rho f_2(\rho)}{1 - m\rho[f_3(\rho)/f_2(\rho)]}, \quad (6)$$

удовлетворяющая неравенству (5) и хорошо согласующаяся с данными машинных экспериментов.

Ориентационные средние от различных произведений потенциалов диполь-дипольного взаимодействия, входящих в (2) и (3), имеют простой физический смысл: они представляют собой двух- и трехчастичные потенциалы "ориентационных" сил [17]. Так, например,

$$u_2(R_{12}) = \overline{u_d^2(12)} \cong -\varepsilon \frac{6\alpha_0^2}{R_{12}^6}, \quad (7)$$

$$u_2(R_{12}, R_{22}, R_{23}) = \overline{u_d(12)u_d(13)u_d(23)} \cong \varepsilon \frac{\alpha_0^3(1 + 3c_1c_2c_3)}{R_{12}^3 R_{13}^3 R_{23}^3}, \quad (8)$$

где $\varepsilon \sim kT$ — энергетический параметр, характеризующий вращательное движение молекулы как целого; $\alpha_0 = m/3$ — ее ориентационная поляризуемость; c_i — косинусы внутренних углов треугольника, образованного частицами 1, 2 и 3; R_{ij} — расстояния между ними.

Эти потенциалы полностью аналогичны соответствующим потенциалам дисперсионных взаимодействий [18], у которых параметры ε и α имеют тот же смысл, но связаны с электронной подсистемой — потенциалом ионизации I и электронной поляризуемостью α_e частицы.

Таким образом, полярная жидкость как бы "имитирует" неполярную: вместо дисперсионных в ней действуют *ориентационные* силы (парные (7), трехчастичные (8) и т.д.), с той лишь разницей, что эти ориентационные взаимодействия являются *существенно неаддитивными*, поскольку ориентационная поляризуемость зависит от T и может принимать любые значения.

В качестве параметра, характеризующего величину неаддитивности взаимодействий в системе, естественно выбрать отношение

$$\delta_n = |u_n / u_2|, \quad (9)$$

где u_n — потенциалы n -частичных сил ($n \geq 3$) [19].

Для "физических" (дисперсионных) взаимодействий $|u_n| \sim (\alpha_e/R^3)^n$ [18, 20] и

$$\delta_n \sim (\alpha_e/R^3)^{n-2} \ll 1, \quad (10)$$

поскольку $\alpha_e \sim \sigma^3$ (объему молекулы); R — среднее расстояние между частицами. Таким образом, их можно считать парноаддитивными, поскольку вклад многочастичных сил пренебрежимо мал.

Элементарная оценка этого параметра для "химических" взаимодействий [19] приводит к противоположному неравенству:

$$\delta_n \geq 1. \quad (11)$$

Величина параметра δ_n зависит от валентного состояния взаимодействующих частиц (структуры ассоциатов, которые образуются в системе) и, таким образом, его можно считать параметром "специфичности" взаимодействий: именно наличие сильных (сравнимых по вели-

чине с парными) многочастичных взаимодействий и определяет уникальные свойства химически реагирующих систем.

Для "ориентационных" взаимодействий (7) и (8) параметр δ_n имеет вид (10), но входящая в эти выражения ориентационная поляризуемость α_o зависит от T так, что при достаточно низких температурах для них выполняется неравенство (11), и система ведет себя как ассоциированная жидкость.

С этим свойством сильной неаддитивности "ориентационных" сил (а не с анизотропным характером или большой энергией дипольных взаимодействий) связан успех различных вариантов теории АР и несостоятельность первых двух порядков ТТВ при описании свойств полярных жидкостей.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ЖИДКОСТИ ДТС

Для адекватного описания жидкости ДТС при достаточно низких температурах требуется учет всех многочастичных взаимодействий (порядков ТТВ), что достигается обычно построением аппроксиманта Паде либо для свободной (1), либо внутренней (4) энергии системы [21]. Представление ТФ в виде геометрической прогрессии не основано ни на каких физических соображениях и лишь обеспечивает выполнение неравенства Онзагера (5).

В этой связи представляется уместным поиск подходов, учитывающих свойства конкретных взаимодействий при суммировании рядов ТТВ. Примером такого подхода является метод Карнагана и Старлинга [22], получивших очень точное уравнение состояния флюида ТС путем аппроксимации известных семи вириальных коэффициентов этой системы простым алгебраическим соотношением, или метод, использованный в [15] при выводе уравнения состояния Дитеричи.

Рассмотрим многочастичное выражение для внутренней энергии системы

$$\frac{\beta U}{N} = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \beta u_n(\rho, m), \quad (12)$$

где $u_n(\rho, m)$ — вклад n -частичных взаимодействий.

Для жидкости ДТС первые два члена этого ряда совпадают с соответствующими членами ряда (4), при этом нетрудно заметить, что хорошим приближением для них является:

$$\beta u_2(\rho, z) \approx -(kz)^2/\rho; \quad \beta u_3(\rho, z) \approx (kz)^3/\rho, \quad (13)$$

где $z = 2\rho m$ — параметр взаимодействия ДТС, а

$$k^2 = \frac{2\pi}{9}(1+\rho) \approx f_2(\rho) \quad (14)$$

— параметр, характеризующий взаимодействие с окружающими частицами: при $\rho \rightarrow 0$ он дает приближенное (с точностью до m^2) значение второго вириального коэффициента ДТС, а при конечных ρ аппроксимирует функцию $f_2(\rho)$ [9].

Получим выражение для внутренней энергии флюида ДТС, распространяя соотношения (13) на произвольные n и выполняя суммирование ряда (12):

$$\frac{\beta U_d^{WR}}{N} = \frac{1 - kz - \exp(-kz)}{\rho}, \quad (15)$$

которое напоминает соответствующую формулу модели "проницаемых сфер" Вайдома—Роулинсона (ВР) в приближении среднего поля [16]:

$$\frac{\beta U_{WR}}{N} = \beta \varepsilon \left(\frac{1 - \rho - \exp(-\rho)}{\rho} \right), \quad (16)$$

где ε — глубина потенциальной ямы "проницаемой сферы". Отличие этих формул в том, что в (15) вместо ρ входит параметр взаимодействия z .

Нетрудно получить выражение для свободной энергии флюида ДТС, интегрируя (U/m) из (15) по m ,

$$\frac{\beta F_d}{N} = \frac{C + \ln(kz) + Ei_1(kz) - kz}{\rho}, \quad (17)$$

где $C = 0,5772$ — постоянная Эйлера; $Ei_1(kz)$ — интегральная показательная функция.

Прежде чем сравнивать формулу (15) с имеющимися экспериментальными данными, заметим, что она (как и формулы стандартной ТТВ (1), (4), (6)) имеет вид произведения некоторой функции $G(z)$, зависящей только от "ячеечного" параметра взаимодействия z и функции $1/\rho$. Точно также (умножением на $1/\rho$) получают и ТФ притягивающих взаимодействий теории Ван-дер-Ваальса из соответствующих функций ячейочной модели Леннард—Джонса—Девоншира.

Таким образом, возникает очень простая возможность распространить ячейочную модель заторможенного вращения молекул [7, 8] на область умеренных и малых плотностей — соответствующее "флюидное" уравнение второго приближения МЗВМ для внутренней энергии ДТС принимает вид:

$$\beta U_d^{(l)} / N = -[zL + \alpha(zL^2 + 2LK - I(x)\{z(1-L^2) - 2LK\} / 2)] / \rho, \quad (18)$$

где функции $L(z)$, $K(z)$ и $I(x)$ приведены в [7, 8], а параметр $\alpha = 0,1715$ определяет величину вклада вторых соседей в цепочке.

Расчеты внутренней энергии флюида ДТС по формулам (15) и (18) — кривые 2 и 3 — приведены на рис. 1 и 2, где они сравниваются с данными машинных экспериментов [5, 6, 13, 23, 24] (кружки) и внутренней энергией, полученной дифференцированием Паде-аппроксиманта (6) — кривые 1:

$$\frac{\beta U_d^{\text{RSH}}}{N} = \frac{\beta F_d^{\text{RSH}}}{N} \left(1 + \frac{1}{1 - m\rho[f_3(\rho) / f_2(\rho)]} \right). \quad (19)$$

На рис. 1, a — z приведены температурные зависимости внутренней энергии флюидов ДТС с плотностью $\rho = 0,1, 0,2, 0,4$ и $0,8$ в широком интервале температур ($m < 13$). Как видно из этого рисунка, по мере понижения плотности согласие всех моделей (ТТВ RSH (19), модели ВР (15) и МЗВМ (18)) с экспериментом ухудшается, при этом максимальное отклонение имеет место в низкотемпературной области. Ближе всего к эксперименту в этой области оказывается модифицированная МЗВМ (18) — кривые 3, а худший результат у моделей, основанных на ТТВ — кривые 1, 2.

На рис. 2 представлены зависимости $\beta U_d / N$ от плотности для слабополярного ($m = 2$) и сильнополярного ($m = 12,25$) флюида ДТС.

В первом случае (см. рис. 2, a) лучший результат дает стандартная теория возмущений (19) — кривая 1 и модифицированная в [11] ТТВ — кривая 6, в то время как в сильнополярной системе (см. рис. 2, b) ни одна из моделей не согласуется с экспериментом. Лишь ТТВ [11] и МЗВМ (18) качественно воспроизводят экспериментальные данные, давая кривые с "насыщением" (3 и 6), в то время как ТТВ (19) и модель ВР (15) приводят к монотонно убывающим зависимостям — кривые 1 и 2.

Это связано с неадекватностью формулы (14) при низких температурах. Если считать, что при достаточно больших m во флюиде ДТС формируются устойчивые ассоциаты, причем среднее координационное число частицы в ассоциатах слабо зависит от плотности, то вместо (14) следует использовать его максимальное значение, отвечающее $\rho \sim 1$:

$$k^2 \approx 4\pi / 9, \quad (20)$$

поскольку сомножитель $(1+\rho)$, входящий в функцию k^2 (14), как раз и имеет смысл такого среднего координационного числа.

Такой выбор k существенно улучшает согласие модели ВР (15) с экспериментом (кривые 4) в низкотемпературной области при $\rho \geq 0,2$ (см. рис. 1, b — z и 2, b), где эта модель практически совпадает с экспериментом, значительно превосходя по точности ТТВ [11] и МЗВМ (18). В то же время для слабополярного флюида (см. рис. 2, a) выбор k в виде (20) оказывается неадекватным — кривая 4 сильно занижает внутреннюю энергию. Более подробно эти вопросы рассмотрены в [25], здесь же лишь кратко остановимся на причинах такого несоответствия.

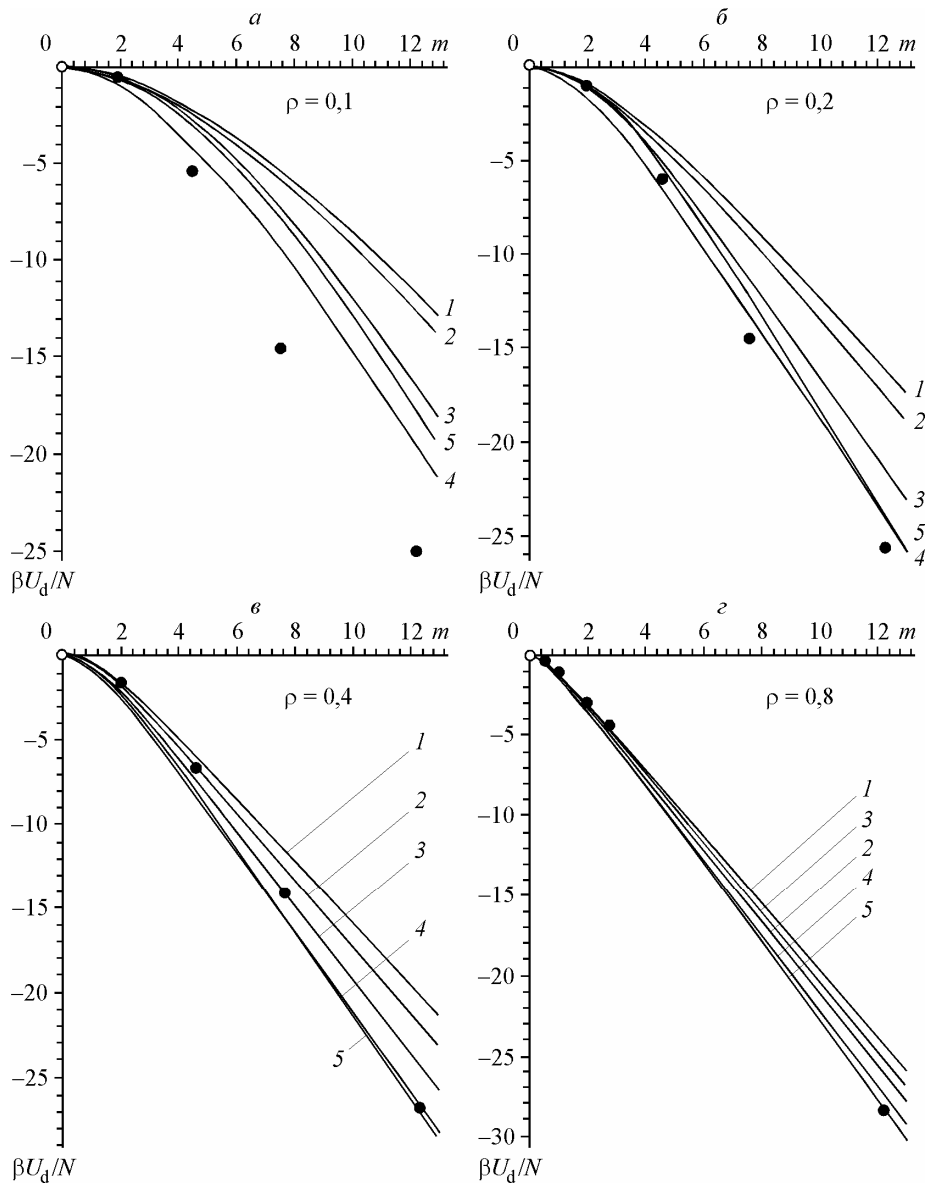


Рис. 1. Зависимость внутренней энергии флюида ДТС от приведенного квадрата дипольного момента $m = \beta d^2 / \sigma^3$ с плотностью $\rho = N\sigma^3/V = 0,1$ — *a*, $0,2$ — *b*, $0,4$ — *c*, $0,8$ — *z*. Кривые: 1 — ТТВ RSH (19); 2 — "модель ВР" (15), (14); 3 — МЗВМ (18); 4 — "модель ВР" (15), (20); 5 — МЗВМ (21). Кружки — данные метода МК [5, 6, 13, 23, 24]

Как указывалось выше, параметр δ_n для ориентационных сил дается выражением (10), так что неравенство (11), характерное для "химических" (ассоциированных) систем, начинает выполняться при

$$m\rho \geq 3. \quad (21)$$

Так как плотность жидкости $\rho \leq 1$, это значит, что "химическое" поведение флюида ДТС проявляется лишь в сильнополярной системе — при $m > 3$. Химическое поведение означает, что притягивающие взаимодействия вносят существенный вклад в структуру жидкости так, что использование в качестве базисной системы ТС (функции $g_2^0(r)$ в выражениях (2), (3) и (14)) в "химических" (сильнополярных) системах оказывается недостаточным. Отметим, кстати, что это обстоятельство учтено авторами [11] при построении их варианта ТТВ.

В то же время для слабополярной ("физической") системы ДТС (см. рис. 2, *a*) структуру формируют ТС, и хорошим приближением оказывается выражение (14).

Что касается МЗВМ (18), которая, казалось бы, априори учитывает "химизм" системы, то причиной несоответствия эксперименту в сильнополярном случае (см. рис. 2, *b*) является ее квазиодномерность: жидкость моделируется линейной цепочкой, а возможность образования разветвленных ассоциатов не учитывается вовсе.

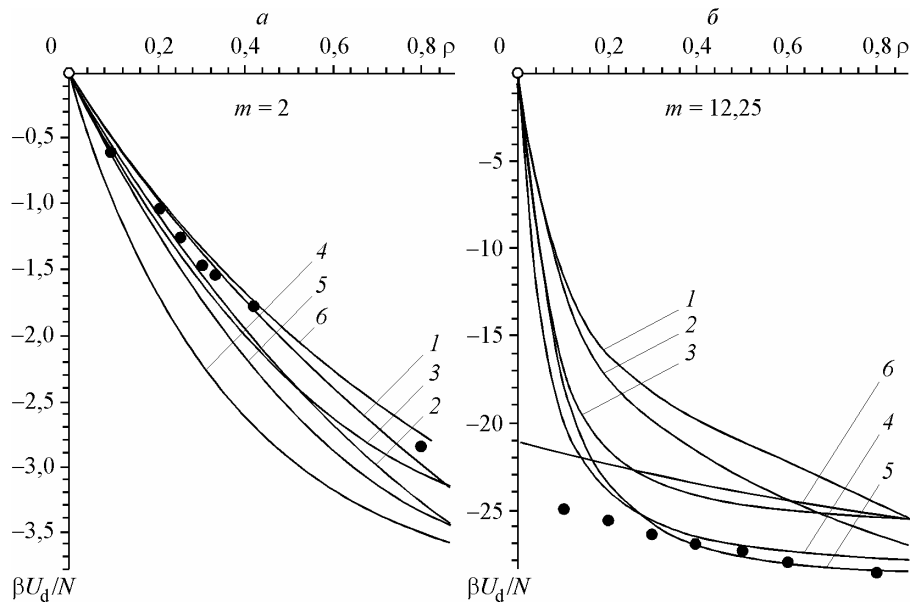


Рис. 2. Зависимость внутренней энергии флюида ДТС с $m = \beta d^2 / \sigma^3 = 2$ от плотности $\rho = N\sigma^3 / V$ (кривые: 1—5 — как на рис. 1, 6 — ТТВ [11], кружки — данные метода МК [23, 24]) — а; $m = 12,25$ (кривые: 1—6 — как на рис. 2, а; кружки — данные метода МК [6]) — б

Обобщить МЗВМ (18) на этот случай можно так же, как это сделано в [8, 26] для жидкости квадрупольных твердых сфер — добавляя к формуле (18) аналогичное слагаемое для "поперечной" цепочки, умноженное на весовой множитель p , учитывающий вероятность ветвления:

$$\frac{\beta U_d}{N} = \frac{\beta U_d^{(l)}}{N} + p \frac{\beta U_d^{(t)}}{N}. \tag{22}$$

Выражение для $\beta U_d^{(t)} / N$ получено в [27] и выражается через модифицированные функции Бесселя $I_n(z/2)$ нулевого и первого порядка. При выборе $p \sim 0,25$ полученная таким образом зависимость (кривая 5) очень близка к кривой 4 "модели ВР" — см. рис. 1, б—г и 2, б.

Для всех рассмотренных моделей вычислены параметры критической точки — плотность ρ_c , температура $T_c = 1/m_c$ и фактор сжимаемости $Z_c = P_c V_c / N k T_c$. Они приведены в таблице вместе с параметрами ТТВ [11] и экспериментальными данными [13, 28].

Как видно из таблицы, критические температура и плотность МЗВМ слабо зависят от параметра "ветвления" p и близки к величинам, полученным в [28], хотя критический фактор сжимаемости, по-видимому, завышен в 1,5—2 раза. Таким образом, с точки зрения МЗВМ фазовый переход в жидкости ДТС не является переходом от линейных к разветвленным кластерам, как это полагают в [1, 11—13].

Что касается модели ВР (15), то ее критическая плотность и фактор сжимаемости ближе к данным работы [13], в то время как T_c такая же, как у МЗВМ.

Интересно отметить, что критические плотность и температура "модели ВР", в которой система ДТС рассматривается как простая жидкость, между молекулами которой действуют

Критические параметры флюида ДТС

Модель	T_c	ρ_c	Z_c	Модель	T_c	ρ_c	Z_c
МЗВМ ($p = 0$)	0,345	0,181	0,395	ТТВ—RSH (19)	0,281	0,164	0,317
МЗВМ ($p = 0,25$)	0,361	0,186	0,393	ТТВ [11]	0,169	0,081	0,2—0,3
Модель ВР (15), (20)	0,348	0,121	0,312	МК [13]	0,15—0,16	0,1	—
				МК [28]	0,333	0,2	—

изотропные (усредненные по ориентациям) потенциалы (7), (8) и др., практически совпадают с критическими параметрами перколяционного перехода в "ориентационно-усредненной системе ДТС" [29], в то время как критические параметры МЗВМ оказываются близкими к параметрам аналогичного перехода в "нормальной" системе ДТС. Это подтверждает вывод, сделанный в [8], о том, что переход в системе ДТС имеет перколяционную природу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя, отметим два основных общих результата этой работы.

Во-первых, близость двух рассмотренных выше моделей (ВР (15) и МЗВМ (21)) демонстрирует принципиальную возможность получения (и обоснования) уравнений квазихимических моделей из "первых принципов" — путем учета всех многочастичных потенциалов средней силы, действующих между частицами жидкости. Таким образом, появляется возможность включения этих моделей в строгую статистическую теорию конденсированного состояния вещества.

Во-вторых, представляется интересной и многообещающей связь уравнений многочастичной ТТВ системы ДТС (15) с моделью проницаемых сфер Вайдома—Роулинсона (16), поскольку до сих пор, насколько нам известно, эта модель не имела реальных приложений.

Эта связь, однако, требует дальнейшего исследования ввиду отмеченного выше отличия — в модели ВР флюида ДТС (15) входит не плотность, а параметр взаимодействия z .

Особый интерес представляет также выяснение вопроса о том, какая система, в случае "модифицированной" модели ВР (15), является аналогом двухкомпонентной смеси неаддитивных твердых сфер [30], которая, как показано в [16], эквивалентна модели ВР.

Выяснение этих вопросов, помимо прочего, позволит лучше понять природу фазового перехода в дипольных системах и мы надеемся обсудить их в следующих сообщениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Teixeira P.I.C., Tavares J.M., Telo da Gama M.M.* // J. Phys.: Cond. Mat. – 2000. – **12**. – P. R411.
2. *Зубарев А.Ю., Исакова Л.Ю.* // ЖЭТФ. – 1995. – **107**, № 5. – С. 1534.
3. *Юхновский И.Р., Головкин М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. – Киев: Наукова думка, 1980.
4. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987.
5. *Caillol J.-M.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 12. – P. 9835.
6. *Levesque D., Weis J.J.* // Phys. Rev. – 1994. – **E49**, N 6. – P. 5131.
7. *Литинский Г.Б.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 86.
8. *Литинский Г.Б.* // Теплофизика высоких температур. – 2010. – **48**, № 1. – С. 32.
9. *Rushbrooke G.S., Stell G., Hoye J.S.* // Mol. Phys. – 1973. – **26**, № 5. – P. 1199.
10. *Larsen B., Rasaiah J.C., Stell G.* // Mol. Phys. – 1977. – **33**, N 4. – P. 987.
11. *Kalyuzhnyi Y.V., Protsykevych I.A., Cummings P.T.* // Euro. Phys. Lett. – 2007. – **80**, N 5. – P. 56002.
12. *Thusty T., Safran S.A.* // Science. – 2000. – **290**, N 11. – P. 1328.
13. *Camp P.J., Shelley, Patey G.N.* // Phys. Rev. Lett. – 2000. – **84**, N 1. – P. 115.
14. *Зубарев А.Ю., Исакова Л.Ю.* // ЖЭТФ. – 2007. – **132**, № 5. – С. 1160.
15. *Литинский Г.Б.* // Теплофизика высоких температур. – 1985. – **23**, № 5. – С. 867.
16. *Widom B., Rowlinson J.S.* // J. Chem. Phys. – 1970. – **52**, N 4. – P. 1670.
17. *Гуриков Ю.В.* // Журн. физ. химии. – 1990. – **64**, № 3. – С. 632.
18. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982.
19. *Литинский Г.Б.* Теоретическая химия. II. Квантовая химия. – Харьков: ХИТВ, 2005.
20. *Литинский Г.Б.* // Журн. физ. химии. – 1996. – **70**, № 3. – С. 392.
21. *Patey G.N., Valleau J.P.* // J. Chem. Phys. – 1974. – **61**, N 2. – P. 534.
22. *Carnahan N.F., Starling K.E.* // J. Chem. Phys. – 1969. – **51**, N 2. – P. 635.
23. *Ng K.-C., Valleau J.P., Torrie G.M., Patey G.N.* // Mol. Phys. – 1979. – **38**, N 3. – P. 781.
24. *Levesque D., Patey G.N., Weis J.J.* // Mol. Phys. – 1977. – **34**, N 4. – P. 1077.
25. *Литинский Г.Б.* // Вестн. Харьк. ун-та. Химия. – 2010. – Вып. 18. – С. 26.
26. *Литинский Г.Б.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 45.
27. *Литинский Г.Б.* // Вестн. Харьк. ун-та. Химия. – 1999. – № 437, Вып. 3. – С. 59.
28. *Пшеничников А.Ф., Мехоношин В.В.* // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – **72**, № 4. – С. 261.
29. *Laria D., Vericat F.* // Phys. Rev. A. – 1991. – **43**, N 4. – P. 1932.
30. *Lebowitz J.L., Zomick D.* // J. Chem. Phys. – 1971. – **54**, N 8. – P. 3335.