

Санкт-Петербургский государственный университет

АПИЦИН Константин Денисович

Выпускная квалификационная работа

**Исследование моделей уравнений состояния
жёстких сфер для однокомпонентных и
бинарных флюидов в применении к сильно
неоднородным системам**

Уровень образования: бакалавриат

Направление 03.03.02 «Физика»

Образовательная программа СВ.5011.2018 «Физика»

Научный руководитель:

доцент кафедры статистической физики, к. ф.-м. н. Татьянаенко Д.В.

Рецензент:

доцент кафедры физической химии, к. ф.-м. н. Вознесенский М.А.

Санкт-Петербург

2022

Содержание

Введение	3
1 Использование уравнения состояния флюида жёстких сфер в методе функционала плотности	4
2 Уравнения состояния однокомпонентного флюида жёстких сфер	7
2.1 Уравнение Карнахана—Старлинга	7
2.2 Фактор исключения и уравнения Русанова	8
3 Сравнение уравнений состояния и аппроксимации давления, химического потенциала и плотности свободной энергии для однокомпонентного флюида жёстких сфер в однородной системе	11
4 Профили плотности капель и пузырьков при разных уравнениях состояния флюида жёстких сфер в рамках интегрального метода функционала плотности	15
5 Поверхностное натяжение капли и пузырька при разных уравнениях состояния флюида жёстких сфер как функция кривизны эквимолекулярной поверхности	17
Заключение	19
Список литературы	21

Введение

При описании сильно неоднородных флюидных систем часто применяют классический метод функционала плотности в различных вариантах, в котором большой термодинамический потенциал системы рассматривается как функционал пространственного распределения плотности (*в многокомпонентном случае — плотностей*) числа частиц (молекул) флюида (*в многокомпонентном случае — чисел частиц каждого компонента*). В связи с этим возникает необходимость описывать, в частности, функционал свободной энергии Гельмгольца с учётом взаимодействия частиц флюида между собой (отталкивания на коротких расстояниях и притяжения на дальних расстояниях). Даже для такой простой системы, как система жёстких сфер без притяжения, нет точного уравнения состояния. Применяются различные приближённые уравнения разной точности.

Для описания свойств самого флюида часто используют приближение жёстких сфер для учёта отталкивания частиц флюида на коротких расстояниях в сочетании с тем или иным способом учёта их притяжения на дальних расстояниях.

Актуальной задачей является описание флюидов в широком диапазоне плотностей, в том числе при высоких плотностях, которые могут достигаться в отдельных частях системы, находящейся во внешнем поле. При этом какие именно плотности считать высокими, следует определять с учётом данных расчётов. Свойства таких флюидов изучают как молекулярно-динамическими расчётами, так и вычислением (как правило, численным) коэффициентов вириального разложения.

В течение долгого времени широко используется модельное уравнение Карнахана—Старлинга [1] для системы жёстких сфер. Предметом исследования в данной работе являются различные уравнения системы жёстких сфер и, в частности, предложенные Русановым [2] с использованием концепции фактора исключения. Интерес к этому подходу вызван в первую очередь ввиду возможности описания им многокомпонентных систем. В связи с этим актуальным является вопрос исследования точности уравнений Русанова по сравнению в первую очередь с уравнением Карнахана—Старлинга. В работах Русанова такое сравнение проводится сопоставлением с довольно старыми дискретными наборами данных расчётов для флюидов жёстких сфер [3, 4]. В настоящей работе для тех же целей будет использовано сопоставление с вириальным разложением с 18-ю коэффициентами из работы [5], часть из которых была известна из расчётов других авторов (вплоть до 12 коэффициентов), а остальные получены экстраполяцией.

В настоящей работе будет также проведено сравнение различных уравнений состояния флюида жёстких сфер применительно к использованию в методе функционала плотности для *неоднородных* флюидов. В качестве модельной задачи использовано вычисление профилей плотности свободных капель и пузырьков в однородном паре и жидкости, соответственно. Кроме того, рассчитаны зависимости поверхностного натяжения для таких капель и пузырьков от кривизны их поверхности. Для расчётов использован интегральный метод функционала пренебрежении корреляциями жёстких сфер как более точный по сравнению с широко используемым градиентным методом.

1 Использование уравнения состояния флюида жёстких сфер в методе функционала плотности

При описании неоднородных флюидных систем широкое распространение получил классический метод функционала плотности в различных вариантах. В этом методе большой термодинамический потенциал системы рассматривается как функционал пространственного распределения плотности $\rho(\mathbf{r})$ (в многокомпонентном случае — плотностей) числа частиц (молекул) флюида (в многокомпонентном случае — чисел частиц каждого компонента).

В интегральном методе функционала плотности в приближении случайно фазы, не учитывающей корреляции твёрдых сфер, в отсутствие внешних полей функционал большого термодинамического потенциала для однокомпонентного флюида может быть записан в виде [6–8]

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = \int_{\{V\}} f_{\text{hs}}(\rho(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{\{V\}} d\mathbf{r} \int_{\{V\}} w_a(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r}' - \mu \int_{\{V\}} \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (1)$$

где $f_{\text{hs}}(\rho(\mathbf{r}))$ есть локальное значение плотности свободной энергии Гельмгольца однородной системы жёстких сфер в точке \mathbf{r} , определяемое локальным значением плотности числа частиц $\rho(\mathbf{r})$ (в отсутствие притяжения), V — объём системы ($\{V\}$ обозначает всю систему как область интегрирования), $w_a(r)$ — потенциал притяжения между частицами флюида, μ — значение химического потенциала частицы во флюиде.

Равновесное распределение $\rho^{(e)}(\mathbf{r})$ плотности частиц флюида определяется как стационарная точка функционала $\delta\Omega[\rho(\mathbf{r})]/\delta\rho(\mathbf{r})|_{\rho=\rho^{(e)}} = 0$ (т. е. решение уравнения Эйлера—Лагранжа для рассматриваемого функционала) при заданных граничных условиях. Для функционала (1) это приводит

к интегральному уравнению

$$\mu_{\text{hs}}(\rho^{(\text{e})}(\mathbf{r})) + \int_{\{V\}} w_{\text{a}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho^{(\text{e})}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \mu = 0, \quad (2)$$

где $\mu_{\text{hs}}(\rho)$ — зависимость химического потенциала однородной системы жёстких сфер от плотности их числа (в отсутствие притяжения).

Полагая в этом уравнении $\rho^{(\text{e})}(\mathbf{r}) \equiv \rho = \text{const}$, можно, в частности, получить выражение для зависимости химического потенциала частицы флюида жёстких сфер от плотности их числа с учетом притяжения:

$$\mu(\rho) = \mu_{\text{hs}}(\rho) + \rho \int_{\{V\}} w_{\text{a}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}'. \quad (3)$$

Из формул (1)–(3) видно, что для вычислений в рамках интегрального метода функционала плотности необходимо задать зависимости $\mu_{\text{hs}}(\rho)$ химического потенциала и $f_{\text{hs}}(\rho)$ плотности свободной энергии Гельмгольца от плотности числа частиц однородной системы жёстких сфер (без учета их притяжения). Эти зависимости могут быть выражены из уравнения состояния $P = P_{\text{hs}}(\rho)$ системы жёстких сфер (т. е. зависимости давления P от плотности числа частиц ρ в однородном флюиде) и, очевидно, зависят от его вида.

Свободная энергия Гельмгольца связана с потенциалом Гиббса G соотношением $F = G - PV$. А значит плотность свободной энергии Гельмгольца $f \equiv F/V = G/V - P$. В однокомпонентном случае $G = \mu N$ [9], а значит $f = \mu\rho - P$, т. е. $f(\rho) = \rho\mu(\rho) - P(\rho)$. В дальнейшем будут использоваться обезразмеренные величины $\eta \equiv \rho v_0$, $\tilde{f} \equiv f v_0 / k_{\text{B}} T$, $\tilde{P} \equiv P v_0 / k_{\text{B}} T$, для которых это соотношение принимает вид

$$\tilde{f} \equiv \frac{f v_0}{k_{\text{B}} T} = \frac{(\mu\rho - P)v_0}{k_{\text{B}} T} = \eta\tilde{\mu} - \tilde{P}, \quad \text{т. е.} \quad \tilde{f}(\eta) = \eta\tilde{\mu}(\eta) - \tilde{P}(\eta). \quad (4)$$

Зависимость $\mu(\rho)$ можно найти, интегрируя соотношение Гиббса—Дюгема

$$dP = -s dT + \rho d\mu, \quad (5)$$

где $s \equiv S/V$ — плотность энтропии, при постоянной температуре и известной из уравнения состояния зависимостью $P(\rho)$.

Переходя к обезразмеренным величинам, перепишем соотношение в виде

$$d\tilde{P} \equiv d\left(\frac{P v_0}{k_{\text{B}} T}\right) = \frac{\rho v_0 d\mu}{k_{\text{B}} T} \equiv \eta d\tilde{\mu}.$$

Зная уравнение состояния, т. е. зависимость $\tilde{P}(\eta)$, можно его проинтегрировать и получить $\tilde{\mu}(\eta)$. Вычисление неопределенного интеграла, однако, даст значение $\tilde{\mu}(\eta)$ с точностью до некоторой функции температуры — постоянной интегрирования:

$$\tilde{\mu}(\eta) = \int \eta^{-1} d\tilde{P} + \tilde{\mu}_0(T).$$

Известное выражение для химического потенциала (в том числе и зависимость от T) есть в пределе идеального газа, соответствующего $\eta \rightarrow 0$. Однако, для идеального газа $\tilde{P}_{\text{id}} = \eta$ и интегрирование соотношения Гиббса—Дюгема $d\tilde{P}_{\text{id}} = \eta d\tilde{\mu}_{\text{id}}$ дает $\tilde{\mu}_{\text{id}} = \ln \eta + \tilde{\mu}_0(T) \xrightarrow{\eta \rightarrow 0} -\infty$. Полное выражение имеет вид

$$\tilde{\mu}_{\text{id}}(\eta, T) = \ln(\varphi \tilde{\Lambda}^3), \quad \text{где} \quad \tilde{\Lambda} \equiv \frac{\Lambda}{v_0^{1/3}} \equiv \frac{\hbar}{v_0^{1/3}} \left(\frac{2\pi}{mk_{\text{B}}T} \right)^{1/2}.$$

Для интегрирования уравнения для химического потенциала неидеального газа (флюида) следует вычесть эту логарифмическую особенность, переходя к

$$\Delta\tilde{\mu} \equiv \tilde{\mu} - \tilde{\mu}_{\text{id}}, \quad \Delta\tilde{P} \equiv \tilde{P} - \tilde{P}_{\text{id}} \equiv \tilde{P} - \frac{\rho k_{\text{B}}T v_0}{k_{\text{B}}T} = \tilde{P} - \eta.$$

Поскольку для идеального газа $d\tilde{\mu}_{\text{id}} = \eta^{-1} d\tilde{P}_{\text{id}}$, получим $d\Delta\tilde{P} = \eta d\Delta\tilde{\mu}$. Интегрируя это уравнение от $\eta = 0$ до текущей плотности η , получим:

$$\Delta\tilde{\mu} = \eta^{-1} \tilde{P}(\eta) - 1 + \int_0^{\eta} \eta'^{-2} (\tilde{P}(\eta') - \eta') d\eta'. \quad (6)$$

Полученное выражение можно интегрировать для конкретных уравнений состояния флюида и переходить затем к полному выражению для химического потенциала:

$$\tilde{\mu}(\eta, T) = \tilde{\mu}_{\text{id}}(\eta, T) + \Delta\tilde{\mu}(\eta) = \ln(\eta \tilde{\Lambda}^3) + \Delta\tilde{\mu}(\eta), \quad (7)$$

а с его использованием в (4) и к выражению для плотности свободной энергии Гельмгольца:

$$\tilde{f}(\eta) = \eta \left[\ln(\eta \tilde{\Lambda}^3) - 1 + \int_0^{\eta} \eta'^{-2} (\tilde{P}(\eta') - \eta') d\eta' \right]. \quad (8)$$

Однако для сравнения уравнений состояния между собой удобнее рассматривать не плотность свободной энергии Гельмгольца $\tilde{f}(\eta)$, а вычесть

из неё вклад плотности свободной энергии идеального газа (по тем же причинам, что и для химического потенциала)

$$\Delta \tilde{f} \equiv (\eta \tilde{\mu} - \tilde{P}) - (\eta \tilde{\mu}_{\text{id}} - \tilde{P}_{\text{id}}) = \eta(\Delta \tilde{\mu} + 1) - \tilde{P} = \eta \int_0^{\eta} \eta'^{-2} (\tilde{P}(\eta') - \eta') d\eta'. \quad (9)$$

Теперь для сравнения уравнений состояния между собой, а также с вириальным разложением можно рассматривать и зависимости $\Delta \tilde{\mu}(\eta)$ и $\Delta \tilde{f}(\eta)$, находя соответствующие выражения с помощью формул (6) и (9). Обе величины, как видим, могут быть получены из уравнения состояния флюида.

2 Уравнения состояния однокомпонентного флюида жёстких сфер

2.1 Уравнение Карнахана—Старлинга

Одним из весьма точных и широко используемых уравнений состояния системы жёстких сфер является уравнение Карнахана—Старлинга [1]:

$$\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{CS}} \equiv \frac{P_{\text{hs}}^{\text{CS}} v_0}{k_{\text{B}} T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \eta. \quad (10)$$

Здесь $\eta = \rho v_0$ — безразмерная плотность, \tilde{P} — безразмерное давление. Это уравнение было получено из предположения, что безразмерные коэффициенты $\tilde{B}_i \equiv B_i/v_0^{i-1}$ вириального разложения

$$\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{CS}} = \eta + \sum_{i=2}^{\infty} \tilde{B}_i \eta^i = \eta \left(1 + \sum_{i=2}^{\infty} \tilde{B}_i \eta^{i-1} \right) \quad (11)$$

являются натуральными числами и описываются простой зависимостью от своего номера

$$\tilde{B}_i = (i - 1)(i + 2).$$

Однако реальные значения вириальных коэффициентов не являются натуральными числами и отклоняются от предложенной зависимости, начиная с точно вычисленного четвёртого коэффициента. В литературе также можно найти различные уточнения уравнения Карнахана—Старлинга [10, 11].

Для получения полного уравнения состояния флюида необходимо также учесть притяжение между частицами флюида на дальних расстояниях. Как правило, используют «среднеполевое» приближение, добавляющее в уравнение состояния слагаемое вида $-\tilde{\alpha} \eta^2$ с некоторым положительным параметром $\tilde{\alpha}$.

Уравнению Карнахана—Старлинга системы жёстких сфер (без учёта притяжения) отвечают следующие выражения для безразмерного отклонения химического потенциала частиц однородного флюида от значения для идеального газа

$$\Delta\tilde{\mu}_{\text{hs}}^{\text{CS}}(\eta) = \sum_{i=2}^{\infty} i(i+2)\eta^i = \frac{8-9\eta+3\eta^2}{(1-\eta)^3}\eta \quad (12)$$

и безразмерного отклонения плотности свободной энергии Гельмгольца от её значения для идеального газа

$$\Delta\tilde{f}_{\text{hs}}^{\text{CS}}(\eta) = \sum_{i=2}^{\infty} (i+2)\eta^i = \frac{\eta^2(4-3\eta)}{(1-\eta)^2}.$$

2.2 Фактор исключения и уравнения Русанова

Несмотря на высокую точность приближения Карнахана—Старлинга, интерес представляет изучение и других приближённых уравнений состояния флюида жёстких сфер. В частности, подход, предложенный Русановым [2] для построения уравнений состояния, основанный на концепции фактора исключения. Этот подход вызывает особый интерес, так как получаемые уравнения состояния можно адаптировать под необходимый диапазон плотностей, и они естественным образом обобщаются на многокомпонентный случай.

В своём подходе Русанов начинает с соотношения Гиббса—Дюгема, интегрируя его по химическому потенциалу при постоянстве температуры. Далее, вводя определение фактора исключения β как отношения исключённого объёма, приходящегося на одну частицу, к её собственному объёму $\beta \equiv v^{\text{ex}}/v_0$, Русанов получает дифференциальное уравнение

$$\frac{d\tilde{P}}{d\eta} = \frac{1}{1-\eta\beta(\eta)}. \quad (13)$$

После интегрирования этого уравнения, получается выражение, называемое *производящим уравнением*:

$$\tilde{P}(\eta) = \int_0^{\eta} \frac{d\eta'}{1-\eta'\beta(\eta')}. \quad (14)$$

Следует отметить, что в уравнении (13) вычитаемое в знаменателе равно $\eta v^{\text{ex}}/v_0 = \eta\beta(\eta)$ при условии отсутствия притяжения между частицами

флюида на большом расстоянии. Использование формального приёма интегрирования уравнения при «отключенном» притяжении частиц с последующим его учетом добавлением «среднеполевого» вклада $-\tilde{\alpha}\eta^2$ в уравнение состояния позволяет избежать неразрешимых трудностей, возникающих при строгом рассмотрении уравнения вида (13). При таком рассмотрении вместо v^{ex} там должен стоять парциальный объем v^0 покоящейся частицы, сложно зависящий от плотности флюида из-за конкуренции сил притяжения и отталкивания [2].

Точный вид зависимости $\ell(\eta)$ неизвестен, но известно, что эта величина убывает с ростом плотности от $\ell_0 = 8$ при $\eta = 0$ до 1 в формальном пределе $\eta = 1$. Подставляя вириальное разложение в (13), можно выразить фактор исключения как функцию безразмерной плотности флюида η через коэффициенты вириального разложения

$$\ell(\eta) = \frac{d\tilde{P}/d\eta - 1}{\eta d\tilde{P}/d\eta} = \frac{\sum_{i \geq 2} i \tilde{B}_i \eta^{i-1}}{1 + \sum_{i \geq 2} i \tilde{B}_i \eta^{i-1}}. \quad (15)$$

Но такой вид зависимости $\ell(\eta)$ неудобен для работы и, в частности, для интегрирования производящего уравнения.

Рассматривая различные приближения зависимости $\ell(\eta)$, Русанов получает в простейших случаях ранее известные уравнения состояния: в приближении не зависящего от объёма фактора исключения $\ell(\eta) \equiv \ell_0 = 8$ — уравнение Планка

$$\tilde{P} = \int_0^\eta \frac{d\eta'}{1 - \ell_0 \eta'} - \tilde{\alpha} \eta^2 = -\frac{1}{8} \ln(1 - 8\eta) - \tilde{\alpha} \eta^2,$$

в приближении линейной зависимости $\ell(\eta) = \ell_0 - k\eta = 8 - k\eta$ при специально подобранном значении $k = (\ell_0/2)^2 = 16$, максимально упрощающем вид уравнения состояния (выделением полного квадрата в знаменателе подынтегральной функции в (14)) — уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\tilde{P} = \int_0^\eta \frac{d\eta'}{1 - 8\eta' + (\ell_0/2)^2 \eta'^2} - \tilde{\alpha} \eta^2 = \frac{\eta}{1 - 4\eta} - \tilde{\alpha} \eta^2.$$

Оба эти уравнения имеют невысокую точность, а выражение для давления расходится уже довольно низкой плотности ($\eta = 1/8 = 0,125$ в уравнении Планка и $\eta = 1/4 = 0,25$ в уравнении Ван-дер-Ваальса), что очевидно противоречит результатам расчётов для системы жёстких сфер, а также реальным наблюдениям.

Переходя затем к дробно-линейной аппроксимации для $\mathcal{f}(\eta)$ и придерживаясь того же принципа максимальной простоты получающегося уравнения, Русанов получает следующее (2-е) приближение, имеющее более высокую точность и больший диапазон возможных значений плотности.

Переходя в следующих порядках приближения к полиномам более высокой степени

$$\mathcal{f}(\eta) = \frac{\mathcal{f}_0 - k_1\eta + k_2\eta^2 + \dots}{1 + k_n\eta}, \quad (16)$$

в которых свободные параметры k_i выбираются так, чтобы результат интегрирования производящего уравнения был максимально простым и зависел от единственного параметра k (приведением знаменателя правой части производящего уравнения к целой степени разности). В результате, интегрируя производящее уравнение с учётом (16), Русанов получает различные уравнения состояния системы жёстких сфер, которые можно записать в общем виде (без учета притяжения частиц на большом расстоянии):

$$\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{R}n} = \frac{\eta}{(1 - k\eta)^{n-1}} \left\{ 1 + \frac{8 - 2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2\eta} [(1 - k\eta)^{n-1} - 1 + (n-1)k\eta] \right\}, \quad (17)$$

где n — номер приближения ($n > 2$). Оптимальное значение подгоночного параметра k выбирается для каждого n сопоставлением с данными молекулярного моделирования или иных расчётов (например, вириальных коэффициентов).

Также в своей схеме Русанов замечает, что при $n = 6$ и оптимальных значений $k = 0,805259$ (для данных расчётов [3]) и $k = 0,805372$ (для данных расчётов [4]) коэффициенты при степенях η старше первой в числителе рациональной функции в (17) оказались столь малыми, что можно заменить это приближённое уравнение на более компактное, хотя и не соответствующее в точности виду (17)

$$\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{R}6'} = \frac{\eta}{(1 - k\eta)^5}. \quad (18)$$

При этом точность такого приближения 6' при оптимальном значении k для данных расчётов [3] оказалась даже выше, чем приближения 6.

Такому усечённому уравнению 6' соответствует безразмерное отклонение химического потенциала от значения для идеального газа вида

$$\Delta \tilde{\mu}_{\text{hs}}^{\text{R}6'} = \frac{1}{(1 - k\eta)^5} - 1 - \ln(1 - k\eta) + \frac{(48 - (108 - (88 - 25k\eta)k\eta)k\eta)k\eta}{12(1 - k\eta)^4}, \quad (19)$$

а безразмерное отклонение плотности свободной энергии от её значения для идеального газа $\Delta \tilde{f}_{\text{hs}}^{\text{R}6'}$ может быть вычислено по формуле (9).

3 Сравнение уравнений состояния и аппроксимации давления, химического потенциала и плотности свободной энергии для однокомпонентного флюида жёстких сфер в однородной системе

Для нахождения оптимальных значений подгоночного параметра k в уравнениях состояния (17) Русанов минимизировал квадрат смешанной корреляции R^2 для дискретных наборов данных расчетов [3, 4]. В настоящей работе для сопоставления было использовано вириальное разложение с 18-ю первыми коэффициентами [5], полученными аппроксимацией Паде $[3/3]_B$ на основе ранее вычисленных другими авторами значений вириальных коэффициентов (вплоть до 12-го включительно). Такой выбор (аппроксимированных значений коэффициентов, в т. ч. экстраполированных на более высокие порядки, вместо рассчитанных, хотя и лишь для более низких порядков) обусловлен соображением, что при рассмотрении уравнений состояния для высоких плотностей более критическим оказывается отсутствие высоких степеней в усеченном до N членов вириальном разложении, чем не очень точные значения вириальных коэффициентов.

Рассматриваться будут уравнения Русанова 5-го, 6-го и 7-го порядков, а также уравнение $6'$, полученное из схемы Русанова путём отбрасывания старших степеней плотности ввиду очень малого численного коэффициента перед ними, а также уравнение Карнахана—Старлинга. Было обнаружено, что другие аппроксимации (порядки) уравнений Русанова давали заметно меньшую точность при сопоставлении с данными вириального разложения с 18-ю коэффициентами.

При сопоставлении исследуемых приближений с вириальным разложением будем вычислять локальное относительное отклонение

$$\delta(a, b) \equiv \frac{a - b}{b} = \frac{a}{b} - 1 \quad (20)$$

для величин $\tilde{P}(\eta)$, $\Delta\tilde{\mu}(\eta)$ и $\Delta\tilde{f}(\eta)$, соответствующих выбранным приближениям. Для нахождения оптимального значения параметра k в уравнениях Русанова будем минимизировать *интегральную невязку* исследуемого уравнения состояния $\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{R}n}$ и вириального разложения $\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{v}N}$ с N первыми коэффициентами:

$$\|\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{R}n}(k) - \tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{v}N}\|^2 \equiv \int_0^{\eta_{\text{max}}} \delta^2(\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{R}n}(\eta, k), \tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{v}N}(\eta)) d\eta. \quad (21)$$

Такой способ позволяет оптимизировать уравнения Русанова под определённый диапазон плотностей.

После минимизации интегральной невязки для всего интервала плотностей ($0 \leq \eta < \eta_{\max} = 0,74$) для каждого рассматриваемого уравнения и вириального разложения с восемнадцатью коэффициентами $\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{v18}}$ оказалось, что минимальной является невязка $\|\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{R6}}(k) - \tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{v18}}\|^2$, а остальные заметно больше (см. таблицу 1).

Таблица 1. Интегральные невязки $\|\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{X}} - \tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{v18}}\|^2$ с вириальным разложением с 18-ю коэффициентами для различных аппроксимаций при оптимальном для выбранного интервала плотностей η и значении подгоночного параметра k (для уравнений Русанова).

Уравнение состояния	$0 \leq \eta < \eta_{\max} = 0,74$		$0 \leq \eta < 0,50$	
	k	$\ \tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{X}} - \tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{v18}}\ ^2$	k	$\ \tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{X}} - \tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{v18}}\ ^2$
Карнахан—Старлинг	—	$3,1 \times 10^{-4}$	—	$1,6 \times 10^{-6}$
Русанов 5	0,908248	$2,1 \times 10^{-4}$	0,923623	$3,3 \times 10^{-5}$
Русанов 6	0,809343	$4,8 \times 10^{-5}$	0,806589	$6,9 \times 10^{-6}$
Русанов 6'	0,806147	$7,6 \times 10^{-5}$	0,803583	$2,9 \times 10^{-6}$
Русанов 7	0,729268	$3,4 \times 10^{-4}$	0,716367	$1,1 \times 10^{-6}$
Русанов 8	0,663555	$7,3 \times 10^{-4}$	0,644671	$3,1 \times 10^{-6}$

Поведение различных приближений давления $\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{X}}$ и относительного отклонения его от вириального разложения $\tilde{P}_{\text{hs}}^{\text{v18}}$ представлено на рис. 1а. Видно, что все рассматриваемые уравнения состояния и вириальное разложение дают близкие значения, а заметное отличие есть лишь в области больших плотностей. В нижней части рисунка показаны относительные отклонения уравнений состояния от вириального разложения с 18-ю коэффициентами. Из рисунка ясно, что уравнение Карнахана—Старлинга является самым точным в области низких и средних плотностей (отклонение от вириального разложения в этой области не превышает 1%). А уравнения Русанова лучше в области высоких плотностей: уравнения 6 и 6' являются наиболее точными, их отклонение не превышает 4%, в то время как уравнение Карнахана—Старлинга в этой области имеет относительное отклонение до 10%, но уравнение 7 не даёт особых преимуществ.

Аналогичная картина наблюдается и для относительных отклонений химического потенциала $\delta(\Delta\tilde{\mu}_{\text{hs}}^{\text{X}}(\eta), \Delta\tilde{\mu}_{\text{hs}}^{\text{v18}}(\eta))$. На рис. 1б видно, что отличия между $\Delta\tilde{\mu}_{\text{hs}}^{\text{X}}(\eta)$, соответствующим разным уравнениям состояния, проявляются только в области $\eta > 0,6$. Уравнение Карнахана—Старлинга является наилучшим для области низких и средних плотностей, но уравнения Руса-

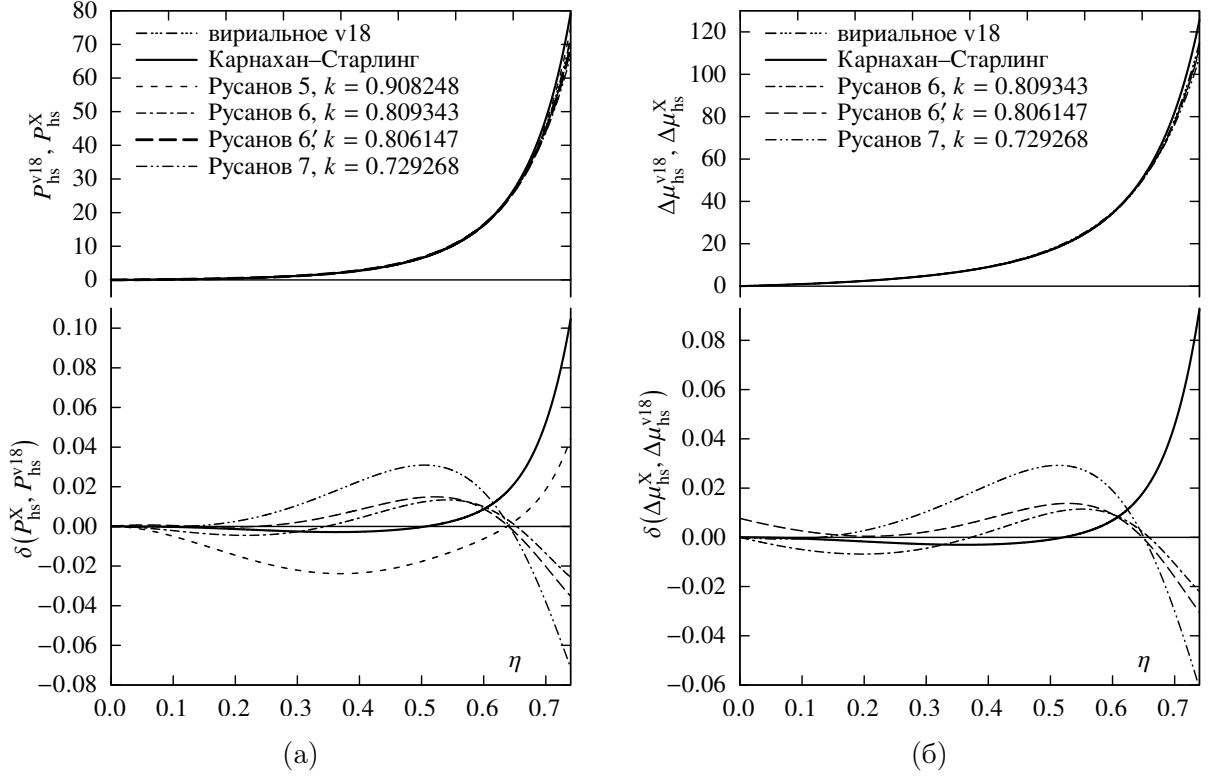


Рис. 1. (а) Зависимости безразмерного давления однородной системы жёстких сфер для различных рассматриваемых уравнений состояния \tilde{P}_{hs}^X и вириального разложения с 18-ю коэффициентами \tilde{P}_{hs}^{v18} [вверху] и относительных отклонений $\delta(\tilde{P}_{hs}^X(\eta), \tilde{P}_{hs}^{v18}(\eta))$ для рассмотренных уравнений состояния [внизу] от безразмерной плотности частиц η . (б) Зависимости безразмерной разности $\Delta\tilde{\mu}_{hs}^X$ химического потенциала однородной системы жёстких сфер для различных рассматриваемых уравнений состояния и вириального разложения с 18-ю коэффициентами $\Delta\tilde{\mu}_{hs}^{v18}$ [вверху] и относительных отклонений $\delta(\Delta\tilde{\mu}_{hs}^X(\eta), \Delta\tilde{\mu}_{hs}^{v18}(\eta))$ для рассмотренных уравнений состояния [внизу] от их безразмерной плотности частиц η .

нова 6 и 6' дают меньшее отклонение от вириального разложения в области $\eta > 0,6$. А уравнение 7-го порядка уступает остальным практически на всём диапазоне плотностей.

Графики для зависимости разности плотности свободной энергии Гельмгольца $\Delta\tilde{f}_{hs}^X$ от безразмерной плотности числа частиц η столь близки, что с трудом различимы (а потому не приведены). Это можно увидеть и из графиков относительных отклонений $\delta(\Delta\tilde{f}_{hs}^X(\eta), \Delta\tilde{f}_{hs}^{v18}(\eta))$ (рис. 2а), которые даже при максимальной плотности в несколько раз меньше относительных отклонений давления и разности химического потенциала.

Для неоднородных флюидов жёстких сфер значения локальной плотности η редко превышают 0,5 (что будет также видно в дальнейшем по результатам расчётов). В этом контексте можно поставить вопрос об оптимизации уравнений Русанова под интервал $0 \leq \eta < 0,5$ подбором значений

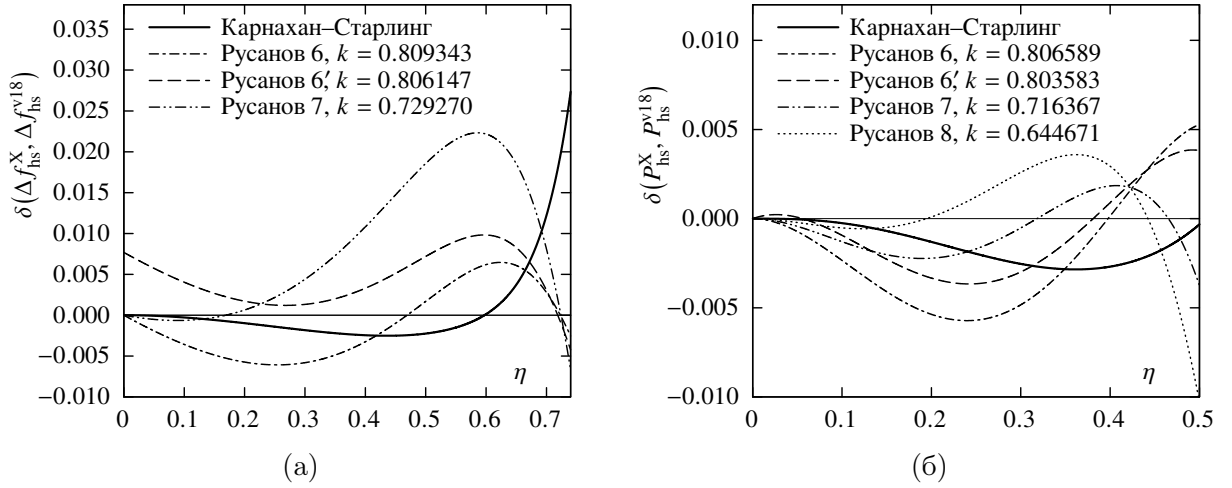


Рис. 2. **(а)** Зависимости от безразмерной плотности числа частиц η для относительных отклонений безразмерной разности $\delta(\Delta \tilde{f}_{hs}^X(\eta), \Delta \tilde{f}_{hs}^{v18}(\eta))$ плотности свободной энергии однородной системы жёстких сфер для различных рассматриваемых уравнений состояния от значения для вириального разложения с 18-ю коэффициентами. **(б)** Зависимости от безразмерной плотности числа частиц η для относительных отклонений давления $\delta(\tilde{P}_{hs}^X(\eta), \tilde{P}_{hs}^{v18}(\eta))$ для различных рассматриваемых уравнений состояния от его значения для вириального разложения с 18-ю коэффициентами. Значения подгоночного параметра k в уравнениях Русанова оптимизированы минимизацией интегральной невязки $\|\tilde{P}_{hs}^{Rn}(k) - \tilde{P}_{hs}^{v18}\|^2$ под уменьшенный интервал плотностей $0 \leq \eta < 0,5$ (см. выражение (22)).

подгоночного параметра k , минимизирующего интегральную невязку

$$\|\tilde{P}_{hs}^{Rn}(k) - \tilde{P}_{hs}^{v18}\|^2 \equiv \int_0^{0,5} \delta^2(\tilde{P}_{hs}^{Rn}(\eta, k), \tilde{P}_{hs}^{v18}(\eta)) d\eta \quad (22)$$

на этом интервале. Оптимальные для этого интервала значения подгоночного параметра k для уравнений Русанова различных порядков под вириальное разложение с 18-ю коэффициентами также приведены в таблице 1.

На рис. 2б приведены зависимости относительного отклонения давлений $\delta(\tilde{P}_{hs}^X(\eta), \tilde{P}_{hs}^{v18}(\eta))$ для нескольких уравнений Русанова (с близкими к минимальному значениями интегральной невязки (22)), а также уравнения Карнахана—Старлинга для интервала плотностей $0 \leq \eta < 0,5$. Видим, что в этом случае наилучшее согласие обеспечивает уравнение 7-го порядка, которое даёт приблизительно такие же погрешности, как и уравнение Карнахана—Старлинга. Меньшее значение интегральной невязки (22) здесь получается за счёт более равномерного распределения отклонения по интервалу $0 \leq \eta < 0,5$.

4 Профили плотности капель и пузырьков при разных уравнениях состояния флюида жёстких сфер в рамках интегрального метода функционала плотности

Сравнение зависимостей давления, разностей химического потенциала и плотности свободной энергии Гельмгольца системы жёстких сфер от плотности числа её частиц, проведённое выше, относится к однородным системам. Использование же этих функций в методе функционала плотности для неоднородных систем может дать дополнительную информацию о точности уравнений состояния применительно к таким задачам. Представляет интерес, таким образом, решение модельной задачи вычисления распределения плотности в неоднородной системе при использовании различных уравнений состояния системы жёстких сфер и сопоставление полученных результатов. В качестве модельной задачи рассмотрим вычисление профилей плотности свободных капель и пузырьков в однородном паре и жидкости, соответственно, в рамках интегрального метода функционала плотности без учета корреляций жёстких сфер.

Для нахождения равновесного профиля плотности $\rho^{(e)}(\mathbf{r})$ необходимо решить интегральное уравнение (2). В качестве потенциала притяжения частиц флюида был использован потенциал Леннарда-Джонса в форме Вика—Чендлера—Андерсена [12]:

$$w_a(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r < r_{\min}, \\ 4\varepsilon \left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right], & r > r_{\min}. \end{cases}$$

Уравнение (2) решалось итерациями для уравнения состояния Карнахана—Старлинга, усечённого 6-го уравнения Русанова с коэффициентом $k = 0,806147$ (т. е. оптимизированным под полный интервал плотностей $0 \leq \eta < \eta_{\max} = 0,74$) и вириального разложения с 18-ю коэффициентами. Функция $\mu_{hs}(\rho)$ для уравнения Русанова вычислялась с помощью формулы (6), для уравнения Карнахана—Старлинга — находилась из выражения (12).

Для начального приближения был выбран профиль плотности в форме ступеньки. Такое приближение через множество итераций становится профилем плотности, который соответствует однородной жидкости или пару. Но по ходу итерационного решения начальное приближение сначала будет приближаться к виду профиля плотности капли или пузырька, а потом к константе, что будет соответствовать случаю однородного газа или жидкости. Эти «стадии» разделяются точкой перегиба в зависимости большого

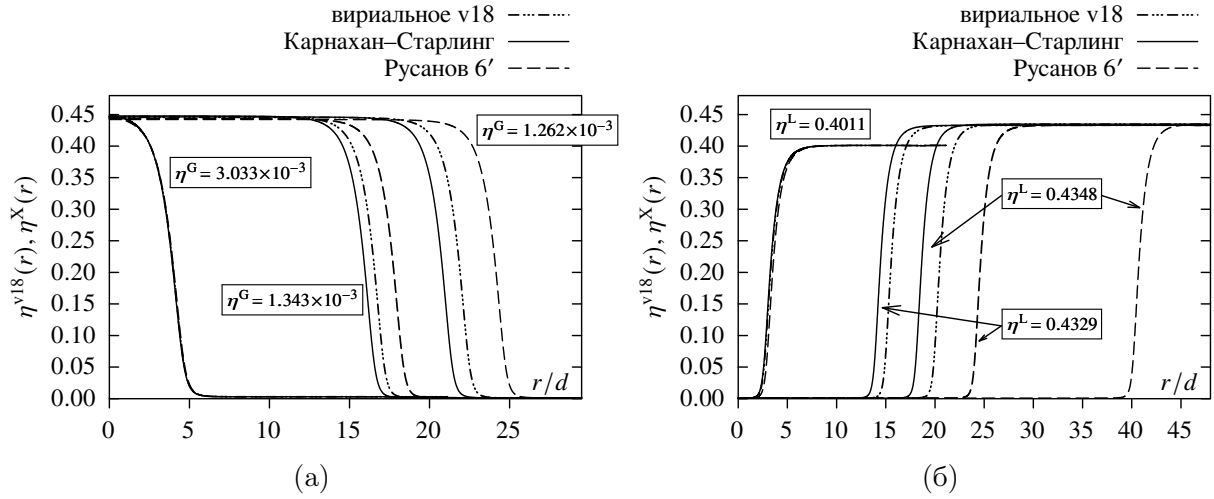


Рис. 3. Сравнение решений уравнения (2) при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального разложения с 18-ю коэффициентами, уравнения Карнахана—Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (18) с $k = 0,806147$: (а) для капелек при заданном значении плотности η^G окружающей пара, (б) для пузырьков при заданном значении плотности η^L окружающей жидкости.

термодинамического потенциала от номера итерации j (такую точку обозначим j_*). Зависимость j_* от радиуса начального приближения R_0 будет иметь максимум в точке $R_0 = R_{0,\max}$. Полученный из начального приближения с $R_0 = R_{0,\max}$ профиль плотности и будет решением уравнения (2).

Решения уравнения (2) для разных уравнений состояния представлены на рис. 3 и 4. Для параметров потенциала Леннарда-Джонса были выбраны значения $\varepsilon/(k_B T) = 4/3$ и $\sigma/d = 1$. При заданной температуре состояние системы задаётся одной из трёх величин — μ , η^G или η^L , а остальные две определяются при помощи уравнения состояния.

На рис. 3 приведены профили плотности капелек и пузырьков при фиксированных плотностях окружающей объёмной фазы (η^G для капелек и η^L для пузырьков) для разных уравнений состояния. Заметно, что поведение зародышей новой фазы при подчинении разным уравнениям состояния отличается. Это связано и с тем, что при одинаковой плотности окружающей среды и разных уравнениях состояния значение химического потенциала, который является входным параметром уравнения (2), получается разным. Различие наиболее заметно в пузырьках, где при одинаковых η^L размеры пузырьков отличаются практически вдвое. Это различие объясняется тем, что уравнения состояния сильнее отличаются в области больших плотностей, а окружающая фаза (жидкая в случае пузырьков) играет большую роль, чем зарождающаяся.

На рис. 4 представлены профили плотности, рассчитанные для разных уравнений состояния, но при одинаковых сдвигах химического потенциала

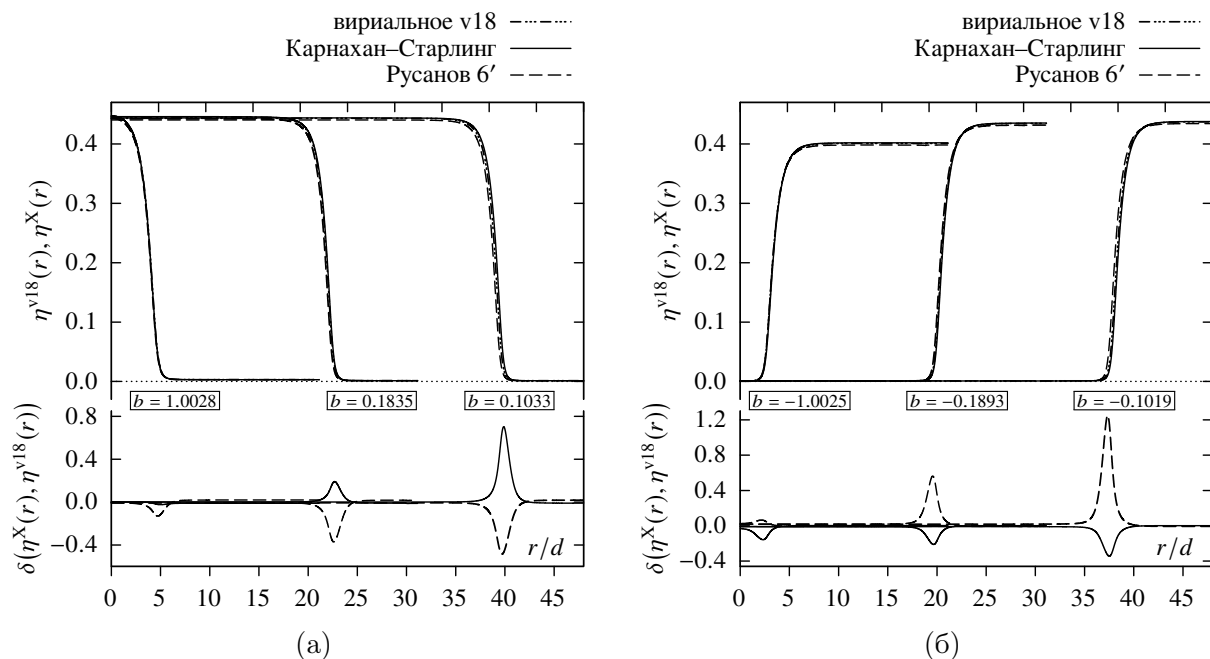


Рис. 4. Сравнение решений уравнения (2) при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального разложения с 18-ю коэффициентами, уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (18) с $k = 0,806147$ при заданном значении $b \equiv (\mu - \mu_\infty)/(k_B T)$ для капель (а) и пузырьков (б).

$b \equiv (\mu - \mu_\infty)/(k_B T)$. При таком выборе независимого параметра значительных отличий в профилях плотности не наблюдается. На графике относительного отклонения видно, что пики этих отклонений находятся в области поверхностного слоя и обуславливаются сдвигом профиля как целого для разных уравнений состояния.

5 Поверхностное натяжение капли и пузырька при разных уравнениях состояния флюида жёстких сфер как функция кривизны эквимолекулярной поверхности

В рамках рассмотренной модельной задачи можно также вычислить поверхностные натяжения капель и пузырьков как функции кривизны их поверхности при различном выборе уравнения состояния системы жёстких сфер. Это ещё один способ сравнить результаты расчётов в рамках метода функционала плотности с разными уравнениями состояния.

Зная равновесный профиль плотности $\rho^{(e)}(\mathbf{r})$ из решения уравнения (2) с заданным значением μ , можно рассчитать радиус капли или пузырька, задав выбор разделяющей поверхности. В однокомпонентном случае часто используют эквимолекулярную разделяющую поверхность, радиус R_{em}

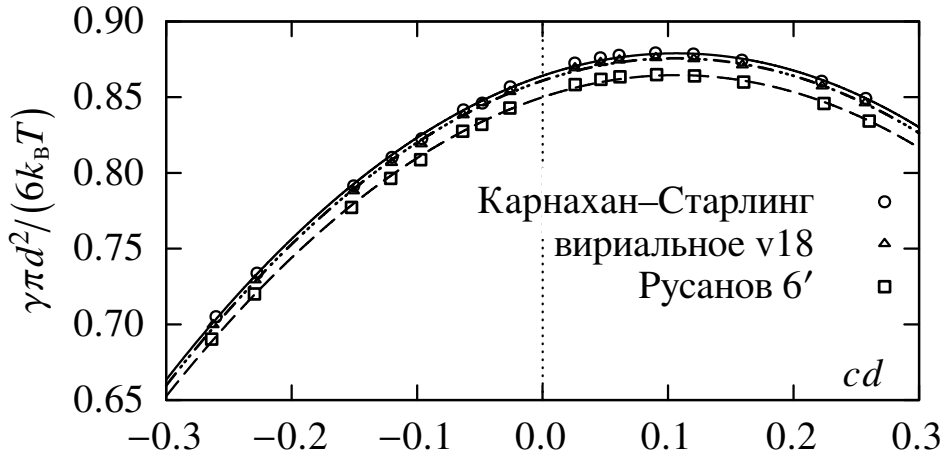


Рис. 5. Зависимости безразмерного поверхностного натяжения от безразмерной кривизны $cd = \pm d/R_{\text{em}}$ при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального с 18-ю коэффициентами, уравнения Карнахана–Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (18) с $k = 0,806147$. Линиями показаны аппроксимации вида (26) с оптимальными значениями параметров, приведенными в таблице 2.

которой для гомогенно образовавшейся капли или пузырька может быть найден с помощью формулы

$$R_{\text{em}}^3 = \frac{3}{\rho^{\text{L,G}} - \rho^{\text{G,L}}} \int_0^{\infty} dr r^2 (\rho^{(\text{e})}(r) - \rho^{\text{G,L}}). \quad (23)$$

Здесь ρ^{L} и ρ^{G} — объёмные плотности жидкой и паровой фаз при заданных химических потенциалах. В формуле (23) первый верхний индекс относится к случаю капли, а второй — к случаю пузырька.

Профили плотности, рассчитанные в предыдущем разделе, дают возможность найти поверхностное натяжение зародыша новой фазы в зависимости от его эквимолекулярного радиуса R_{em} . Поверхностное натяжение γ рассчитывается по формуле

$$\gamma = \frac{\Omega[\rho^{(\text{e})}(\mathbf{r})] - \Omega[\rho^{\text{G,L}}]}{4\pi R_{\text{em}}^2} + \frac{P^{\text{L,G}} - P^{\text{G,L}}}{3} R_{\text{em}}, \quad (24)$$

где

$$P^{\text{L,G}} = -f_{\text{hs}}(\rho^{\text{L,G}}) - \frac{1}{2}(\rho^{\text{L,G}})^2 \int_{\{V\}} d\mathbf{r} w_{\text{a}}(|\mathbf{r}'|) + \mu\rho^{\text{L,G}}. \quad (25)$$

Через $\Omega[\rho^{\text{G,L}}]$ обозначен большой термодинамический потенциал однородного флюида (газа или жидкости) без зародыша новой фазы, а через $\Omega[\rho^{(\text{e})}(\mathbf{r})]$ — того же флюида с равновесным зародышем новой фазы (каплей или пузырьком, соответственно).

Результаты расчётов зависимостей γ от кривизны поверхностного слоя $c \equiv \pm 1/R_{\text{em}}$ (для капель $c = 1/R_{\text{em}}$, для пузырьков $c = -1/R_{\text{em}}$) показаны

на рисунке 5. Из них видим, что зависимости $\gamma(c)$ имеют одинаковую форму, но сдвинуты друг относительно друга практически на константу. Этот сдвиг обусловлен различием в зависящей от уравнения состоянии величине γ_∞ — поверхностном натяжении при плоской границе раздела жидкой и газовой фаз. Значение γ_∞ можно получить как параметр аппроксимирующей по кривизне c функции вида [13]

$$\gamma = \gamma_\infty \left(1 - 2\delta_\infty c + \kappa c^2 \right), \quad (26)$$

где δ_∞ — длина Толмена, κ — эффективная константа жёсткости поверхностного слоя. Видим, что точки на рис. 5, соответствующие каплям и пузырькам, хорошо описываются общей квадратичной функцией (26). Значения параметров аппроксимации приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения параметров аппроксимации (26) зависимости поверхностного натяжения пузырьков и капель от их кривизны при выборе уравнения состояния жестких сфер в виде вириального разложения с 18-ю коэффициентами, уравнения Карнахана—Старлинга и усеченного уравнения Русанова 6-го порядка (18) с $k = 0,806147$. Числовые значения приведены с точностью до первого различающегося (хотя бы для двух уравнений состояния) знака.

Параметр	v18	CS	R6'
$\frac{\pi d^2 \gamma_\infty}{6k_B T}$	0,861	0,864	0,850
δ_∞/d	-0,16142	-0,16092	-0,16093
κ/d^2	-1,5228	-1,5092	-1,5093

Отсюда убеждаемся, что отличие кривых в основном обусловлено отличием в величине γ_∞ , т. е. относительные отклонения кривых $\gamma^{\text{CS}}(c)$ и $\gamma^{\text{R6}'}(c)$ от кривой $\gamma^{\text{v18}}(c)$ совпадают в пределах погрешности расчёта с соответствующими относительными отклонениями величин $\gamma_\infty^{\text{CS}}$, $\gamma_\infty^{\text{R6}'}$ от величины $\gamma_\infty^{\text{v18}}$. Как и при сравнении профилей плотности (рис. 4а, 4б), эти разности имеют разный знак для уравнения Карнахана—Старлинга и уравнения Русанова.

Заключение

В работе были исследованы различные уравнения состояния флюида жёстких сфер применительно к использованию в методе функционала плотности. Были получены выражения для вычисления химического потенциала и плотности свободной энергии для произвольного уравнения состояния

и вириального разложения. Был исследован подход Русанова к построению уравнений состояния, а также рассмотрен и применен метод вычисления подгоночного параметра этих уравнений при сопоставлении с вириальным разложением с помощью минимизации интегральной невязки.

Также было проведено подробное сравнение уравнений состояния и соответствующих им химических потенциалов и плотностей свободной энергии на полном диапазоне плотностей (от нуля до плотности регулярной плотной упаковки жёстких сфер).

Полученные функции были использованы в интегральном методе функционала плотности для решения задачи вычисления профилей плотности свободных капель в однородном паре и свободных пузырьков в однородной жидкости без учёта корреляций жёстких сфер для усечённого уравнения Русанова 6-го порядка, уравнения Карнахана—Старлинга и вириального разложения с 18-ю коэффициентами. По результатам расчётов было также найдено поверхностное натяжение пузырьков и капель в зависимости от их эквимолекулярного радиуса. Результаты расчётов для усечённого уравнения Русанова 6-го порядка были сопоставлены с результатами для уравнения Карнахана—Старлинга и вириального разложения с 18-ю коэффициентами. Результаты расчетов в рамках метода функционала плотности демонстрируют лучшее согласие с расчётами с вириальным разложением с 18-ю коэффициентами для уравнения Карнахана—Старлинга по сравнению с усечённым уравнением Русанова 6-го порядка.

Возможно, лучшего согласования уравнений Русанова с вириальным разложением можно достичь оптимизацией по подгоночному параметру k под уменьшенный диапазон плотностей (см. рис. 2б), так как флюидам обычно соответствуют плотности $0 \leq \eta < 0,5$. Именно в этом диапазоне относительное отклонение уравнения Карнахана—Старлинга от вириального разложения имеет минимальные значения.

Результаты были опубликованы [14] в Журнале общей химии в апреле 2022 г. В дальнейшем планируется завершить аналогичное исследование для бинарных систем жёстких сфер, используя уравнения Русанова, естественным образом обобщаемые на многокомпонентный случай [2, 15]. Планировалось получить эти результаты к защите настоящей работы, но исследование бинарных систем не завершено, и результатов, готовых к защите, пока получено не было.

Автор выражает безграничную благодарность Л. А. Гостевой за проведение расчётов, использованных в разделах 4 и 5. Также автор выражает благодарность профессору А. К. Щёкину за постановку задачи, мотивирующие и обучающие консультации при работе над её решением.

Список литературы

1. Carnahan N. F., Starling K. E. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres // *J. Chem. Phys.* — 1969. — Vol. 51, no. 2. — P. 635–636. — <https://doi.org/10.1063/1.1672048>.
2. Русанов А. И. Новый подход к уравнению состояния флюидных систем, основанный на концепции фактора исключения // *Успехи химии.* — 2005. — Т. 74, № 2. — С. 126–385. — <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n02ABEH000970>.
3. Alder B. J., Wainwright T. E. Studies in Molecular Dynamics. II. Behavior of a Small Number of Elastic Spheres // *J. Chem. Phys.* — 1960. — Vol. 33, no. 5. — P. 1439–1451. — <http://dx.doi.org/10.1063/1.1731425>.
4. Erpenbeck J. J., Wood W. W. Molecular dynamics calculations of the hard-sphere equation of state // *J. Stat. Phys.* — 1984. — Vol. 35, no. 3–4. — P. 321–340. — <https://doi.org/10.1007/BF01014387>.
5. Hu J., Yu Y.-X. High-order virial coefficients and equation of state for hard sphere and hard disk systems // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2009. — Vol. 11, no. 41. — P. 9382–9390. — <https://doi.org/10.1039/b911901a>.
6. Evans R. Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids // *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids* / ed. by Henderson D. — New York : Marcel Dekker, 1992. — P. 85–175.
7. Tarazona P., Cuesta J. A., Martínez-Ratón Y. Density Functional Theories of Hard Particle Systems // *Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems* / ed. by Mulero Ángel. — Berlin, Heidelberg : Springer, 2008. — P. 247–341. — Access mode: https://doi.org/10.1007/978-3-540-78767-9_7.
8. Lutsko J. F. Recent Developments in Classical Density Functional Theory // *Advances in Chemical Physics* / ed. by Rice S. A. — John Wiley & Sons, 2010. — P. 1–92. — <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470564318.ch1>.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Т. 1. — 5-е изд. — М. : Физматлит, 2002. — Т. V из Теоретическая физика.
10. Николаев П. Н. Новый способ получения уравнения Карнахана—Старлинга и его обобщение // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.* —

2017. — № 1. — С. 23–28. — <http://vmu.phys.msu.ru/abstract/2017/1/en-17-72-1-023/>.
11. Hongqin Liu. Carnahan–Starling type equations of state for stable hard disk and hard sphere fluids // *Mol. Phys.* — 2021. — Vol. 119, no. 9. — P. e1886364. — <https://doi.org/10.1080/00268976.2021.1886364>.
 12. Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids // *J. Chem. Phys.* — 1971. — Vol. 54, no. 12. — P. 5237–5247. — <https://doi.org/10.1063/1.1674820>.
 13. Shchekin A. K., Gosteva L. A., Lebedeva T. S. Thermodynamic properties of stable and unstable vapor shells around lyophobic nanoparticles // *Physica A.* — 2020. — Vol. 560. — P. 125105. — <https://doi.org/10.1016/j.physa.2020.125105>.
 14. О выборе уравнения состояния системы жестких сфер в расчетах профилей плотности и поверхностного натяжения капелек и пузырьков / Щёкин А. К., Татьянаенко Д. В., Гостева Л. А. и Апицин К. Д. // *Журнал общей химии.* — 2022. — Т. 92, № 4. — С. 598–610. — <https://www.elibrary.ru/pyuixb>.
 15. Rusanov A. I. Generalized equation of state and exclusion factor for multicomponent systems // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 119, no. 19. — P. 10268. — <https://doi.org/10.1063/1.1618732>.