

УДК 541.8

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ И ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В НИХ

© 2007 г. Н. П. Маломуж, Е. Л. Слинчак

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

E-mail: mnp@normaplus.com

Поступила в редакцию 02.08.2006 г.

Обсуждены структуры, уравнения состояния и характера флуктуаций в разбавленных водно-глицериновых растворах. Установлено, что две–три молекулы глицерина и около десяти молекул воды образуют достаточно устойчивый молекулярный комплекс, называемый нами элементарным кластером (псевдочастицей). Отмечено, что в некоторой области состояний система может рассматриваться как раствор псевдочастиц (кластеров); его свойства моделируются уравнением Ван-дер-Ваальса. Проанализирован характер взаимодействия между кластерами. Следан вывод, что аномальный рост флуктуаций концентрации и молекулярного рассеяния света обусловлен с приближением к “псевдоспинодали” раствора. Показано, что экспериментальные данные и теоретические оценки находятся в весьма удовлетворительном согласии друг с другом.

Известно [1–5], что в водных растворах спиртов (этанол, метанол, изопропанол, пропанол, третичный бутанол и др.) при мольных концентрациях $x \sim 0.05$ наблюдается узкий пик интегральной интенсивности светорассеяния (аномальный пик). Его параметры существенно отличаются от таковых для более привычного максимума светорассеяния, наблюдаемого при $x \sim 0.5$ [1] и описываемого квазитермодинамической теорией флуктуаций [6]. Так, полуширина аномального пика, рассматриваемая как функция концентрации, примерно на порядок меньше, чем у “нормального” пика, а максимальное значение интенсивности, наоборот, – примерно на порядок больше.

Наиболее характерной особенностью аномального пика является возрастание интенсивности светорассеяния и уменьшение концентрационной полуширины пика с понижением температуры. Кроме того, в [7, 8] показано, что с ростом концентрации наблюдается понижение температурного пика интенсивности светорассеяния и снижение температуры кристаллизации раствора.

Поскольку в указанной области концентраций раствор близок к идеальному [9], появление аномального пика нельзя объяснить в рамках простейших молекулярных представлений о структуре и свойствах растворов. В [7] представлены аргументы, в согласии с которыми дополнительный максимум в области малых концентраций является следствием кластеризации раствора, инициированной образованием сильных водородных связей между молекулами спирта и воды. Так в растворе вода–глицерин, энергия водородных связей между молекулами воды (~ 0.14 эВ [10]) и глице-

рина ($(0.22–0.29)$ эВ [11]) оказываются меньше, чем энергия связи между молекулами глицерина и воды (>0.32 эВ [10]), что является необходимым условием образования кластеров в системе.

Согласно [7], кластер представляет собой комплекс из двух–трех молекул глицерина и примерно десяти молекул воды. Размер (радиус) r_0 такого кластера составляет $\sim(5–7)$ Å. В определенной области температур и концентраций его можно рассматривать как псевдочастицу. В частности, образование элементарных кластеров в растворе будет возможным до тех пор, пока их объемная доля не будет превышать значения перколяционного порога для сферических частиц: $\phi_p \approx 0.2$ [12]. При $x > x_p$, где $x_p = \phi_p / v_{cl} n_w$ и v_{cl} – объем элементарного кластера, n_w – плотность молекул воды, элементарные кластеры начинают сильно взаимодействовать между собой и характер кластеризации в растворе изменяется.

При $x < x_p$ состояние кластеризованного раствора можно описать с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса. В [7] показано, что последнее приводит к фазовой диаграмме, включающей кривые расслоения и абсолютной неустойчивости такого раствора (бинодали и спинодали), а также критическую точку. Если критическая концентрация $x_c \sim x_p$, то фазовое расслоение в системе оказывается невозможным, так как на правой ветви бинодали ($x > x_p$) элементарные кластеры разрушаются. Однако, при приближении к левой ветви спинодали флуктуации плотности элементарных кластеров должны существенно возрастать. Именно этот механизм и предполагается нами ответственным за аномальное возрастание интенсивности молеку-

лярного рассеяния света в разбавленных водно-спиртовых растворах.

Цель работы – исследование природы аномальных флуктуаций в разбавленном растворе вода–глицерин. Это включает:

1) описание взаимодействия между элементарными кластерами;

2) построение соответствующего уравнения Ван-дер-Ваальса и определение положений критической точки и той части спинодали, на которой элементарные кластеры остаются устойчивыми структурными единицами;

3) анализ флуктуаций концентрации при приближении к спинодали раствора и аномального возрастания интенсивности молекулярного рассеяния света в нем.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Взаимосвязь интенсивности молекулярного рассеяния света с флуктуациями концентрации с параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса

В [7] показано, что аномальный пик интенсивности молекулярного рассеяния света в разбавленном водно-спиртовом растворе описывается соотношением:

$$I_a \approx T/A, \quad (1)$$

где коэффициент A равен

$$A = \frac{\partial p_{\text{osm}}(v)}{\partial v},$$

где p_{osm} – осмотическое давление, создаваемое элементарными кластерами, а v – объем, приходящийся на один кластер.

Будем моделировать p_{osm} уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$p_{\text{osm}}(v) = \frac{k_B T}{v - v_0} - \frac{a}{v^2}, \quad (2)$$

где v_0 связан с собственным объемом v_{cl} элементарного кластера стандартным соотношением $v_0 = 4v_{\text{cl}} = b$ [13].

Поскольку $v = 1/n_{\text{cl}}$, где n_{cl} – плотность кластеров, а $n_{\text{cl}} \approx xn_w/z_g$, где z_g – число молекул глицерина в элементарном кластере, формулу (2) можно переписать в виде:

$$p_{\text{osm}}(x) = \frac{k_B T n_w x}{z_g - 4v_{\text{cl}} n_w x} - a \left(\frac{x n_w}{z_g} \right)^2. \quad (3)$$

Область применимости формулы (3) определяется неравенством:

$$x < z_g / 4v_{\text{cl}} n_w.$$

Полагая в нем $x \approx 0.05$, можно получить одно из ограничений на численные значения параметра z_g :

$$0.2n_w < z_g/v_{\text{cl}} \text{ или } 0.2 \cdot n_w v_{\text{cl}} < z_g. \quad (4)$$

При $r_0 \approx 4-5 \text{ \AA}$ из формулы (4) следует, что $(1.7-3.5) < z_g$.

Эта оценка находится в удовлетворительном согласии с качественными аргументами, представленными в [7].

В безразмерных переменных

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_m}, \quad \tilde{p}_{\text{osm}}(x) = \frac{p_{\text{osm}}(x) z_g}{n_w k_B T_m}, \quad \tilde{a} = \frac{a}{a_0},$$

$$\tilde{b} = \frac{4v_{\text{cl}} n_w}{z_g}, \quad a_0 = \frac{k_B T_m z_g}{n_w},$$

где T_m – температура кристаллизации воды, уравнение (3) переходит в

$$\tilde{p}_{\text{osm}}(x) = \frac{x \tilde{T}}{1 - \tilde{b} x} - \tilde{a} x^2.$$

Исходя из уравнения (3), убеждаемся, что коэффициент A , рассматриваемый как функция температуры и концентрации, определяется выражениями:

$$A(\tilde{T}) = \frac{1}{(1 - \tilde{b} x)^2} \tau_s(x) + \dots$$

$$A = 2 \left[\frac{\tilde{b}}{(1 - \tilde{b} x_s(\tilde{T}))^3} - \tilde{a} \right] (x - x_s(\tilde{T})) +$$

$$+ \frac{3\tilde{b}^2}{(1 - \tilde{b} x_s(\tilde{T}))^4} (x - x_s(\tilde{T}))^2 + \dots$$

где $\tilde{a}_1 = \frac{\tilde{a}}{k_B T_s(x)}$, $\tau_s(x) = \frac{T - T_s(x)}{T_s(x)}$, а $T_s(x)$ и $x_s(\tilde{T})$ описывают положение спинодали расслоения кластерного раствора.

Взаимодействие между кластерами

Взаимодействие между элементарными кластерами вызывается Ван-дер-Ваальсовскими силами, обусловленными высокочастотными флуктуациями электронной плотности [14] и диполь-дипольными силами, возникающими вследствие флуктуаций дипольных моментов кластеров. Их характерная частота определяется вращениями молекул и оказывается меньше указанной выше примерно на два порядка. Флуктуации дипольного момента связаны, в первую очередь, с изменением числа водородных связей в пограничном слое элементарного водно-глицеринового кластера. Необходимо различать прямое диполь-дипольное взаимодействие между кластерами и взаимодействие типа диполь-индуцированный диполь, названное в [15] флуктуационно-мультипольным взаимодействием.

Вандерваальсовское взаимодействие двух кластеров определяется флуктуациями электромагнитного поля, возникающими вследствие изменения плотности заряда в электронных оболочках. Их характерные времена имеют порядок $\tau_e = 10^{-15}$ с. Это взаимодействие известно под названием дисперсионного взаимодействия [14].

Согласно [16], энергия дисперсионного взаимодействия двух кластеров в вакууме определяется формулой:

$$U_{\text{disp}}(r) = C_6/r^6, \quad (5)$$

где

$$C_6 = \frac{3}{4} \alpha_{\text{cl}}^{3/2} N_e^{1/2},$$

N_e – число валентных электронов молекул, входящих в кластер, α_{cl} – статическая поляризуемость кластера. Коэффициент C_6 в выражении (5) приведен в атомных единицах (1 а.е.э. = 0.44 эрг).

В соответствии с нашим предположением о составе кластера и пренебрежении эффектами взаимного влияния между молекулами:

$$\alpha_{\text{cl}} = z_g \alpha_{\text{gl}} + 10 \alpha_w,$$

где α_{gl} – поляризуемость молекул глицерина, α_w – поляризуемость молекул воды.

Поляризуемость молекул глицерина и воды связана с их размерами и значениями показателей преломления в жидком состоянии соотношениями:

$$\alpha_{\text{gl}} = r_{\text{gl}}^3 \frac{n_{\text{gl}}^2 - 1}{n_{\text{gl}}^2 + 2}, \quad \alpha_w = r_w^3 \frac{n_w^2 - 1}{n_w^2 + 2},$$

где r_{gl} , r_w – размеры молекул глицерина и воды соответственно, n_{gl} , n_w – их показатели преломления.

Согласно [17], энергию взаимодействия частиц в среде можно получить из аналогичного выражения для энергии взаимодействия в вакууме, заменив объем частиц V на $\epsilon_{\text{el}}^{3/2} V$ и расстояние r между ними на $\epsilon_{\text{el}}^{1/2} r$, где ϵ_{el} – электронные вклады в диэлектрическую проницаемость воды. Приближенно

$$\epsilon_{\text{el}} = n_w^2.$$

Таким образом, энергия дисперсионного взаимодействия элементарных кластеров в растворе будет определяться выражением:

$$U_{\text{disp}}(r) = C_6/\epsilon_{\text{el}}^{3/4} r^6.$$

Энергия прямого диполь-дипольного взаимодействия кластеров, в соответствии с [18, 19], определяется формулой:

$$U_{\text{dd}}(r) = -\frac{2}{3k_B T} \frac{\langle \mathbf{d}_{\text{cl}}^2 \rangle^2}{\epsilon_{\text{or}}^2 r^6},$$

в которой \mathbf{d}_{cl} – флуктуационный дипольный момент кластера, ϵ_{or} – диэлектрическая проницаемость воды на ориентационных частотах. Значения диэлектрической проницаемости воды ϵ_{or} варьируются в пределах 5–10.

Среднеквадратичное значение дипольного момента элементарного кластера, очевидно, может быть представлено в виде:

$$\langle \mathbf{d}_{\text{cl}}^2 \rangle = \xi^2(T) d_w^2,$$

где d_w – дипольный момент молекул воды. Характер температурной зависимости $\xi^2(T)$ обусловлен, прежде всего, изменением свойств сетки водородных связей.

Механизм взаимодействия диполь-индуцированный диполь приводит к энергии взаимодействия вида [15]:

$$U_{\text{did}}(r) = -\frac{9(\tilde{\epsilon} - 1)r_0^3}{\pi(\epsilon + 2)r^6} \langle \mathbf{d}_{\text{cl}}^2 \rangle,$$

где $\tilde{\epsilon} = \epsilon_{\text{cl}}/\epsilon_{\text{or}}$ – относительное значение диэлектрической проницаемости “вещества” кластеров (ϵ_{cl} – диэлектрическая проницаемость “вещества” кластеров на ориентационных частотах).

Отличительной особенностью $U_{\text{did}}(r)$ является то, что этот вклад может иметь как положительным, так и отрицательным в зависимости от знака $\tilde{\epsilon} - 1$ или $(n_{\text{cl}}^2/n_w^2) - 1$, где n_{cl} – показатель преломления “вещества” кластеров раствора. Значение n_{cl} зависит от состава кластера и связан с поляризуемостями молекул воды и глицерина соотношением:

$$\frac{n_{\text{cl}}^2 - 1}{n_{\text{cl}}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (\tilde{n}_{\text{gl}} \alpha_{\text{gl}} + \tilde{n}_w \alpha_w),$$

где $\tilde{n}_{\text{gl}} = z_g/v_{\text{cl}}$, $\tilde{n}_w = z_w/v_{\text{cl}}$ – плотности молекул глицерина и воды в кластере соответственно (z_w – количество молекул воды, входящих в кластер).

Оценки показывают, что в водных растворах спиртов величина $\tilde{\epsilon} < 1$ меньше единицы ($\tilde{\epsilon} \approx (0.7-0.8)$), поэтому $U_{\text{did}}(r)$ описывает отталкиваемое взаимодействие.

Суммарный потенциал межкластерного взаимодействия определяется выражением:

$$U_{\text{cl}}(r) = U_{\text{disp}}(r) + U_{\text{dd}}(r) + U_{\text{did}}(r), \quad (6)$$

в котором все слагаемые имеют один и тот же порядок величины.

Значения $\zeta(T)$, критической температуры и комбинации \tilde{a} и \tilde{b} , приводящие к согласованию положения спинопали с кривой $T_{\max}(x)$ для кластеров разных размеров

$r_0, \text{Å}$	ζ	\tilde{T}_c	\tilde{a}	\tilde{b}	L_0	L_1
5	6.8	1.02	1.85	62.8	0.16	816
6	8.6	0.77	0.45	108.5	0.08	800
7	10.6	0.58	0.16	172.3	0.05	900

В соответствии с (6) постоянная a , входящая в уравнение Ван-дер-Ваальса (2), имеет структуру [13]:

$$a = 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} |U_{cl}(r)| r^2 dr = a_w + a_{dd} + a_{did},$$

где

$$a_w = \frac{\pi C_6}{12 \varepsilon_{cl}^{3/4} r_0^3},$$

$$a_{dd} = \frac{\pi \langle \mathbf{d}_{cl}^2 \rangle^2}{18 k_B T \varepsilon_{or}^2 r_0^3}, \quad (7)$$

$$a_{did} = \frac{3(\tilde{\varepsilon} - 1)}{4(\tilde{\varepsilon} + 2)} \langle \mathbf{d}_{cl}^2 \rangle. \quad (8)$$

Согласно [13], коэффициент b представляет собой учетверенный объем элементарного кластера:

$$b = 4v_{cl} = \frac{16\pi}{3} r_0^3.$$

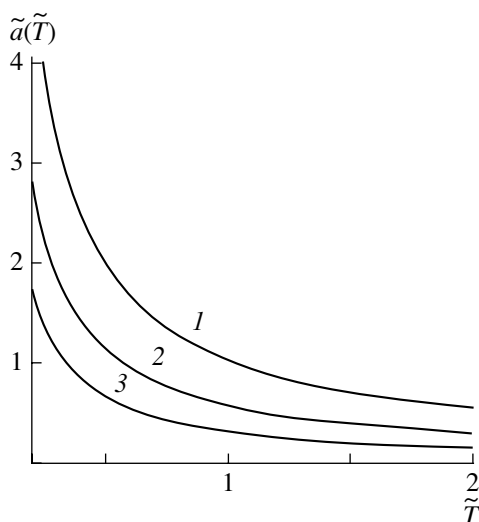


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента $\tilde{a}(T)$ для раствора вода–глицерин для разных размеров кластеров: 1 – 5, 2 – 6, 3 – 7 Å.

Зависимость a от температуры находится непосредственно из (7), (8), путем подстановки в них $\langle \mathbf{d}_{cl}^2 \rangle = \xi^2(T) d_w^2$ и $\langle \mathbf{d}_{cl}^4 \rangle (T) d_w^4$. Это приводит к

$$a_{dd} = \frac{\pi \langle \mathbf{d}_w^2 \rangle^2 \xi^4(T)}{18 k_B T \varepsilon_{or}^2 r_0^3},$$

$$a_{did} = \frac{3(\tilde{\varepsilon} - 1)}{4(\tilde{\varepsilon} + 2)} \langle \mathbf{d}_w^2 \rangle \xi^2(T).$$

Определение параметра $\xi(T)$ представляет собой самостоятельную задачу, выходящую за рамки настоящей работы. В согласии с [7] предполагаем, что в растворе вода–глицерин вблизи температуры плавления $\xi(T)$ близко к 10. Для простоты, будем считать значения $\xi(T)$ не зависящими от температуры. В таблице приведены значения $\xi(T)$ для водно-глицериновых кластеров, использованные в наших расчетах. Предполагается, что параметр $\xi(T)$ изменяется с радиусом элементарного кластера пропорционально $\sqrt{r_0}$.

Температурная зависимость $\tilde{a}(\tilde{T})$ определяется формулой:

$$\tilde{a}(\tilde{T}) = \tilde{a}_w + \frac{\zeta}{\tilde{T}} + \tilde{a}_{did}, \quad (9)$$

где

$$\tilde{a}_w = a_w/a_0, \quad \tilde{a}_{did} = a_{did}/a_0,$$

$$\zeta = \tilde{a}_{dd} \tilde{T}, \quad \tilde{a}_{dd} = a_{dd}/a_0,$$

и для кластеров различных размеров 5–7 Å имеет вид, представленный на рис. 1.

Из уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что положение критической точки определяется уравнением:

$$\tilde{a}(\tilde{T}_c)/\tilde{T}_c = 1.$$

Расположение корней этого уравнения для кластеров, размер которых составляет $r_0 = 5\text{--}7 \text{Å}$, представлено на рис. 2. Отметим, что корни, для которых $(\tilde{a}(\tilde{T}_c)/\tilde{T}_c)'_{\tilde{T}} > 0$, соответствуют нижней критической точке, в противоположном случае $(\tilde{a}(\tilde{T}_c)/\tilde{T}_c)'_{\tilde{T}} < 0$ – верхней.

Как видно из рис. 2, в нашем случае реализуется верхняя критическая точка. Значения критической температуры \tilde{T}_c в зависимости от радиуса кластера приведены в таблице. Из нее следует, что наиболее близкое к температуре кристаллизации раствора значение критической температуры наблюдается при $r_0 = 6 \text{Å}$.

Таким образом, близость оценок, полученных разными способами, свидетельствует о том, что

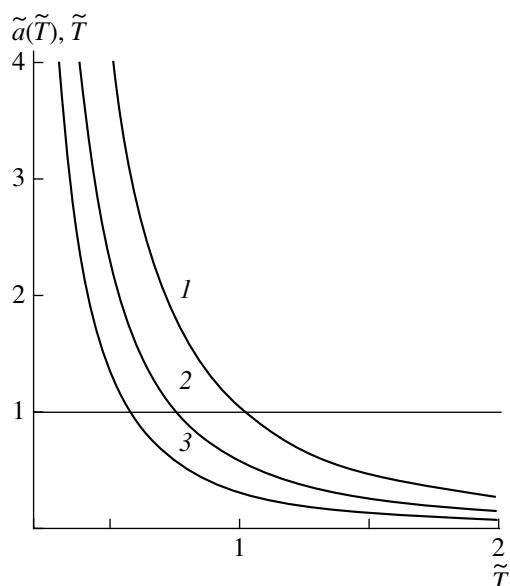


Рис. 2. Температурная зависимость функции $\tilde{a}(T_c)/\tilde{T}_c$ для кластеров разных размеров. Обозначения см. рис. 1.

размер элементарного кластера находится в пределах $r_0 \approx 5-7 \text{ \AA}$.

Положение спинодали расслоения кластеров

Положение спинодали, определяемое уравнением Ван-дер-Ваальса с указанными выше значениями параметров, вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальной кривой [7], описывающей положения максимумов светорассеяния в плоскости (T, x) .

Для более точного описания положений максимумов светорассеяния учтем, что температурные и концентрационные зависимости интенсивности $I(x)$ молекулярного рассеяния света обусловлены, главным образом, вкладами флуктуаций: концентрации молекул ($I_r(x)$) и концентрации кластеров ($I_a(x)$):

$$I(x) = I_r(x) + I_a(x).$$

В разбавленных растворах составляющая $I_r(x)$ имеет регулярное поведение и описывается разложением по степеням концентрации

$$I_r(x) = B_0 + B_1x + B_2x^2 + B_3x^3 + \dots$$

Аномально возрастающая составляющая $I_a(x)$ описывается формулой (1) с

$$A = L_0 + L_1(x - x_s(T))^2 + L_2(x - x_s(T))^4 + \dots \quad (10)$$

Коэффициенты L_0 и L_1 , входящие в (10), определяются методом наименьших квадратов и для

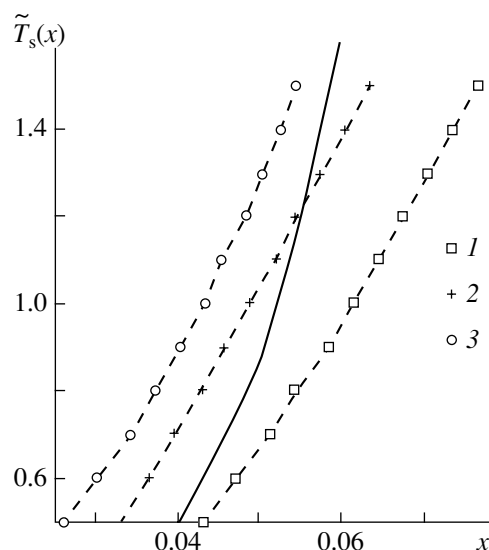


Рис. 3. Концентрационная зависимость максимумов температуры (сплошная линия) и положение спинодали для кластеров разных размеров. Обозначения см. рис. 1.

раствора вода–глицерин принимают следующие значения:

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	10	5	3
L_0	0.16	0.1	0.07
L_1	800	884	900

Концентрационная зависимость температуры $T_{\max}(x)$, при которой интенсивность светорассеяния принимает максимальные значения, представлена на рис. 3 сплошной линией. Как видим, $T_{\max}(x)$ монотонно возрастает с увеличением концентрации. В соответствии с основным предположением нашей работы, кривую $T_{\max}(x)$ следует идентифицировать с положением спинодали. Это позволит оценить коэффициенты \tilde{a} и \tilde{b} независимым способом и сравнить их со значениями, полученными в выге (рис. 1) на основе анализа взаимодействия между кластерами.

Пары коэффициентов \tilde{a} и \tilde{b} , приводящие к максимальному сближению положения спинодали с кривой $T_{\max}(x)$ приведены в таблице.

Сравнение значений $\tilde{a}(\tilde{T})$, приведенных на рис. 1, с интервалом их допустимых значений $\tilde{a} \in (1.9, 0.2)$ из таблицы показывает, что кластеры, радиус которых составляет $95-70 \text{ \AA}$, оказываются, по-видимому, наиболее приемлемыми для наших целей. Нетрудно убедиться, что и значения \tilde{b} наиболее оптимальным образом согласуются с их допустимыми значениями $\tilde{b} \in (63, 173)$ – при $z_g \approx 3$.

Положение спинодали $\tilde{T}_s(x)$, соответствующее уравнению Ван-дер-Ваальса (6), описывается уравнением:

$$\tilde{T}_s = 2x\tilde{a}(\tilde{T}_s)(1 - \tilde{b}x)^2. \quad (32)$$

Кривые $\tilde{T}_s(x)$, построенные согласно этому уравнению и значениям \tilde{a} , задаваемым формулой (9), представлены на рис. 3.

Из него следует, что вблизи $\tilde{T} \sim 1$ и $x \sim 0.05$ наиболее подходящими являются кластеры размером (5–6) Å

Обсуждение результатов

Образование кластеров в разбавленных водно-спиртовых растворах является основным предположением настоящей работы. На его основе удается объяснить все характерные особенности поведения флуктуаций концентрации и интегральной интенсивности молекулярного рассеяния света. Аномальный рост флуктуаций, таким образом, объясняется приближением системы к левой ветви ее спинодали расслоения раствора элементарных кластеров, описываемой одним из уравнений $x_s = x_s(T)$ или $T_s = T_s(x)$ в зависимости от того какая из величин: температура или концентрация – поддерживаются постоянными. Показано, что положение спинодали указанного типа, определенное с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса и естественных предположений о характере взаимодействия элементарных кластеров, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Необходимо подчеркнуть, что область применимости развитого подхода в координатах (T, x) ограничена слева и справа соответственно осью ординат ($x = 0$) и прямой $x \sim x_p$, а снизу и сверху линией кристаллизации $T_{cr} = T_{cr}(x)$ и прямой $T = T_p$, где T_p – решение уравнения:

$$x_s(T_p) = x_p. \quad (33)$$

Вне этой области элементарные кластеры становятся неустойчивыми, а теория неприменимой.

Показано, что состав элементарного кластера определяется тремя молекулами глицерина и примерно десятью молекулами воды. Радиус такого кластера составляет ~ 6 Å, что хорошо согласуется и с простейшим геометрическим построением.

Максимальное значение $I_{\max}(T)$ интегральной интенсивности и полуширины $\gamma(T)$ пика при фиксированной температуре определяются выражениями:

$$I_{\max}(T) = T/L_0 \sim T/|\tau_*|, \quad (34)$$

$$\gamma(T) \sim \sqrt{|\tau_*|}/3\tilde{b}, \quad (35)$$

где $\tau_* = (T - T^*)/T^*$ и T^* – температура пересечения спинодали и температуры кристаллизации. Как и должно быть, при понижении температуры $I_{\max}(T)$ возрастает, а $\gamma(T)$ уменьшается. Изменение полуширины пика, обратно пропорциональное объему кластера, естественно коррелирует с экспериментальными данными.

Авторы благодарят Л.В. Ланшину и Л.М. Сабирова за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вукс М.Ф. Молекулярное рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
2. Анисимов М.А., Оводов Г.И. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 2. С. 183.
3. Ланишина Л.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 1054.
4. Ланишина Л.В., Родникова М.Н., Чабан И.А. // Там же. 1992. Т. 66. № 1. С. 204.
5. Ланишина Л.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1241.
6. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 360 с.
7. Chechko V.Eu., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. et al. // J.Phys.Studies. 2003. V. 7. № 2. P. 175.
8. Chechko V.Eu., Gotsul'sky V.Ya., Zarembo V.G. // J. Mol. Liq. 2003. V. 105. № 2–3. P. 211.
9. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1987. 333 с.
10. Ефимов Ю., Наберухин Ю. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 41. № 3. С. 532.
11. Поллинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. 848 с.
12. Consiglio R., Baker D.R., Paul G., Stanley H.E. // Physica A. 2003. V. 319. P. 49.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1. 584 с.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1978. Т. 9. Ч. 2. 448 с.
15. Fisenko A.I., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // Physica A. 2001. V. 290. P. 23.
16. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука. Глав. ред. физ.-мат. лит-ры, 1982. 312 с.
17. Путаевский Л.П. // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. № 8. С. 577.
18. Lokotosh T.V., Magazu S., Maisano G., Malomuzh N.P. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 3. P. 3572.
19. Kulinskii V.L., Malomuzh N.P. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. № 01. P. 1501.