

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Alexandr Malijevský; Zdeněk Kluiber; Jan Obdržálek; Anatol Malijevský
Monte Carlo, stavové rovnice a tuhé koule

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 40 (1995), No. 2, 88--95

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139350>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1995

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Monte Carlo, stavové rovnice a tuhé koule

Alexandr Malijevský, Zdeněk Klumber, Jan Obdržálek a Anatol Malijevský, Praha

Název tohoto článku je poněkud provokativní. *Monte Carlo* může v čtenáři navodit atmosféru kasina, *stavové rovnice* připomenout vztah $pV = nRT$ a *tuhé koule* zavánějí dělostřelectvem.

Tuhé koule jsou (po hmotných bodech) nejjednodušším a často používaným modelem molekul. Metoda Monte Carlo byla užita mimo jiné k numerickému výpočtu vícenásobných integrálů. I tak však není zřejmé, co má stochastická metoda numerické kvadratury společného se stavovou rovnicí a modelem molekul. V tomto případě je poji cíl: pochopení podstaty makroskopických jevů, jejich výklad z mikroskopických vlastností. Chtěli bychom na příkladu sestavení stavové rovnice modelového plynu ukázat, jak užitečné může být spojení navzájem odtažitých oblastí fyziky a matematiky.

Podstata metody Monte Carlo

Jsou úlohy, které lze vyřešit v uzavřeném tvaru tak, že výsledek je dán formulí. Takové úlohy jsou bohužel spíše výjimkou. Pro ostatní úlohy se snažíme nalézt algoritmus, kterým bychom hledanou veličinu I určili alespoň s danou přesností ε . Častým případem je, že dílčí výsledky I_1, \dots, I_n, \dots tohoto algoritmu se blíží hledanému řešení I : $\lim_{n \rightarrow \infty} I_n = I$, a pro nalezení výsledku I s danou přesností ε stačí tedy provést konečný počet kroků $k = k(\varepsilon)$: $|I - I_k| < \varepsilon$. Řešení je přímočaré, je-li k dispozici algoritmus vycházející ze zadání úlohy. Někdy však je takový algoritmus neúnosně složitý a je třeba hledat jiné přístupy.

Stochastické metody (nazývané od r. 1949 metodami Monte Carlo [1]) využívají náhodných veličin a jejich vlastností pro řešení úloh, nezávisle na tom, zda mají úlohy samy pravděpodobnostní charakter (např. provoz telefonní sítě) či charakter přísně deterministický (např. výpočet integrálu). Obecně můžeme vytvářet náhodné pokusy

ALEXANDR MALIJEVSKÝ (1977) je studentem čtvrtého ročníku gymnázia Zborovská 45, 150 00 Praha 5. Ve šk. roce 1993–94 zvítězil v SOČ v oboru fyzika; vítězná práce byla podkladem tohoto článku.

RNDr. ZDENĚK KLUMBER, CSc. (1950), je profesorem fyziky na gymnáziu Zborovská 45, 150 00 Praha 5. Zabývá se začleňováním poznatků moderní fyziky do výuky, rozvojem a výchovou talentů ve fyzice.

Doc. RNDr. JAN OBRŽÁLEK, CSc. (1942), pracuje na Katedře teoretické fyziky, MFF UK Praha, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8. Zabývá se počítačovou fyzikou.

Doc. Ing. ANATOL MALIJEVSKÝ, CSc. (1943), pracuje v Ústavu fyzikální chemie VŠCHT Praha, Technická 1905, 166 28 Praha 6. Zabývá se statistickou termodynamikou tekutin.

tak, aby jejich výsledky I_n konvergovaly podle pravděpodobnosti ke hledané hodnotě veličiny I pro $n \rightarrow \infty$, tj. aby pro libovolné $\varepsilon > 0$ platil vztah

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P(|I - I_n| < \varepsilon) = 1.$$

Hodnotu veličiny I můžeme často považovat za pravděpodobnost jistého náhodného jevu nebo obecněji za střední hodnotu náhodné veličiny. Pak četnost s_n jevu při n příslušných náhodných pokusech nebo empirickou střední hodnotu náhodné veličiny lze považovat za pravděpodobnostní odhad hodnoty hledané veličiny.

Realizace náhodného pokusu je zpravidla založena na užití náhodných veličin s daným rozdělením pravděpodobnosti. Ilustrujme to třemi příklady požadavků:

- Náhodná celá čísla n_i rovnoměrně rozdělená na intervalu $\langle 0 \dots 2^{32} - 1 \rangle$.
- Náhodná reálná čísla a_i na intervalu $(0 \dots 1)$ s rovnoměrným rozložením.
- Náhodné směry \vec{j} v prostoru.

Skutečně náhodné veličiny, získané např. házením kostky, šumovou diodou či využitím radioaktivního rozpadu, však přinášejí zejména tyto problémy:

- jejich zdroje je nutno nastavit a poté udržovat jejich technické parametry (např. práh citlivosti) tak, aby výsledky nebyly zatíženy systematickými chybami. To ovšem znehodnocuje jejich zdánlivou objektivnost
- opravdu náhodnou posloupnost nelze opakovat, což vadí např. při ladění programů.

Proto se mnohem častěji užívá tzv. pseudonáhodných veličin: jejich posloupnost je sice přesně určena vhodným algoritmem, ale přesto vykazují s dostatečnou přesností požadované znaky náhodnosti. Zpravidla se dokonce užívá i označení „náhodný“ místo „pseudonáhodný“.

Výše uvedené požadavky lze například docela dobře splnit těmito algoritmy:

- $n_0 = 10^9$, $n_{i+1} = 5n_i \pmod{2^{32}}$.
- Vytvoř n_i podle a) a vypočti $a_i = n_i/2^{32}$.
- Vytvoř rovnoměrně náhodné trojice čísel u_i , $0 \leq u_i \leq 1$ a spočti velikost R vektoru u_i . Je-li $R > 1$, vytvoř novou trojici, je-li $R \leq 1$, je výsledným vektorem $j_i = u_i/R$.

Metody Monte Carlo se široce využívají při výpočtu vícerozměrných integrálů, vlastních hodnot a vlastních funkcí, při řešení soustav lineárních rovnic, parciálních diferenciálních rovnic s okrajovými podmínkami, integrálních rovnic atd. [2]

Jednorozměrné integrály lze řešit i pomocí různých kvadraturních formulí [3], ale výpočty vícerozměrných integrálů jsou proveditelné zpravidla jen užitím metody Monte Carlo na počítači [4].

Uvedme základní postupy při výpočtu integrálu metodou Monte Carlo na velmi jednoduchém příkladu. Mějme vypočítat integrál

$$I = \int_0^\pi \sqrt{\sin x} \, dx = \int_0^\pi g(x) \, dx.$$

V tomto případě je zřejmé $0 \leq x \leq \pi$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq g(x) \leq 1$. Zkoumejme v rovině (x, y) dvě oblasti:

- 1) Celý obdélník Ω : $0 \leq x \leq \pi$, $0 \leq y \leq 1$; obsah obdélníka je zřejmý $P_\Omega = \pi$.
- 2) Oblast ω „pod křivkou $g(x)$ “: $0 \leq x \leq \pi$, $0 \leq y \leq g(x)$. Obsah P_ω oblasti ω je zřejmě roven hodnotě integrálu I .

Rozhodme nyní rovnoměrně náhodně N bodů v obdélníku Ω . Označme $I'(N, N_\omega)$ relativní četnost jevu, že bod padl dovnitř oblasti ω .

$$I'(N, N_\omega) = \frac{N_\omega}{N}.$$

V metodě Monte Carlo se předpokládá, že poměr výskytu jevů $N_\omega : N$ se s rostoucím N blíží poměru obsahů ploch $P_\omega : P_\Omega$. Teorie odvozuje a praxe potvrzuje, že přesnost metody je úměrná odmocnině z počtu pokusů N ; chyba tedy klesne na polovinu při čtyřnásobném počtu pokusů [4].

Obvyklý způsob integrace (např. lichoběžníkové pravidlo) předpokládá vytvoření pravidelné sítě bodů, v nichž se počítají hodnoty. Při dělení intervalu na 10 dílů v osmírozměrném prostoru musíme tedy spočítat všech sto milionů hodnot (10^8); ne více a ne méně. Přitom však nevíme, jak přesný výsledek můžeme očekávat.

Při podobné metodě Monte Carlo generujeme rovnoměrně náhodně body v devíti-rozměrném „hranolu“ a zjišťujeme, zda devátá souřadnice je menší než $f(x_1, \dots, x_8)$ (to nazvěme úspěšným pokusem). Průběžně sledujeme poměr I' počtu úspěšných pokusů k počtu všech pokusů. Po provedení — řekněme — desetitisíce pokusů začneme sledovat, jak se s každým novým pokusem poměr I' mění. Až nabydeme dojmu, že se poměr již ustálil s přesností pro nás postačující, ukončíme výpočet.

Stavové rovnice ve statistické termodynamice

Uvažujme například plyn v termodynamické rovnováze. Jeho teplota T , tlak p , objem V a látkové množství n nejsou nezávislé veličiny. Jsou vázány stavovou rovnicí: $f(T, p, V, n) = 0$. Nejjednodušší a nejznámější je stavová rovnice ideálního plynu

$$pV = nR_m T, \quad \text{resp.} \quad z \equiv \frac{pV}{nR_m T} = 1, \quad (1)$$

kde R_m je molární plynová konstanta a výraz z se nazývá kompresibilitní faktor. Tuto rovnici lze odvodit z představy, že plyn je tvořen navzájem neinteragujícími hmotnými body (tj. molekuly pokládáme za body a zanedbáme působení na dálku mezi nimi).

Molekuly skutečných tekutin (plynů a kapalin) však na sebe silově působí. Proto pro reálné systémy platí stavová rovnice ideálního plynu jen přibližně; tím lépe, čím má plyn nižší hustotu. Byla navržena řada stavových rovnic [5], jež popisují stavové chování lépe než rovnice (1). Vedle ryze empirických rovnic jsou od doby slavné van

der Waalovy práce [6] činěny pokusy nalézat rovnice teoreticky podložené. Ty obvykle představují více či méně přijatelné aproximace.

Jedinou teoreticky plně podloženou stavovou rovnicí, kterou lze odvodit pomocí aparátu statistické termodynamiky, je viriálový rozvoj (viz např. [7], z českých monografií [8], [9])

$$z \equiv \frac{pV}{nR_m T} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} B_i(T) \varrho_m^{i-1}, \quad (2)$$

kde $\varrho_m \equiv \frac{n}{V}$ je molární hustota. Veličiny $B_i(T)$ nazýváme viriálovými koeficienty; jsou závislé na teplotě. Může se zdát, že viriálový rozvoj není nic jiného než nahrazení neznámé funkce $z = f(T, \varrho_m)$ polynomem v ϱ_m . Statistická termodynamika však umožňuje vypočítat koeficienty B a jejich teplotní závislost $B_i(T)$ z mikroskopických charakteristik plynu — ze závislosti vzájemné potenciální energie $u(r)$ dvou částic plynu na jejich vzdálenosti r . Příslušné vzorce však nejsou jednoduché:

$$B_2 = -2\pi N_a \int_0^{\infty} (e^{-u(r)/kT} - 1) r^2 dr, \quad (3)$$

kde N_a je Avogadrova konstanta a k Boltzmannova konstanta,

$$B_3 = -\frac{8\pi^2 N_a^2}{3} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} (e^{-u(r_{12})/kT} - 1) (e^{-u(r_{13})/kT} - 1) (e^{-u(r_{23})/kT} - 1) \times \\ \times r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23}, \quad (4)$$

kde r_{12} , r_{13} , r_{23} jsou vzdálenosti mezi středy molekul 1, 2 a 3. Čtvrtý viriálový koeficient je součtem tří členů, z nichž každý je šestinásobným integrálem, pátý viriálový koeficient je součtem deseti členů, z nichž každý je devítinásobným integrálem. Obecně je n -tý viriálový koeficient roven součtu integrálů ve $(3n - 6)$ -rozměrném prostoru; počet těchto integrálů prudce roste s n (viz [7], [8], [9]).

Integrály v druhém a třetím viriálovém koeficientu se obvykle vyčíslují pomocí běžných kvadraturních formulí, například lichoběžníkového nebo Simpsonova pravidla (analytická řešení jsou známa jen pro nejjednodušší modely molekul). U čtvrtého a vyšších viriálových koeficientů je již účinnější použití integrace Monte Carlo, popsané v předcházejícím odstavci.

Pro molární hustotu klesající k nule přechází viriálový rozvoj na stavovou rovnici ideálního plynu. Při nenulových, ale nízkých hustotách postačuje k určení kompresibilitního faktoru a tím i stavové rovnice několik prvních členů. Při vyšších hustotách je konvergence viriálového rozvoje velmi pomalá. Přitom ani současné mohutné počítače nedovolují počítat viriálové koeficienty pro n větší než asi osm. Nebrání tomu jen dimenze příslušných integrálů, ale též velmi rychle rostoucí počet členů. Tyto členy mají různá znaménka a jsou v absolutní hodnotě větší než je výsledný viriálový koeficient; to je však právě známý, typický příklad numerické nestability.

Poloměr konvergence viriálového rozvoje (2) není znám. Obecně se soudí, že je jím kritická hustota, tj. nejnižší hustota, při níž ještě existuje látka v kapalném stavu.

Model tuhých koulí

Nejjednodušším mikroskopickým modelem plynu je soustava neinteragujících částic; jak jsme již uvedli, chová se tato soustava makroskopicky jako ideální plyn.

Nejjednodušším mikroskopickým modelem neideálního plynu je systém tvořený malými kuličkami, jež se nepronikají, jinak však na sebe silově nepůsobí. Párový potenciál je pro tento model dán vztahem

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{pro } r < \sigma, \\ 0 & \text{pro } r > \sigma, \end{cases} \quad (5)$$

kde σ je průměr tuhé koule. V modelu tuhých koulí se tedy berou v úvahu jen odpudivé mezimolekulární síly, a ty jsou zde nekonečně veliké. Pro úplnost dodejme, že ve výrazu pro kinetickou energii bereme jen postupný pohyb; kuličky tedy jakoby nerotovaly, resp. rotačnímu pohybu nepřipisujeme žádnou energii.

Přes svou jednoduchost však tento model vystihuje jednu podstatnou vlastnost skutečných molekul: velmi silné odpuzování při těsném přiblížení. Významným zjednodušením ve srovnání s chováním reálných systémů je skutečnost, že kompresibilitní faktor nezávisí na teplotě a je funkcí jen hustoty systému. (Výraz $1/kT$ v exponentu integrandu rovnic typu (3) je totiž vynásoben buď nulou nebo nekonečnem a nemůže tedy vyvolat závislost výsledku na teplotě.) Viriálové koeficienty jsou pak čísla, nikoliv funkce teploty. Přesto má systém bohaté termodynamické chování. Při hustotách, kdy tuhé koule zaujímají přibližně polovinu objemu systému, dochází k fázovému přechodu prvního druhu z plynu do krystalu. Tento fázový přechod lze obejít a přimět tuhé koule, aby byly v metastabilním stavu „přetlačené“ kapaliny a při vyšších hustotách přešly do skelného stavu.

Jak to spočítat?

Chceme-li navrhnout stavovou rovnici, jsme nuceni řešit dvě rozdílné úlohy:

1. Volba vhodného tvaru stavové rovnice, udávající závislost kompresibilitního faktoru na stavových proměnných (u tuhých koulí jen na hustotě, nikoli na teplotě). Neexistuje žádný jednoznačný postup, jak tuto úlohu vyřešit. Často se volí již dříve známý a užívaný tvar (např. polynom). Tvar lze také např. uhodnout z grafu experimentálních hodnot.
2. Zjištění konkrétních číselných hodnot konstant v navržené stavové rovnici. Za tímto účelem se velmi často využívá metody nejmenších čtverců k fitování na daná experimentální data. Teoreticky čistší možností, u modelu tuhých koulí často používanou, je zjištění hodnot konstant ze známých hodnot viriálových koeficientů.

Mexičtí fyzici Dolores a Pablo Lonngi nedávno navrhli ještě jinou metodu sloužící jak k nalezení vhodného tvaru stavové rovnice, tak k určení hodnot konstant [10].

Kompresibilitní faktor zapsali jako podíl dvou polynomů stejného stupně

$$z = \frac{1 + \sum_{i=1}^m a_i \eta^i}{1 + \sum_{i=1}^m b_i \eta^i},$$

kde $\eta = \frac{1}{6}\pi N\sigma^3/V$ je redukovaná hustota, podíl objemu N koulí o průměru σ ku objemu systému. Konstanty a_i , b_i určili z hodnot η_k , $z_k \equiv z(\eta_k)$ (z výsledků simulací metodou Monte Carlo) tak, aby funkce $z = f(\eta)$ procházela přesně všemi body $[\eta_k, z_k]$. Ke svému překvapení však zjistili, že pro některá η , ležícími mezi tabelovanými hodnotami, roste z do nekonečna. To nastane právě tehdy, je-li jmenovatel roven nule. Autoři proto převedli původní vztah do součinnového tvaru

$$z = \frac{a_m \prod_{i=1}^m (\eta - \alpha_i)}{b_m \prod_{i=1}^m (\eta - \beta_i)},$$

kde α_i jsou kořeny polynomu v čitateli a β_i kořeny polynomu ve jmenovateli. Protože není možné, aby byl kompresibilitní faktor nekonečný při hustotách, které mají fyzikální význam, musí být při dané hustotě také číselník nulový. Vlivem chyb v simulovaných datech i v jejich dalším zpracování však nemusí být nulový člen v čitateli zcela shodný se členem ve jmenovateli, tj. α_i se nemusí přesně rovnat β_i . Z toho plyne, že jakkoliv malé rozdíly ve velikosti příslušných členů vedou k výše popsanému nefyzikálnímu chování stavové rovnice. Dolores a Pablo Lonngi proto zkrátili nejen všechny shodné, ale i téměř shodné členy navzájem, aby dostali výsledný tvar stavové rovnice fyzikálně rozumný.

Lonngiovi vidí hlavní výhodu svého postupu v tom, že pro každou tabulku hodnot η_i , z_i najdou podíl polynomů s nejmenším počtem neznámých konstant, bez ohledu na počet bodů v oné tabulce. Přebytečné konstanty jsou důsledkem přebytečné informace v tabulce a jsou odstraněny krácením.

Pro oblast nižších hustot je známo několik velmi přesných stavových rovnic. Problémy přijdou při vyšších hustotách a vrcholí, když dochází k fázovému přechodu z plynu do krystalu, nebo jestliže se systém tuhých koulí nachází v metastabilním stavu. Do nedávné doby nebyly pro tuto oblast k dispozici žádné stavové rovnice, které by poskytovaly výsledky s malou odchylkou. Pro tuto oblast jsou známy také pouze tři simulace; použili jsme výsledky Pospíšila a kol. [11], které pokládáme za nejpřesnější.

Použijeme-li výsledky těchto simulací k určení stavové rovnice pomocí metody Lonngiových, zjistíme, že pro libovolný počet vstupních dat jsou některé činitele v čitateli a ve jmenovateli téměř shodné. Jejich odchylka se s přibývajícím daty sice zvětšuje, ale i pro 20 bodů je maximální odchylka řádově 10^{-4} . Zkrátíme-li tyto „skoro stejné“ členy, zjistíme, že výsledný tvar nezávisí na počtu použitých dat. Výsledkem je vždy

podíl dvou polynomů třetího stupně. Například stavová rovnice, kterou jsme získali ze všech dvaceti bodů, je

$$z = \frac{3,508615\eta^3 + 5,689750\eta^2 + 4,153516\eta + 1,966784}{\eta^3 + 0,873859\eta^2 - 3,713586\eta + 1,967013}$$

Protože ovšem krácené členy nebyly vždy absolutně stejné, odlišují se též hodnoty takto získaného kompresibilitního faktoru od původních dat. Při poměrně nízkých hustotách jsou odchylky od dat velmi malé, avšak v metastabilní oblasti odchylka v kompresibilitním faktoru převyšuje asi čtyřikrát chybu dat. Rozvedeme-li v mocninovou řadu stavovou rovnici vycházející z metody Lonngiových po zkrácení, dostaneme

$$z = 0,99988 + 3,99930\eta + 9,99878\eta^2 + 18,37570\eta^3 + 28,21686\eta^4 + \dots$$

namísto očekávané závislosti

$$z = 1 + 4\eta + \dots$$

Odchylky jsou velmi malé, ale přesto z principiálních důvodů nežádoucí.

První z autorů navrhl proto postup, který ponechává výhody metody Lonngiových a zároveň odstraňuje její nevýhody:

- Metodou Lonngiových se určí tvar rovnice; v našem případě je to podíl dvou kubických polynomů. Konstanty ve stavové rovnici jsou zatím neurčené, máme tedy šest neznámých.
- Kompresibilitní faktor zapíšeme jako viriálový rozvoj do šestého řádu

$$z = 1 + B\eta + C\eta^2 + D\eta^3 + E\eta^4 + F\eta^5 + G\eta^6,$$

který obsahuje šest konstant B až G .

- Viriálové koeficienty B až E jsou přesně známy [12], a proto do rovnice dosadíme jejich přesné hodnoty. Zbývají dvě neznámé konstanty F a G .
- Z viriálového rozvoje rozvoje sestrojíme Padéův aproximant $P_{3,3}(\eta)$

$$z = \frac{1 + a_1\eta + a_2\eta^2 + a_3\eta^3}{1 + b_1\eta + b_2\eta^2 + b_3\eta^3}.$$

(Obecně se Padéovým aproximantem $P_{m,n-m}(x)$ funkce $y = f(x)$ nazývá podíl dvou polynomů

$$P_{m,n-m} = a_0 \frac{1 + a_1x + \dots + a_mx^m}{1 + b_1x + \dots + b_{n-m}x^{n-m}},$$

kde konstanty a_i a b_i jsou takové, že Taylorův rozvoj funkce $y = f(x)$ v bodě $x = x_0$ do členu řádu x^n je stejný jako Taylorův rozvoj $P_{m,n-m}(x)$ do stejného řádu.) Parametry a_1 až a_3 a b_1 až b_3 jsou funkcemi viriálových koeficientů B až G . Protože B až E jsou známy, závisí parametry a_1 , a_2 , a_3 a b_1 , b_2 , b_3 jen na F a G .

- Konstanty F a G v takto sestrojeném Padéově aproximantu určíme nelineární metodou nejmenších čtverců.

Výsledkem je tato stavová rovnice:

$$z = \frac{1 + 1,35067\eta + 1,74757\eta^2 + 0,49631\eta^3}{1 - 2,64933\eta + 2,34488\eta^2 - 0,75473\eta^3}$$

Porovnáme-li simulovaná data s výsledky, které poskytuje tato stavová rovnice, zjistíme, že při žádné hustotě není odchylka významně větší než chyba dat. Při vysokých hustotách jsou výsledky přesnější, než výsledky metody Lonngiových.

Závěr

Článek demonstruje součinnost různých počítačových i matematických metod při řešení konkrétního fyzikálního problému. Ze zadaných numerických výsledků (získaných metodou Monte Carlo pro model tuhých koulí) se podařilo sestavit stavovou rovnici přesnější, než rovnice dosud známé. Byla k tomu použita vhodně modifikovaná metoda Lonngiových (krácení Padéova aproximantu zapsaného v součinové formě).

L i t e r a t u r a

- [1] KUNDEROVÁ P.: *Metody Monte Carlo*. Učební text PČF UP, Olomouc 1982.
- [2] BUSLENKO N. P., ŠREJDER JU. A.: *Metod statističeskich ispytanj*. GIFML, Moskva 1961.
- [3] DÉMIDOVÍČ B. P., MARON I. A.: *Základy numerické matematiky*. SNTL, Praha 1966.
- [4] KLUBER Z.: *Statistický přístup k numerickému výpočtu integrálu*. Diplomní práce. MFF UK, Praha 1970.
- [5] NOVÁK J., MALIJEVSKÝ A., ŠOBR J., MATOUŠ J.: *Plyny a plynné směsi*. Academia Praha 1972.
- [6] VAN DER WAALS J. D.: *Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*. Barth, Leipzig 1881.
- [7] HILL T. L.: *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill. New York 1956.
- [8] BOUBLÍK T., NEZBEDA I., HLAVATÝ K.: *Statistická termodynamika kapalin a kapalných směsí*. Academia, Praha 1974.
- [9] MALIJEVSKÝ A., LABÍK S., SÝS J., PICK J.: *Molekulární teorie jednoduchých tekutin a její aplikace*. Academia, Praha 1985.
- [10] LONNGI, D. A., LONNGI P. A.: *Revista Mexicana de Física*, 38 (1992), 40.
- [11] POSPÍŠIL R.: osobní sdělení.
- [12] KRATKY K. W.: *Physica 85 A* (1976), 607.