

СТАТЬИ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Свободная энергия и уравнение состояния системы твердых сфер в узких цилиндрических порах

П. Н. Николаев^a

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра квантовой статистики и теории поля. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

Поступила в редакцию 17.11.2018, после доработки 09.12.2018, принята к публикации 11.12.2018.

В работе определена свободная энергия и уравнение состояния системы твердых сфер в узких цилиндрических порах на основе использования комбинированного метода ускоренной сходимости рядов. Данный метод включает в себя метод Эйлера и метод, основанный на учете поведения системы при высоких плотностях вблизи плотной упаковки и на представлении об эффективном числе ближайших соседей. Полученные результаты сравниваются с данными машинного эксперимента для трех различных значений размера поры, и во всех случаях получено хорошее согласие теории и эксперимента. Они значительно лучше результатов вириального разложения, а при увеличении поперечных размеров поры — и результатов, найденных на основе ряда по степеням давления. Используемый метод дает возможность оценить границы применимости метода ускорения сходимости, основанного на переходе от ряда по степеням плотности к ряду по степеням давления. Для этого сравниваются плотности при плотной упаковке и максимально допустимая плотность, найденная по методу Эйлера. Если эти плотности близки, то можно использовать лишь метод Эйлера. В случае их значительного различия необходим комбинированный метод ускоренной сходимости.

Ключевые слова: теория классических ансамблей, термодинамические функции и уравнения состояния, последовательности, ряды и суммируемость.

УДК: 536. PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce, 02.30.Lt.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении долгого времени изучаются термодинамические свойства систем многих частиц, находящихся у узких порах (каналах), а также проблемы перехода к одномерному пределу [1–4]. При этом под узкими порами понимаются системы таких размеров, что данная частица может одновременно сталкиваться лишь с ближайшими соседями. Несмотря на существенные упрощения физической задачи, системы данного типа представляют несомненный практический интерес для понимания особенностей термодинамических свойств систем различного числа измерений [5–11].

В настоящей работе изучается статистическая термодинамика системы твердых сфер в узких цилиндрических порах на основе использования вириального разложения свободной энергии [12–14]. Для рассматриваемых систем известны вириальные коэффициенты, число которых существенно меньше, чем для трехмерного случая, когда экстенсивность имеет место по трем направлениям, а не по одному, как в случае узких цилиндрических пор [5, 15, 16]. Обычно это не создает проблем, когда пора является узкой и задача практически сводится к одномерной.

Но с ростом размеров поры сказывается ограниченность числа известных вириальных коэффициентов при сопоставлении теоретически определенных уравнений состояния с данными машинного эксперимента. В этом случае приходится использовать методы ускоренной сходимости рядов [17–33]. Они не только основаны на математических методах, но и зачастую используют физические свойства системы [34–57].

В работе [5] для этого используется переход от ряда по степеням плотности к ряду по степеням давления. Для очень узких пор это приводит к заметному ускорению сходимости. Но при увеличении поперечных размеров поры мы имеем существенное расхождение теоретических результатов и данных машинного эксперимента.

При решении данной проблемы в настоящей работе, во-первых, используется метод ускоренной сходимости Эйлера [18–21], который применим к рядам, которые близки по поведению к ряду для геометрической прогрессии. Данный метод дает результаты, которые сопоставимы по точности с результатами, получаемыми на основе ряда по степеням давления.

Во-вторых, используется метод, основанный на учете асимптотики поведения свободной энергии при больших плотностях. Здесь важными характеристиками являются величина плотности, при которой статистический интеграл обращается в ноль, и эффективное число ближайших соседей [9]. Совместное использование этих двух методов позволяет определить границы применимости как метода Эйлера, так и ряда по степеням давления.

В работе показано, что при увеличении поперечных размеров поры и при ограниченном числе известных вириальных коэффициентов для получения хорошего совпадения теории и эксперимента следует учитывать поведение статистического интеграла при больших плотностях.

В результате найдено выражение для свободной энергии, которое позволило вычислить уравнение состояния системы твердых сфер в узких цилиндрических порах, хорошо описывающее данные машинного эксперимента. Это удалось сделать для случая, когда известны первые четыре вириальных коэффициента [5].

^a E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

Таким образом, для построения статистической термодинамики система твердых сфер в узких цилиндрических порах необходимо в общем случае использовать комбинированные методы ускоренной сходимости рядов, содержащие в себе информацию как о поведении известных вириальных коэффициентов, так и о физических свойствах системы, определяемых ее гамильтонианом [6].

1. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Рассмотрим систему из N твердых сфер, находящихся в узкой поре, имеющей форму цилиндрического сосуда. Гамильтониан данной системы имеет вид

$$H = \sum_{1 \leq i \leq N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + u(q_i) \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|), \quad (1)$$

где q_i — радиус-вектор положения i -й частицы, p_i — ее импульс, $\Phi(r)$ — потенциал взаимодействия системы твердых сфер диаметром σ , $u(q_i)$ — потенциал взаимодействия i -й частицы со стенками. Будем считать, что взаимодействие между частицами и стенками соответствует закону твердых сфер.

Пусть радиус цилиндрической поры \tilde{r}_p удовлетворяет условию

$$\sigma/2 \leq \tilde{r}_p < R_p = (\sqrt{3} + 2)\sigma/4 \approx 0.933013\sigma. \quad (2)$$

При использовании ограничения (2) учитываются взаимодействия лишь ближайших соседей.

Запишем выражение для статистического интеграла системы с гамильтонианом (1)

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{1x} \dots dp_{Nx} \times \\ &\quad \times \int_V \dots \int_V dq_1 \dots dq_N \exp[-H/\theta] = \\ &= \frac{1}{N!\lambda_B^{3N}} \int_V \dots \int_V dq_1 \dots dq_N \exp[-\tilde{U}/\theta], \quad (3) \end{aligned}$$

где $\lambda_B = h\sqrt{2\pi m\theta}$ — тепловая длина волны де Бройля, $\theta = kT$, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура,

$$\tilde{U} = \sum_{1 \leq i \leq N} u(q_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|) \quad (4)$$

— потенциальная энергия системы.

Введем цилиндрическую систему координат: $q_i = (r_i, \phi_i, z_i)$, $i = \overline{1, N}$. Ось z направим вдоль оси симметрии поры. Выражение (3) при учете (4) можно записать как

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!\lambda_B^{3N}} \int_{\sigma/2}^{L-\sigma/2} \dots \int_{\sigma/2}^{L-\sigma/2} dz_1 \dots dz_N \times \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d\phi_1 \dots d\phi_N \times \\ &\quad \times \int_0^R \dots \int_0^R dr_1 \dots dr_N r_1 \dots r_N \exp[-U/\theta], \quad (5) \end{aligned}$$

где $R = \tilde{r}_p - \sigma/2$,

$$U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|) \quad (6)$$

— потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом.

Объем системы в нашем случае

$$V = \pi \tilde{r}_p^2 L \quad (7)$$

зависит от двух параметров: L — длины системы и \tilde{r}_p — радиуса поры. Обычно радиус поры фиксируют и изучают зависимость давления от $l = L/N$ в статистическом пределе, то есть при $N \rightarrow \infty$, $L \rightarrow \infty$, $l = L/N = \text{const}$.

Свободная энергия системы равна

$$F = -\theta \ln Z. \quad (8)$$

Если пренебречь взаимодействием твердых сфер друг с другом, то в статистическом пределе согласно (5)–(7) свободная энергия запишется как

$$F_0 = \theta N \ln(\rho \lambda^3 / e). \quad (9)$$

Здесь

$$\rho = \frac{N}{\pi R^2 L} = \frac{1}{\pi R^2} l^{-1}, \quad (10)$$

l^{-1} — линейная плотность системы.

Осуществим стандартное разложение для свободной энергии (8) в ряд по степеням ρ , которое при фиксированном R и учете (9) и (10) сводится к разложению по степеням линейной плотности

$$F = F_0 + \theta N \left(\tilde{B}_2 l^{-1} + \frac{1}{2} \tilde{B}_3 l^{-2} + \frac{1}{3} \tilde{B}_4 l^{-3} + \dots \right). \quad (11)$$

Здесь \tilde{B}_n — n -й вириальный коэффициент разложения в ряд по степеням линейной плотности. Он связан с коэффициентами $\tilde{B}_n^{(\rho)}$ разложения в ряд по степеням ρ соотношением

$$\tilde{B}_n = \frac{\tilde{B}_n^{(\rho)}}{(\pi R^2)^{n-1}}. \quad (12)$$

Для рассматриваемой системы при заданном \tilde{r}_p найдем значение l при плотной упаковке частиц

$$l_c = \sqrt{\sigma^2 - (2\tilde{r}_p - \sigma)^2} = \alpha_c \sigma. \quad (13)$$

Удобно ввести безразмерную линейную плотность $x = \sigma/l$. Тогда из (13) имеем

$$x_c = \sigma/l_c = 1/\alpha_c = \frac{1}{\sqrt{1 - (2r_p - 1)^2}} = \frac{1}{2\sqrt{r_p(1 - r_p)}}. \quad (14)$$

Здесь $r_p = \tilde{r}_p/\sigma$. В новых переменных выражение для свободной энергии (11) принимает вид

$$F = F_0 + \theta N \left(B_2 x + \frac{1}{2} B_3 x^2 + \frac{1}{3} B_4 x^3 + \dots \right), \quad (15)$$

где

$$B_n = \frac{\tilde{B}_n}{\sigma^{n-1}} \quad (16)$$

— безразмерные вириальные коэффициенты, связанные согласно (12) и (16) с коэффициентами $\tilde{B}_n^{(\rho)}$.

При плотной упаковке согласно (14), то есть при $x = x_c$, для системы с гамильтонианом (1) статистический интеграл (3) обращается в нуль, а свободная энергия (8) — в бесконечность. Поэтому при больших плотностях ряд для свободной энергии (11), а значит, и (15) сходится медленно. Для ускорения сходимости, следуя [6], представим свободную энергию в виде

$$F = F_0 - N\theta m(x) \ln(1 - \alpha_c x) = F_0 - N\theta f(x) \quad (17)$$

и будем искать функцию $m(x)$, имеющую смысл половины эффективного числа ближайших соседей, в виде ряда

$$m(x) = m_0 + m_1 x + m_2 x^2 + \dots \quad (18)$$

При малых плотностях, то есть при $x \rightarrow 0$, соотношения (15) и (17) должны совпадать. Приравнявая члены при одинаковых степенях x , из (15), (17) и (18) находим m_n через вириальные коэффициенты B_n :

$$\begin{aligned} m_0 &= \frac{B_2}{\alpha_c}, \\ m_1 &= \frac{B_3}{2\alpha_c} - \frac{\alpha_c m_0}{2}, \\ m_2 &= \frac{B_4}{3\alpha_c} - \frac{\alpha_c m_1}{2} - \frac{\alpha_c^2 m_0}{3}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (19)$$

Таким образом, соотношение (17) при учете (18) и (19) полностью определяет выражение для свободной энергии по известным вириальным коэффициентам. При этом данное выражение учитывает асимптотику свободной энергии при больших плотностях.

Полученное выражение для свободной энергии позволяет полностью изучить термодинамические свойства нашей системы.

2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Для рассматриваемой системы давление не является одинаковым для всех направлений. Продольное и поперечное давления отличаются. В продольном направлении система является экстенсивной. Поэтому для вычисления продольного давления p_L мы можем использовать метод пропорционального изменения размеров системы в данном направлении, или метод λ — преобразований Боголюбова [58].

Так как в статистическом пределе \tilde{B}_n не зависят от l , то

$$\begin{aligned} p_L &= -\frac{1}{\pi R^2} \frac{\partial(F/N)}{\partial l} = \\ &= \frac{\theta}{\pi R^2 l} \left(1 + \tilde{B}_2/l + \tilde{B}_3/l^2 + \tilde{B}_4/l^3 + \dots\right). \end{aligned} \quad (20)$$

Введем $p = \pi R^2 p_L$. При $R \rightarrow 0$ p , согласно (20), стремится к давлению в одномерной системе, а

$$\tilde{B}_n \rightarrow \sigma^{n-1}, \quad (21)$$

где $n = 2, 3, \dots$. То есть вириальные коэффициенты (21) стремятся к вириальным коэффициентам для одномерной системы твердых сфер.

Из выражения (20) имеем

$$p = \frac{\theta}{l} \left(1 + \tilde{B}_2/l + \tilde{B}_3/l^2 + \tilde{B}_4/l^3 + \dots\right). \quad (22)$$

Перейдем к безразмерным переменным и запишем (22) в виде

$$\bar{p} = \frac{p\sigma}{\theta} = x + B_2 x^2 + B_3 x^3 + B_4 x^4 + \dots \quad (23)$$

В настоящее время известны первые четыре вириальных коэффициента B_n [5]. При этом для различных значений r_p , удовлетворяющих условию (2), они ведут себя как члены геометрической прогрессии.

В этой связи в работе [5] установлен факт, что уравнение состояния, представленное в виде ряда по степеням давления \bar{p} , лучше описывает при малых и средних плотностях данные машинного эксперимента, чем уравнение (22), являющееся рядом по степеням плотности x .

Действительно, если, исходя из (23), уравнение состояния представить в виде ряда по степеням безразмерного давления

$$\frac{\bar{p}}{x} = 1 + B'_2 \bar{p} + B'_3 \bar{p}^2 + B'_4 \bar{p}^3 + \dots, \quad (24)$$

где

$$\begin{aligned} B'_2 &= B_2, \\ B'_3 &= B_3 - B_2^2, \\ B'_4 &= B_4 - 3B_2 B_3 + 2B_2^3, \\ &\dots \end{aligned} \quad (25)$$

то в силу уравнений (25) коэффициенты B'_n в (24) для $n \geq 3$ будут малы и главный вклад дает член со вторым вириальным коэффициентом.

В настоящей работе мы применим к ряду (22) метод ускоренной сходимости Эйлера, который эффективен для рядов типа геометрической прогрессии. В результате получим

$$\bar{p} = x \left(1 + \frac{B_2 x + B_3'' x^2 + B_4'' x^3 + \dots}{1 - B_2 x}\right). \quad (26)$$

Здесь

$$B_n'' = B_n - B_2 B_{n-1}, \quad n \geq 3. \quad (27)$$

Таким образом, и в данном случае коэффициенты B_n'' будут малы и выражение для давления в основном определяется величиной B_2 . Выражения (26) и (27) позволяют оценить вириальные коэффициенты B_n для $n > 4$, то есть те, которые еще не известны.

На рис. 1 приведена зависимость плотности системы при плотной упаковке x_c согласно (14) (пунктирная линия), а также плотности, при которой имеет место сингулярность уравнения состояния (26) (сплошная линия) от размера поры r_p . Последняя играет роль максимально возможной плотности, которую может иметь система согласно этому уравнению. В интервале по r_p

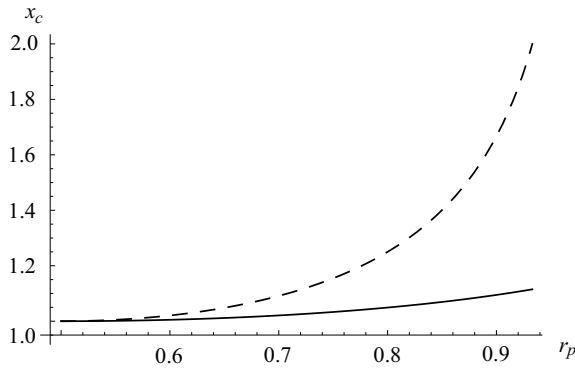


Рис. 1. Зависимость плотности системы при плотной упаковке x_c согласно (14) (пунктирная линия), а также плотности, при которой имеет место сингулярность уравнения состояния (26) (сплошная линия), от размера поры r_p

от 0.5 до 0.6 эти величины близки и уравнение состояния, полученное по методу ускоренной сходимости Эйлера, практически при всех плотностях хорошо совпадает с данными машинного эксперимента.

На рис. 2, а приведена зависимость давления \bar{p} от линейной плотности x для $r_p = 0.52$. Крестиками обозначены данные машинного эксперимента [5], сплошной линией — результаты расчетов, проведенные по формуле (26). При этом уже учет второго вириального коэффициента дает результат, который на рисунке хорошо совпадает с данными машинного эксперимента. Учет третьего и четвертого вириальных коэффициентов приводит к кривым, которые на рисунке неотличимы от данных, полученных при учете лишь второго вириального коэффициента.

На этом же рисунке приведены результаты расчетов по формуле (23), то есть по вириальному разложению, при учете второго вириального коэффициента (пунктирная линия), второго и третьего вириального коэффициентов (штриховая линия) и при учете первых четырех вириальных коэффициентов (штрихпунктирная линия). Непосредственно видно преимущество при больших плотностях использования метода ускоренной сходимости Эйлера для получения уравнения состояния (26) по сравнению с вириальным разложением (23).

Если $r_p \geq 0.7$, то необходимо учитывать асимптотику для свободной энергии при плотностях, близких к плотной упаковке. В этом случае для определений давления исходим из выражения для свободной энергии

в виде (17). В результате получаем

$$\bar{p} = \frac{p\sigma}{\theta} = x \left(1 + \frac{\alpha_c x m(x)}{1 - \alpha_c x} - \frac{dm(x)}{dx} x \ln(1 - \alpha_c x) \right), \quad (28)$$

где, согласно (18),

$$\frac{dm(x)}{dx} = m_1 + 2m_2 x + \dots \quad (29)$$

Таким образом, соотношение (28) при учете (17), (18) и (29) дает искомое выражение для давления.

На рис. 2, б приведена зависимость давления \bar{p} от линейной плотности x для $r_p = 0.70$. Крестиками обозначены данные машинного эксперимента [5], сплошной линией — результаты расчетов, проведенные по формуле (27). При этом число учитываемых вириальных коэффициентов, найденных по методу Эйлера согласно (26) и (27), определяется из условия монотонности функции $m(x)$. При этом $m(x)$ не должно превышать половины эффективного числа ближайших соседей. Данные ограничения, следующие из физических условий, позволяют ввести регуляризацию используемых рядов.

На этом же рисунке пунктирная кривая — результаты расчетов по формуле (24), то есть для разложения по степеням давлений, при учете четырех известных вириальных коэффициентов. Непосредственно видно преимущество предлагаемого подхода для определения уравнений состояния при больших плотностях.

И, наконец, на рис. 2, в приведена зависимость давления \bar{p} от линейной плотности x для $r_p = 0.90$. Крестиками обозначены данные машинного эксперимента [5], сплошной линией — результаты расчетов, проведенные по формуле (27). При этом построение осуществляется аналогично случаю, описанному для рис. 2, б. Здесь пунктирная кривая — результаты расчетов по формуле (24) при учете четырех известных вириальных коэффициентов. И в данном случае непосредственно видно преимущество предлагаемого подхода, сочетающего метод ускоренной сходимости Эйлера с использованием физических условий, следующих из особенностей статистического интеграла системы, то есть комбинированного метода ускоренной сходимости, для определения уравнений состояния при больших плотностях.

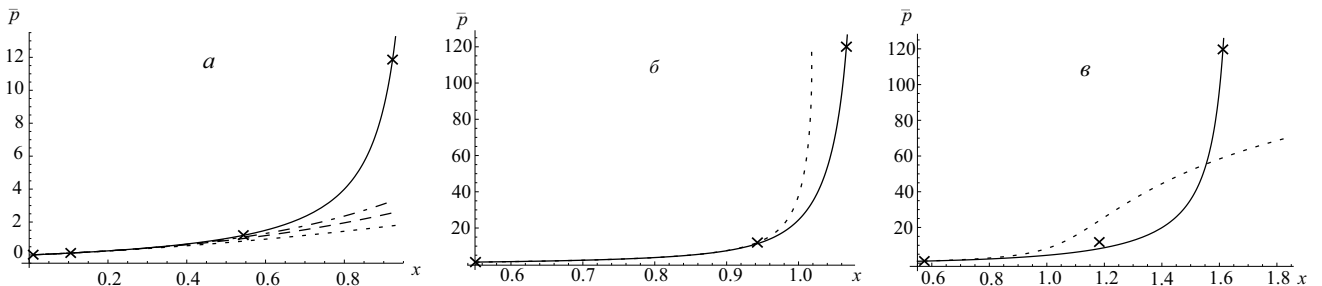


Рис. 2. Зависимость давления \bar{p} от линейной плотности x (крестиками обозначены данные машинного эксперимента). а — $r_p = 0.52$ — результаты расчетов, проведенные по формуле (26) (сплошная линия), результаты расчетов по формуле (23) при учете второго вириального коэффициента (пунктирная линия), второго и третьего вириального коэффициентов (штриховая линия) и при учете первых четырех вириальных коэффициентов (штрихпунктирная линия); б — $r_p = 0.70$ — результаты расчетов, проведенные по формуле (27) (сплошная линия), по формуле (24) (пунктирная кривая); в — $r_p = 0.90$ — результаты расчетов, проведенные по формуле (27) (сплошная линия), по формуле (24) при учете четырех известных вириальных коэффициентов (пунктирная кривая)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложен новый метод решения проблемы, изучаемой на протяжении долгого времени: исследования термодинамических свойств систем многих частиц, находящихся у узких цилиндрических порах. Для этого используется комбинированный метод ускоренной сходимости, сочетающий математический метод Эйлера и ряд физических регуляризирующих условий, следующих из свойств гамильтониана системы.

Полученные результаты сравниваются с данными машинного эксперимента. Для всех рассмотренных случаев найдено хорошее согласие теории и эксперимента. Оно значительно лучше, чем для вириального разложения. Результаты по своей точности превосходят в целом и точность уравнений состояния, найденных на основе использования рядов по степеням давления.

Это удастся сделать при учете лишь первых четырех вириальных коэффициентов. Вначале на основе метода Эйлера оцениваем поведение последующих вириальных коэффициентов, то есть тех, которые нам точно не известны, а затем сравниваем полученные результаты с асимптотическим поведением системы при больших плотностях. Далее, исходя из комбинированного метода ускоренной сходимости, используем выражение для свободной энергии, которое правильно воспроизводит поведение системы как при малых, так и при больших плотностях. Число учитываемых вириальных коэффициентов — как известных точно, так и полученных по методу Эйлера, — определяем из условия согласия поведения функции эффективного числа ближайших соседей с физическими требованиями, вытекающими из постановки задачи.

При очень малых размерах поры задача сводится практически к одномерной и для ее решения достаточно использования лишь метода Эйлера. Но при увеличении поперечных размеров поры растет разница между максимально допустимой плотностью, найденной по методу Эйлера, и плотностью при плотной упаковке сфер. В этом случае и возникает потребность использования комбинированных методов ускоренной сходимости рядов для построения статистической термодинамики система твердых сфер в узких цилиндрических порах.

Поскольку используемый в работе подход основывается на общих термодинамических свойствах системы, то он допускает обобщение и на системы с неотрицательно определенными потенциалами общего вида, а также на системы, находящиеся во внешних полях, и на смеси различных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Godfrey M. J., Moore M. A.* // Phys. Rev. E 2014. **89**. 032111.
2. *Post A. J., Kofke D. A.* // Phys. Rev. A 1992. **45**. P. 939.
3. *Barker J. A.* // Aust. J. Phys. 1962. **15**. P. 127.
4. *Mon K. K., Percus J. K.* // J. Chem. Phys. 2000. **112**. P. 3457.
5. *Mon K. K.* // Phys. Rev. E 2018. **97**. 052114.
6. *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2017. № 1. С. 23. (*Nikolaev P. N.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2017. **72**, N 1. P. 23.)
7. *Sokol P. E., Ma W. J., Herwig K. W., Snow W. M.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. **61**. P. 777.
8. *Kofke D. A., Post A. J.* // J. Chem. Phys. 1993. **98**. P. 4853.
9. *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2018. № 3. С. 26. (*Nikolaev P. N.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2018. **73**, N 3. P. 263.)
10. *Forster C., Mukamel D., Posch J., K.* // Phys. Rev. E 2004. **69**. 066124.
11. *Kamenetskiy I. E., Mon K. K., Percus J. K.* // J. Chem. Phys. 2004. **121**. P. 7355.
12. *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 3. С. 3. (*Nikolaev P. N.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2011. **66**, N 3. P. 207.)
13. *Hansen J.-P., McDonald I.R.* Theory of simple liquids. New York, 2006.
14. *Mayer J. E., Goepfert Mayer M.* Statistical Mechanics. New York, 1977.
15. *Mon K. K.* // J. Chem. Phys. 2014. **140**. 244504.
16. *Kim H., Goddard III W. A., Han K. H.* et al. // J. Chem. Phys. 2011. **134**. 114502.
17. *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 6. С. 48. (*Nikolaev P. N.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2011. **66**, N 6. P. 541.)
18. *Ефимов А. В.* Математический анализ. Специальные разделы. Ч. 1. М.: Высшая школа, 1980.
19. *Hamming R. W.* Numerical methods for scientists and engineers. New York, 1987.
20. *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2016. № 1. С. 31. (*Nikolaev P. N.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2016. **71**, N 1. P. 75.)
21. *Kunz K. S.* Numerical analysis. New York, 1957.
22. *Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А., Самойленко А. М.* Метод ускоренной сходимости в нелинейной механике. Киев, 1969.
23. *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2015. № 2. С. 32. (*Nikolaev P. N.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2015. **70**, N 2. P. 107.)
24. *Tonks L.* // Phys. Rev. 1936. **50**. P. 955.
25. *Westera K., Cowley E. R.* // Phys. Rev. B 1975. **11**. P. 4008.
26. *Carnahan N. F., Starling K. E.* // J. Chem. Phys. 1969. **51**. P. 635.
27. *Schultz A. J., Kofke D. A.* // Phys. Rev. E 2014. **90**. 023301.
28. *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 43. (*Nikolaev P. N.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2014. **69**, N 2. P. 146.)
29. *Bannerman M. N., Lue L., Woodcock L. V.* // J. Chem. Phys. 2010. **132**. 084507.
30. *Ree F. H., Hoover W. G.* // J. Chem. Phys. 1964. **40**. P. 939.
31. *Ree F. H., Hoover W. G.* // J. Chem. Phys. 1967. **46**. P. 4181.
32. *Guggenheim E. A.* // Mol. Phys. 1965. **9**. P. 199.
33. *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 31. (*Nikolaev P. N.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2014. **69**, N 2. P. 134.)
34. *Van Rensburg E. J. J., Torrie G. M.* // J. Phys. A. 1993. **26**. P. 943.
35. *Van Rensburg E. J. J.* // J. Phys. A. 1993. **26**. P. 4805.
36. *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 5. С. 3. (*Nikolaev P. N.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2012. **67**, N 5. P. 413.)
37. *Vlasov A. Y., You X. M., Masters A. J.* // Mol. Phys. 2002. **100**. P. 3313.
38. *Kolafa J., Labik S., Malijevski A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. **6**. P. 2335.
39. *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 3. С. 20. (*Nikolaev P. N.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2013. **68**, N 3. P. 196.)
40. *Labik S., Kolafa J., Malijevski A.* // Phys. Rev. E. 2005. **71**. 021105.
41. *Clisby N., McCoy B.* // J. Stat. Phys. 2004. **114**. P. 1361.
42. *Ma D., Ahmadi G.* // J. Chem. Phys. 1986. **84**. P. 3449.
43. *Nikolaev P. N.* // Soviet Physics Journal. 1977. **20**. P. 400.
44. *Edgal U. F.* // J. Chem. Phys. 1991. **94**. P. 8179.

45. Loeser J. G., Zheng Z., Kais S., Herschbach D. R. // *J. Chem. Phys.* 1991. **95**. P. 4525.
46. Nijboer B. R. A., van Hove L. // *Phys. Rev.* 1952. **85**. P. 777.
47. Ree F. H., Keeler R. N., McCarthy S. L. // *J. Chem. Phys.* 1966. **44**. P. 3407.
48. Bazarov I. P., Nikolaev P. N. // *Theoretical and Mathematical Physics*. 1979. **41**. P. 1116.
49. Naim J. H., Kilpatrick J. E. // *Am. J. Phys.* 1972. **40**. P. 503.
50. Nikolaeva O. P. // *Russian Physics Journal*. 2008. **51**. P. 1174.
51. Kratky K. W. // *Physica A*. 1976. **85**. P. 607.
52. Bazarov I. P., Nikolaev P. N. // *Theoretical and Mathematical Physics*. 1993. **94**. P. 109.
53. Иноземцева Н. Г., Масленников И. И., Садовников Б. И. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2013. № 1. С. 22.
- (Inozemtseva N. G., Maslennikov I. I., Sadovnikov B. I. // *Moscow Univ. Phys. Bull.* 2013. **68**, N 1. P. 21.)
54. Mason E. A., Spurling T. H. *The virial equation of state*. New York, 1969.
55. Бычков М. Е., Савченко А. М., Садовников Б. И. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2015. № 6. С. 55. (Bychkov M. E., Savchenko A. M., Sadovnikov B. I. // *Moscow Univ. Phys. Bull.* 2015. **70**, N 6. P. 484.)
56. Bazarov I. P., Nikolaev P. N. // *Theoretical and Mathematical Physics*. 1981. **47**. P. 356.
57. Герасименко Т. Н., Поляков П. А. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2012. № 3. С. 56. (Gerasimenko T. N., Polyakov P. A. // *Moscow Univ. Phys. Bull.* 2012. **67**, N 3. P. 296.)
58. Боголюбов Н. Н. *Избранные труды по статистической физике*. М.: Издательство Московского университета, 1979.

Free Energy and the Equation of State of a System of Solid Spheres in Narrow Cylindrical Pores

P. N. Nikolaev

Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru.

In this work, the free energy and the equation of state of a system of solid spheres in narrow cylindrical pores are determined using the combined method of accelerated convergence of series. This method includes the Euler method and a method based on taking the behavior of the system into account at high densities near the dense packing and on the idea of the effective number of the nearest neighbors. The results are compared with the data of a computer experiment for three different values of pore size and in all cases good agreement between theory and experiment was obtained. These are much better than the results of virial expansion, and when the transverse pore sizes increase, better than the results found on the basis of a series in powers of pressure as well. The method makes it possible to estimate the limits of applicability of the method of convergence acceleration, based on the transition from a series in density to a series in terms of pressure. To do this, the density with close packing and the maximum allowable density found by the method of Euler are compared. If these densities are close, then only the Euler method can be used. In the case of a significant difference, a combined method of accelerated convergence is required.

Keywords: classical ensemble theory, thermodynamic functions and equations of state, sequences, series and summability.

PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce, 02.30.Lt.

Received 17 November 2018.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2019. **74**, No. 2. Pp. 124–130.

Сведения об авторе

Николаев Павел Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-12-90, e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.