ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Уравнение Гуггенгейма для системы твердых сфер и его обобщение

П. Н. Николаев[1, *]

[1] *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 10.09.2023; после доработки 25.09.2023; подписана в печать 27.09.2023)

В настоящей работе впервые получено обобщенное уравнение Гуггенгейма для системы твердых сфер на основе использования метода ускоренной сходимости Эйлера. Данное уравнение позволяет учитывать произвольное число известных вириальных коэффициентов. Для метастабильной области это уравнение обобщается на случай учета асимптотического поведения свободной энергии при больших плотностях. Полученное выражение для сжимаемости однородной фазы системы твердых сфер описывает данные численного эксперимента в пределах их точности.

PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce, 05.70Fh. УДК: 536

Ключевые слова: теория классических ансамблей, термодинамические функции и уравнения состояния, фазовые переходы.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.78.2360101

ВВЕДЕНИЕ

Уравнение Гуггенгейма было получено эмпирически для уравнения состояния системы твердых сфер [1] с целью улучшения той части уравнения Ван-дер-Ваальса, которая отвечает за отталкивание. При этом основными принципами выбора были следующие. Во-первых, принцип простоты, то есть данное уравнение должно быть не намного сложнее приближения Ван-дер-Ваальса для системы твердых сфер. Во-вторых, оно должно точно воспроизводить точно не один, как приближение Ван-дер-Ваальса, а два вириальных коэффициента. В итоге было получено выражение

$$z = \frac{pV}{NkT} = \frac{1}{(1-y)^4}. \tag{1}$$

Здесь V — объем системы, N — число частиц в ней, T — абсолютная температура, p — давление в системе, k — постоянная Больцмана, $\rho = N/V$ — плотность, $y = v_\sigma \rho$, $v_\sigma = \pi\sigma^3/6$ — объем сферы диаметром σ . В дальнейшем это уравнение часто используется [2–14], хотя с точки зрения современных данных оно не является достаточно точным. Причина использования в основном заключается в его простоте, которая в ряде случаев превалирует над другими свойствами. Это относится, например, к использованию (1) в рамках модифицированного уравнения Ван-дер-Ваальса для оценки целого ряда термодинамических параметров веществ, обладающих сложной структурой [1, 4, 13, 14].

Гуггенгейм перешел от уравнения

$$z = \frac{1}{1-4y}, \tag{2}$$

соответствующего приближению Ван-дер-Ваальса для системы твердых сфер, к (1), так как к середине 60-х годов XX века появился целый ряд выражений для сжимаемости системы твердых сфер, которые были значительно точнее (2), но уступали ему по простоте. Эти выражения были получены на основе самых разных подходов – непосредственного использования метода Гиббса, метода функций распределения, вириального разложения на основе теоремы вириала и других [1, 15–18].

Здесь следует назвать уравнение

$$z = \frac{1+y+y^2}{(1-y)^3}, \tag{3}$$

полученное методом масштабной частицы [15, 16] (Гуггенгейм называет это уравнение уравнением Фриша), а затем Тилем [17] и Вертхеймом [18] на основе использования решения уравнения Перкуса–Йевика [5, 17, 18] и выражения для сжимаемости. Если использовать решение уравнения Перкуса–Йевика и выражение для давления, то получается уравнение [17]

$$z = \frac{1+2y+3y^2}{(1-y)^2}, \tag{4}$$

которое Гуггенгейм называет уравнением Тиля [1].

Уравнения (3) и (4) получаются на основе точного решения уравнения Перкуса–Йевика для системы твердых сфер. В общем случае они не совпадают, что говорит о термодинамической несогласованности уравнения Перкуса–Йевика: известное точное решение этого уравнения приводит к двум различным выражениям для сжимаемости в зависимости от способа вычисления. В течение достаточно долгого времени термодинамическая несогласованность считалась трудно устранимым недостатком, но в дальнейшем эту проблему удалось решить на основе введения мостовой функции [8].

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

Запишем выражение для сжимаемости в виде вириального разложения

$$z = 1 + \bar{b}_2 y + \bar{b}_3 y^2 + \bar{b}_4 y_3 + \bar{b}_5 y^4 + \ldots. \tag{5}$$

В (5) $\bar{b}_i = b_i / {v_\sigma}^{i-1}$, b_i — вириальные коэффициенты. В любом из приближений (1)–(4) безразмерные вириальные коэффициенты определяются формулами, зависящими от целых чисел. Этот факт и использовали Карнахан и Старлинг [19], которые по первым шести вириальным коэффициентам предложили удачную аппроксимацию для $\bar{b}_i$:

$$\bar{b}_i = i^2 + i - 2. \tag{6}$$

Предполагая, что (6) справедливо для произвольного $i \geq 2$, они получили формулу

$$z = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1-y)^3}, \tag{7}$$

которую в дальнейшем стали называть формулой Карнахана–Старлинга. На основе (7) они оценили величину седьмого вириального коэффициента, и согласие оказалось хорошим [19].

После уточнения данных численного эксперимента, а также расчета новых вириальных коэффициентов было установлено, что выражение (7) является наиболее эффективной аппроксимацией для сжимаемости системы твердых сфер среди простых формул [5, 20–33].

В настоящее время система твердых сфер используется в качестве базовой, то есть как основное приближение, для решения самых разнообразных проблем. Для использования системы твердых сфер в качестве базовой системы, наряду с выражением для сжимаемости, необходимо знать и двухчастичную функцию распределения [21].

Выражение для сжимаемости позволяет найти контактное значение этой функции, то есть ее значение для расстояния, равное диаметру твердой сферы. Это является важным вкладом в получение данной функции, так как более сложно, чем вычисление сжимаемости.

При этом выражения для термодинамических функций базовой системы в зависимости от типа задачи должны удовлетворять целому ряду требований, которым трудно удовлетворить на основе одной, пусть даже очень точной или удобной формулы. Поэтому Гуггенгейм предлагал в зависимости от задачи использовать наиболее подходящую формулу, ориентируясь, безусловно, на ее точность [1].

При увеличении информации о системе твердых сфер формулы, используемые для сжимаемости, модифицируются таким образом, чтобы они соответствовали известным вириальным коэффициентам, а также данным численного моделирования.

В работе [29] получено обобщенное уравнение Карнахана–Старлинга для системы твердых сфер на основе использования метода Эйлера ускоренной сходимости рядов [34]. Для этого вириальный ряд преобразован в новый ряд, коэффициенты которого слабо отличаются друг от друга даже при рассмотрении двенадцати известных в настоящее время вириальных коэффициентов. К данному ряду применен метод ускоренной сходимости Эйлера, который в результате позволяет получить обобщенное уравнение Карнахана–Старлинга.

В настоящей работе используется этот метод, а также двукратное применение преобразования Эйлера для получения обобщенного уравнения Гуггенгейма. Полученное в результате уравнение при учете числа вириальных коэффициентов, большего четырех, по своей точности не уступает обобщенному уравнению Капрнахана–Старлинга. Предлагаемый подход также допускает учет асимптотического поведения свободной энергии при больших плотностях, что позволяет описать с высокой степенью точности и метастабильную область.

1. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ВИРИАЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ СФЕР ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА УСКОРЕННОЙ СХОДИМОСТИ ЭЙЛЕРА

Для системы с потенциалом взаимодействия твердых сфер $\Phi(r)$ диаметром σ функция Майера равна

$$f(r) = e^{-\Phi(r)/kT} - 1 = \begin{cases} 0, & r \geq \sigma, \\ -1, & r < \sigma, \end{cases} \tag{8}$$

и для такой системы точно вычисляются второй, третий и четвертый вириальные коэффициенты [22]

$$b_2 = \frac{-1}{2!} \int f(|\, q_1 - q_2 \,|) dq_2 = \frac{2}{3} \pi \sigma^3, \tag{9}$$

$$b_3 = \frac{-2}{3!} \int f(|\, q_1 - q_2 \,|) f(|\, q_2 - q_3 \,|) f(|\, q_3 - q_1 \,|) dq_2 dq_3 = \frac{5}{18} \pi^2 \sigma^6, \tag{10}$$

$$\begin{gathered} b_4 = \frac{-3}{8} \int f(|\, q_1 - q_2 \,|) f(|\, q_2 - q_3 \,|) f(|\, q_3 - q_4 \,|) f(|\, q_4 - q_1 \,|) dq_2 dq_3 dq_4 - \\ - \frac{3}{4} \int f(|\, q_1 - q_2 \,|) f(|\, q_2 - q_3 \,|) f(|\, q_3 - q_4 \,|) f(|\, q_4 - q_1 \,|) f(|\, q_2 - q_4 \,|) dq_2 dq_3 dq_4 - \\ - \frac{1}{8} \int f(|\, q_1 - q_2 \,|) f(|\, q_2 - q_3 \,|) f(|\, q_3 - q_4 \,|) f(|\, q_4 - q_1 \,|) \times f(|\, q_1 - q_3 \,|) f(|\, q_2 - q_4 \,|) dq_2 dq_3 dq_4 = \\ = \frac{\pi^2 \left(219\sqrt{2} - 712\pi + 413 \operatorname{arctg} \sqrt{2}\right)}{7560} \sigma^9. \end{gathered} \tag{11}$$

В (9)–(11) q_i — вектор, определяющий положение центра i-й твердой сферы. При этом результат для четвертого вириального коэффициента (11) часто представлен в различных эквивалентных аналитических формах [22, 32, 33]. В (11) приведено выражение из [22].

Остальные вириальные коэффициенты b_i, начиная с пятого ($i \geq 5$), вычисляются приближенно. В настоящее время с хорошей степенью точности известны вириальные коэффициенты до двенадцатого включительно [20, 22, 29, 33].

При переходе к безразмерным вириальным коэффициентам точные целочисленные значения получаем лишь для $\bar{b}_2 = 4$ и $\bar{b}_3 = 10$.

Рассмотрим теперь выражение для свободной энергии системы твердых сфер, записав его в виде

$$F = F_0 + NkT\varphi. \tag{12}$$

В (12) F_0 — свободная энергия идеального газа, φ — функция y : $\varphi = \varphi(y)$.

Функцию φ можно представить в виде ряда по степеням плотности

$$\varphi = \varphi_2 y + \varphi_3 y^2 + \varphi_4 y^3 + \varphi_5 y^4 + \ldots, \tag{13}$$

где

$$\varphi_i = \frac{\bar{b}_i}{i-1}. \tag{14}$$

Для известных вириальных коэффициентов φ_i в (14) хорошо аппроксимируются рядом целых чисел, а в приближении Карнахана–Старлинга (6) — это просто целые числа $2, 3, 4, 5, \ldots$. Соотношения (12) и (13) полностью определяют свободную энергию системы твердых сфер.

Следуя [29], вводим функцию

$$\chi = \int\limits_0^y \varphi(t) t^2 dt. \tag{15}$$

Подставляя выражение (13) в (15), после интегрирования получаем

$$\chi = y^4 \bar{\chi} = y^4 \left(\chi_2 + \chi_3 y + \chi_4 y^2 + \chi_5 y^3 + \ldots \right). \tag{16}$$

В (16) коэффициенты χ_i определяются из выражений

$$\chi_i = \frac{\bar{b}_i}{(i-1)(i+2)}, \quad i = 2, 3, 4, \ldots. \tag{17}$$

Для известных значений $\bar{b}_i$ коэффициенты в (17) будут близки к единице, а χ_2 и χ_3 точно равны единице. При этом имеет место слабое уменьшение коэффициентов χ_i , начиная с номера $i = 5$ [29], а для $i > 5$ все известные коэффициенты меньше единицы. Следует отметить, что в приближении Карнахана–Старлинга все χ_i равны единице.

Так как коэффициенты ряда для функции χ близки к единице, естественно применить к этому ряду метод ускоренной сходимости Эйлера [29, 34]. Однократное преобразование Эйлера для ряда дает следующий результат:

$$\chi = y^4 \left(\frac{\chi_2}{1-y} + \frac{y}{1-y} \left(\Delta\chi_2 + y\Delta\chi_3 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + y^2 \Delta\chi_4 + y^3 \Delta\chi_5 + \ldots \right) \right). \tag{18}$$

В (18)

$$\Delta\chi_i = \chi_{i+1} - \chi_i, \quad i = 2, 3, 4, \ldots. \tag{19}$$

Использование соотношений (18) и (19) позволяют получить уравнение Карнахана–Старлинга уже при учете лишь второго вириального коэффициента, а также его обобщение на случай использования точных вириальных коэффициентов более высокого порядка. Что касается приближения Карнахана–Старлинга (6), то в этом случае $\Delta\chi_i = 0$, $i = 2, 3, 4, \ldots$, и мы получаем выражение для сжимаемости (7).

Совершим еще одно преобразование Эйлера ряда, стоящего в правой части (18). В результате имеем

$$\chi = y^4 \left(\frac{\chi_2}{1-y} + \frac{y\Delta\chi_2}{1-y} + \frac{y^2}{(1-y)^2} \times \right.$$
$$\left. \times \left(\Delta^2\chi_2 + y\Delta^2\chi_3 + y^2\Delta^2\chi_4 + y^3\Delta^2\chi_5 + \ldots \right) \right). \tag{20}$$

В (20)

$$\Delta^2\chi_i = \Delta\chi_{i+1} - \Delta\chi_i, \quad i = 2, 3, 4, \ldots. \tag{21}$$

Из (20) при учете (21) можно получить, как будет показано ниже, обобщенное уравнение Гуггенгейма и определить границы применимости уравнения (1).

2. ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ СЖИМАЕМОСТИ

Вычислив согласно выражению (20) функцию χ и используя ее определение (15), найдем функцию φ. В результате имеем

$$\varphi = \frac{d\chi(y)}{dy} \Big/ y^2 = \frac{4y - 3y^2}{(1-y)^2}\chi_2 + \frac{5y^2 - 4y^3}{(1-y)^2}\Delta\chi_2 +$$
$$+ \frac{1}{(1-y)^3} \left(\left(6y^3 - 4y^4\right) \Delta^2\chi_2 + \left(7y^4 - 5y^5\right) \Delta^2\chi_3 + \left(8y^5 - 6y^6\right) \Delta^2\chi_4 + \ldots \right). \tag{22}$$

Подставляя (22) в (12), находим выражение для свободной энергии

$$F = F_0 + NkT \times \left(\frac{4y-3y^2}{(1-y)^2}\chi_2 + \frac{5y^2-4y^3}{(1-y)^2}\Delta\chi_2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{(1-y)^3}\left(\left(6y^3-4y^4\right)\Delta^2\chi_2 + \left(7y^4-5y^5\right)\Delta^2\chi_3 + \left(8y^5-6y^6\right)\Delta^2\chi_4 + \ldots \right) \right). \quad (23)$$

Найдем теперь выражение для сжимаемости

$$z = -\frac{V}{NkT}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (24)$$

С учетом (23) выражение (24) принимает вид

$$z = 1 + \frac{4y-2y^2}{(1-y)^3}\chi_2 + \frac{10y^2-12y^3+4y^4}{(1-y)^3}\Delta\chi_2 +$$
$$+\frac{1}{(1-y)^4}\left(\left(18y^3-16y^4+4y^5\right)\Delta^2\chi_2 + \left(28y^4-32y^5+10y^6\right)\Delta^2\chi_3 + \right.$$
$$\left. + \left(40y^5-52y^6+18y^7\right)\Delta^2\chi_4 + \ldots \right). \quad (25)$$

Преобразуем выражение (25), учитывая, что для трехмерной системы твердых сфер $\chi_2 = 1$, $\Delta\chi_2 = 0$. В результате имеем

$$z = \frac{1}{(1-y)^4}\left(1 - 2y^3 + y^4 + \left(18y^3-16y^4+4y^5\right)\Delta^2\chi_2 + \left(28y^4-32y^5+10y^6\right)\Delta^2\chi_3 + \right.$$
$$\left. + \left(40y^5-52y^6+18y^7\right)\Delta^2\chi_4 + \ldots \right). \quad (26)$$

Уравнение Гуггенгейма (1) получается из (26), если в числителе мы пренебрегаем членами, содержащими y^i при $i \geq 3$. Плотность, при которой начинается фазовый переход из однородной в упорядоченную фазу в системе твердых сфер, примерно равна $y \approx 0.5$ [5, 20, 25]. Таким образом, для качественного описания однородной фазы уравнение Гуггенгейма вполне применимо и существенно лучше приближения Ван-дер-Ваальса (2).

На рисунке приведена зависимость сжимаемости от безразмерной плотности. Сплошная линия — результаты расчетов по формуле (26) при учете двенадцати вириальных коэффициентов, штрихпунктирная линия — результаты расчетов в вириальном приближении (5) при учете двенадцати вириальных коэффициентов. Пунктирная линия — результаты расчетов по формуле (26) при учете пяти вириальных коэффициентов, линия из точек — результаты расчетов по обобщенному приближению Карнахана–Старлинга при учете пяти вириальных коэффициентов [29].

Непосредственно видно, что при учете уже пяти вириальных коэффициентов результаты расчетов по формуле (26) существенно лучше результатов при учете пяти вириальных коэффициентов в вириальном разложении (5) (кривая не изображена на рисунке, так как приближение является грубым), а также лучше и при учете двенадцати вириальных коэффициентов в вириальном разложении. Они также сопоставимы по точности с обобщенным приближением Карнахана–Старлинга при учете пяти вириальных коэффициентов.

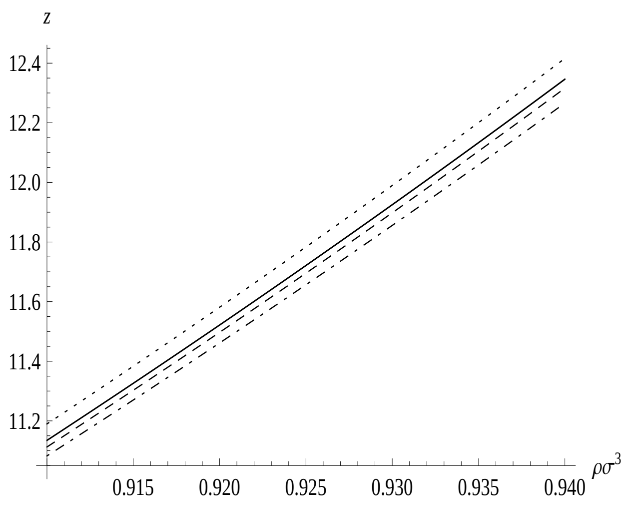

Рисунок. Зависимость сжимаемости z от безразмерной плотности $\rho\sigma^3$. Сплошная линия — результаты расчетов по формуле (26) при учете двенадцати вириальных коэффициентов, штрихпунктирная линия — результаты расчетов в вириальном приближении (5) при учете двенадцати вириальных коэффициентов. Пунктирная линия — результаты расчетов по формуле (26) при учете пяти вириальных коэффициентов, линия из точек — результаты расчетов по обобщенному приближению Карнахана–Старлинга при учете пяти вириальных коэффициентов [29]

При учете двенадцати вириальных коэффициентов расчеты по формуле (26) для однородной стабильной фазы совпадают с расчетами по обобщенному приближению Карнахана–Старлинга при учете аналогичного числа вириальных коэффициентов [29], а также с данными численного эксперимента в пределах точности последних [20, 25] .

Соотношение (26), основанное на результатах вириального разложения и методе ускоренной сходимости, в метастабильной области, как показывают вычисления, дает хорошее приближение, но оно по точности не соответствует современным результатам численного эксперимента.

Проблема состоит в том, что соотношение (26), как и любые другие соотношения данного типа (1)–(5), (7), не учитывает особенность в поведении свободной энергии для системы твердых сфер при больших плотностях — она имеет логарифмическую асимптотику при $y \to \sqrt{2}\pi/6$, то есть при стремлении плотности к плотности при плотной упаковке [35].

Для решения данной проблемы, следуя [29], представим в выражении для свободной энергии (12) функцию φ в виде

$$\varphi = -m(y)\ln(1-ay), \tag{27}$$

где $a = 6/\sqrt{2}\pi$, а $m(y)$ — новая функция, имеющая смысл половины эффективного числа ближайших соседей [29]. В нашем случае для определения вида функции $m(y)$ учтем, что в области стабильной фазы функцию φ можно определять в рамках обобщенного приближения Гуггенгейма, то есть согласно соотношению (22). Поэтому выбираем $m(y)$ в виде

$$m(y) = \frac{\psi}{(1-y)^3}, \tag{28}$$

а функцию $\psi(y)$ ищем в виде ряда

$$\psi(y) = p_0 + p_1 y + p_2 y^2 + p_3 y^3 + \ldots . \tag{29}$$

Коэффициенты p_i в (29) находятся из условия асимптотического совпадения при малых плотностях ряда для функции φ, найденной из (27) при учете (28) и (29), и функции, найденной из выражения (22).

Так как при увеличении плотности увеличивается и эффективное число ближайших соседей, то для реализации этого условия, то есть обеспечения монотонности возрастания функции $m(y)$, ограничиваем число членов ряда в (29). Если же брать бесконечное число членов ряда, то результат для (27) совпадет со случаем (22).

Из соотношений (12), (27), (28) и (29) находим свободную энергию, а затем из (12) и (24) находим выражение для сжимаемости

$$\begin{aligned} z = 1 + \frac{am(y)y}{(1-y)} - y\frac{dm(y)}{dy}\ln(1-ay) = 1 + \frac{a\psi(y)y}{(1-ay)(1-y)^3} - \\ - \frac{(3p_0+p_1)y + 2(p_1+p_2)y^2 + (p_2+3p_3)y^3 + 4p_4y^4 + \ldots}{(1-y)^4}\ln(1-ay). \end{aligned} \tag{30}$$

Проведенные вычисления по формуле (30) показали хорошее совпадение теоретических данных с данными численного моделирования.

Для стабильной однородной фазы уравнения (26) и 30) дают результаты, отличающиеся в пределах точности численного моделировония. Поэтому для стабильной фазы можно ограничиться более простым выражением (26). Если следовать рекомендациям, которые давал Гуггенгейм [1], то уравнений состояния для системы твердых сфер, обладающих примерно одной и той же степенью точностью для определенной области фазовой диаграммы, может быть несколько, а задача состоит в использовании наиболее простого и эффективного соотношения.

Справедливость этих слов подтверждается тем фактом, что задача состоит не только в описании конкретной системы твердых сфер, но и в возможности применения результатов при использовании данной системы в качестве базовой, а также в случае неравновесных процессов для вычисления коэффициентов переноса для плотных газов в рамках теории Больцмана–Энскога [36–39].

Таким образом, проведенные в работе расчеты показали, что обобщенное приближение Гуггенгейма и рассмотренное в работе [29] обобщенное приближение Карнахана–Старлинга при учете двенадцати вириальных коэффициентов отличаются незначительно и позволяют описать данные численного эксперимента в пределах его точности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые получено обобщенное уравнение Гуггенгейма для уравнения состояния системы твердых сфер на основе использования метода Эйлера ускоренной сходимости рядов. Предлагаемый подход допускает обобщение на случай учета произвольного числа точно известных вириальных коэффициентов. В частном случае для однородной фазы найдено уравнение Гуггенгейма (1). Это уравнение автор нашел на эмпирической основе [1] как альтернативу менее точному приближению Ван-дер-Ваальса (2). Оно также воспроизводит точно первые два вириальных коэффициента, что стало, по существу, обязательным после получения точного решения уравнения Перкуса–Йевика для системы твердых сфер, а на его основе — двух уравнений состояния (3) и (4) [17].

Полученное уравнение для сжимаемости (26) при учете двенадцати вириальных коэффициентов совпадают с расчетами по обобщенному приближению Карнахана–Старлинга при учете аналогичного числа вириальных коэффициентов [29], а также с данными численного эксперимента в пределах точности последних [20, 25] .

Для метастабильной области с ростом плотности расхождение теоретических и экспериментальных данных увеличивается и выходит за пределы точности численного эксперимента. Это обусловлено тем, что, как правило, уравнения, являющиеся модификацией вириального разложения, не отражают асимптотического поведения статистического интеграла при больших плотностях. Для решения данной проблемы строится новое выражение для свободной энергии, в котором функция φ берется в форме (27), содержащей новую функцию — половину эффективного числа ближайших соседей $m(y)$, которую в свою очередь выбираем в форме (28), содержащей новый ряд $\psi(y)$ (29).

Число членов ряда в (29) ограничиваем для получения монотонно возрастающей функции $m(y)$, что соответствует физическому смыслу данной величины. Если же брать бесконечный ряд $\psi(y)$, то это приведет к прежнему результату для функции $\varphi(y)$, определяемого выражением (22).

В итоге получаем выражение для сжимаемости (30), которое хорошо описывает как стабильную, так и метастабильную области фазовой диаграммы. Это уравнение точно воспроизводит все известные вириальные коэффициенты, а также описывает фазовую диаграмму однородной системы твердых сфер со степенью точности, соответствующей данным численного эксперимента.

Используемый в работе подход применим для систем с более сложными потенциалами, а также при учете квантовых эффектов для систем, находящихся во внешних полях, и многокомпонентных систем.

[1] *Guggenheim E.A.* // Mol.Phys. **9**. 199. (1965).
[2] *Zhong W., Xiao C., Zhu Y.* // Physca A. **471**. 295. (2017).
[3] *Farzaneh-Gord M., Mohseni-Gharyehsafa B., Toikka A., Zvereva I.* // J. Nat. Gas Sci. Eng. **57**. 305 (2018).
[4] *Bugaev K.A.* // J. Phys. G: **48**. 055105. (2021).
[5] *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. **48**. 584. (1976).
[6] *Ma D., Ahmadi G.* // J. Chem. Phys. **84**. 3449. (1986).
[7] *Wei Y.S., Sadus R.J.* // Int. J. Thermophys. **15**. 1199. (1994).
[8] *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 2. 32. (2019). (Nikolaev P.N. // Moscow Univ. Phys. Bull. **74**, N 2. 124. (2019)).
[9] *Wang W., Khoshkbarchi M.K., Vera J.H.* // Fluid Phase Equilibria. **115**. 25. (1996).
[10] *Miandehy M., Modarress H.* // J. Chem. Phys. **119**. 2716. (2003).
[11] *Rusanov A.I.* // J. Chem. Phys. **121**. 1873. (2004).
[12] *Papari M.M., Moghadasi J., Hosseini S.M., Akbari F.* // J. Mol. Liquids. **158**. 57. (2011).
[13] *Auger E., Cocuelet C., Valtz A., Nala M., Naidoo P., Ramjugemath D.* // Fluid Phase Equilibria **430**. 57. (2016).
[14] *Lopez-Echeverry J.S., Reif-Acherman S., Araujo-Lopez E.* // Fluid Phase Equilibria **447**. 39. (2017).
[15] *Reiss H., Frisch H.L., Lebowitz J.L.* // J. Chem. Phys. **31**. 369. (1959).
[16] *Helfand E., Frisch H.L., Lebowitz J.L.* // J. Chem. Phys. **34**. 1037. (1961).
[17] *Thiele E.* // J. Chem. Phys. **39**. 474. (1963).
[18] *Wertheim M.S.* // J. Math. Phys. **5**. 643. (1964).
[19] *Carnahan N.F., Starling K.E.* // J. Chem. Phys. **51**. 635. (1969).
[20] *Bannerman M.N., Lue L., Woodcock L.V.* // J. Chem. Phys. **132**. 084507. (2010).
[21] *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 3. 26. (2018). (Nikolaev P.N. // Moscow Univ. Phys. Bull. **73**. 263. (2018)).
[22] *Schultz A.J., Kofke D.A.* // Phys. Rev. E **90**. 023301. (2014).
[23] *Kranz W.T., Frahsa F., Zippelius A., Fuchs M., Sperl M.* // Phys. Rev. Fluids **5**. 024305. (2020).
[24] *Wheatley R.J.* // Phys. Rev. Lett. **110**. 200601. (2013).
[25] *Pieprzyk S., Bannerman M.N., Branka A.C.* et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. **21**. N 6. 6886. (2019).
[26] *Bini M., Brancolini G., Tozzini V.* // Front. Mol. Biosci. **9**. 986223 (2022).
[27] *Tian J., Jiang H., Mulero A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. **21**. 13070. (2019).
[28] *Coquand O., Sperl M., Kranz W.T.* // Phys. Rev. E **102**. 032602. (2020).
[29] *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 1. 23. (2017). (Nikolaev P.N. // Moscow Univ. Phys. Bull. **72**. 23 (2017)).
[30] *Liu H.* // Mol. Phys. **119**. e1886364. (2021).
[31] *Chaparro G., Muller E.A.* // J. Chem. Phys. **158**. 184505. (2023).
[32] *Nijboer B.R.A, van Hover L.* // Phys. Rev. **85**. 777. (1952).
[33] *Labik S., Kolafa J., Malijevsky A.* // Phys. Rev. E **71**. 021105. (2005).
[34] *Hamming R.W.* Numerical methods for scientists and engineers. New York, 1986.
[35] *Bazarov I.P., Nikolaev P.N.* // Theoretical and Mathematical Physics. **94**. 109. (1993).
[36] *Sadovnikov B.I., Inozemtseva N.G.* // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. **94**. 615. (1978).
[37] *Sadovnikov B.I., Inozemtseva N.G.* // Theoretical and Mathematical Physics. **31**. 448. (1977).
[38] *Grmela M.* // J. Stat. Phys. **3**. 347. (1971).
[39] *Takata S., Matsumoto T., Hattory M.* // Phys. Rev E **92**. 062110. (2021).

Guggenheim equation for a system of hard spheres and its generalization

P. N. Nikolaev[1,a]

Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University Moscow 119991, Russia.
E-mail: [a] *nikolaev@phys.msu.ru*

In the present work, for the first time, the generalized Guggenheim equation for a system of hard spheres is obtained based on the use of the Euler accelerated convergence method. This equation allows taking into account an arbitrary number of known virial coefficients. For a metastable region, this equation is generalized to the case of taking into account the asymptotic behavior of the free energy at high densities. The resulting expression for the compressibility of the homogeneous phase of a system of hard spheres describes the data of a numerical experiment within their accuracy.

PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce, 05.70.Fh.
Keywords: classical ensemble theory, thermodynamic functions, equations of state, phase transitions.
Received 10 September 2023.
English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2023. **78**, No. 6. Pp. 744–750.

Сведения об авторе
Николаев Павел Николаевич — доктор физико-математических наук, профессор;
тел.:(495)939-12-90, e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.