Новый способ получения уравнения Карнахана–Старлинга и его обобщение

П. Н. Николаев

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

Статья поступила 31.05.2016, подписана в печать 14.06.2016.

В работе получено уравнение Карнахана–Старлинга для системы твердых сфер на основе использования метода Эйлера ускоренной сходимости рядов. Для этого вириальный ряд преобразован в новый ряд, коэффициенты которого слабо отличаются друг от друга даже при рассмотрении одиннадцати известных в настоящее время вириальных коэффициентов. К данному ряду применен метод ускоренной сходимости, который в результате позволяет получить уравнение Карнахана–Старлинга. В настоящей работе это уравнение впервые последовательно выведено на основе использования метода ускоренной сходимости. Данное уравнение обобщается на случай точного воспроизведения всех известных вириальных коэффициентов, а также асимптотического поведения свободной энергии при больших плотностях. Это позволяет описать с высокой степенью точности и метастабильную область. Используемый метод дает уравнение состояния для однородной фазы системы твердых сфер со степенью точности машинного эксперимента.

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

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

Введение

Полученное почти пятьдесят лет назад уравнение Карнахана–Старлинга для уравнения состояния системы твердых сфер [1] решало проблему описания плотных жидкостей. Данное уравнение состояния позволило учесть отталкивающие силы взаимодействия частиц с высокой степенью точности, тогда как притягивающая часть потенциала взаимодействия к этому времени вычислялась достаточно просто.

Прошедшее время показало [2, 3], насколько удачно была сделана полуэмпирическая аппроксимация по имеющимся шести вириальным коэффициентам [4] (справедливости ради следует отметить, что и седьмой вириальный коэффициент авторам статьи [1] был тоже известен [5]). Даже при известных в настоящее время одиннадцати вириальных коэффициентах данная аппроксимация не утратила своей актуальности. Среди простых аналитических уравнений состояния уравнение Карнахана–Старлинга до сих пор является самым точным уравнением, за исключением метастабильной области.

В работе [6] был предложен метод, позволяющий получить точное воспроизведение всех известных вириальных коэффициентов, основанный на использовании структуры уравнения Карнахана–Старлинга. Он был обобщен на молекулярные системы с положительно определенным потенциалом взаимодействия между частицами. При этом в качестве отправной точки использовалось не термическое уравнение состояния, как при получении уравнения Карнахана–Старлинга [1], а выражение для свободной энергии. Но при этом остался открытым вопрос о последовательном получении уравнения Карнахана–Старлинга. Этот вопрос не только имеет общий теоретический интерес, но и приводит к новым численным результатам.

Для решения задач статистической термодинамики приходится использовать ряды теории возмущений. При этом расчет каждого последующего члена такого ряда сопряжен с большими математическими сложностями. Кроме того, получаемые ряды для многих наиболее интересных областей фазовой диаграммы веществ сходятся очень медленно.

По этой причине возникает задача об ускорении сходимости ряда, т. е. его преобразования в другой ряд, который имел бы такую же сумму, как и исходный, но сходился быстрее [7–12]. Несмотря на большие достижения в расчете вириальных коэффициентов, число их весьма ограничено, и этим определяется актуальность использования методов ускоренной сходимости.

Для системы твердых сфер в настоящее время число известных вириальных коэффициентов равно одиннадцати, а для системы с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса — восьми, причем за последние пятьдесят лет точность вычисления этих вириальных коэффициентов значительно возросла [13–36]. Для более сложных потенциалов взаимодействия число известных вириальных коэффициентов еще меньше. В этой связи применение методов ускоренной сходимости рядов теории возмущений является совершенно необходимым условием при использовании вириальных рядов либо более сложных

вариантов рядов теории возмущений [37], при описании состояния вещества при высоких плотностях.

Имеющиеся методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений в статистической термодинамике можно разделить на три группы. В первую очередь это математические методы ускоренной сходимости. Они основаны на чисто математических свойствах рядов, которые либо известны изначально, либо наличие которых предполагается. К математическим методам ускоренной сходимости относятся метод Куммера, метод Эйлера, метод аппроксимаций Паде и целый ряд других [8].

Существо физических методов ускоренной сходимости заключается в том, что, исходя из физических соображений, мы переходим от функций, ряды теории возмущений для которых сходятся медленно, к функциям, для которых ряды теории возмущений сходятся быстрее [12]. В статистической термодинамике основная задача состоит в вычислении статистического интеграла. Для реальных потенциалов взаимодействия его свойства во многом помогают определить те функции, ряды теории возмущений для которых сходятся быстрее.

Для ускорения сходимости рядов теории возмущений исходя из физических соображений следует учитывать также размерность пространства. Надо использовать представление о числе ближайших соседей, поведение системы при больших плотностях, включая метастабильную область и область упорядоченной фазы, особенности поведения различных термодинамических функций [3, 38–50]. Важную роль здесь играет и выбор основного приближения. Достаточно точное уравнение состояния системы твердых сфер необходимо и в случае неравновесных процессов для вычисления коэффициентов переноса для плотных газов в рамках теории Больцмана–Энскога [51–54].

Более общими являются комбинированные методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений. В рамках данного подхода на основе физических соображений осуществляется переход к функциям, ряды теории возмущений для которых сходятся достаточно быстро, а уже для них применяются математические методы ускорения сходимости [9].

В настоящей работе получение уравнения Карнахана–Старлинга сводится к использованию метода Эйлера ускоренной сходимости ряда, полученного на основе ряда по степеням плотности для свободной энергии. Этот ряд обладает тем свойством, что его коэффициенты слабо отличаются друг от друга. Грубо говоря, ряд ведет себя подобно геометрической прогрессии. Однократное применение метода Эйлера [7, 8] к данному ряду при учете только второго вириального коэффициента (и при использовании информации об известных вириальных коэффициентах) позволяет получить уравнение Карнахана–Старлинга.

Последующий учет всех известных вириальных коэффициентов позволяет найти уравнение состояния, описывающее стабильную фазу с точностью современного машинного эксперимента [3]. Метастабильная фаза описывается также достаточно хорошо. Для улучшения совпадения теории и эксперимента в метастабильной области произведен учет асимптотики выражения для свободной энергии системы [6]. То есть для получения окончательного результата мы используем комбинированный метод ускоренной сходимости. В результате получено полное согласие теоретических данных и данных машинного эксперимента.

1. Вириальное разложение для системы твердых сфер

В настоящее время известно одиннадцать вириальных коэффициентов для системы твердых сфер, найденных численно [2]. При этом первые четыре из них, как известно, вычисляются точно. Это позволяет определить уравнение состояния системы с достаточно хорошей степенью точности при малых и средних плотностях. В общем же случае разложение для сжимаемости имеет вид

$$z = \frac{pV}{NkT} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} b_i \rho^{i-1}. \qquad (1)$$

Здесь V — объем системы, N — число частиц в ней, T — абсолютная температура, p — давление в системе, k — постоянная Больцмана, b_i — вириальные коэффициенты, $\rho = N/V$ — плотность.

Перейдем в выражении (1) к безразмерным переменным

$$z = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} \overline{b}_i y^{i-1}. \qquad (2)$$

В разложении для сжимаемости (2) $y = \pi\sigma^3\rho/6$, $\overline{b}_i = b_i\left(6/\pi\sigma^3\right)^{i-1}$, σ — диаметр твердых сфер.

Для дальнейшего рассмотрения удобно исходить из выражения для свободной энергии системы твердых сфер

$$F = F_0 + NkT\phi. \qquad (3)$$

В этом выражении F_0 — свободная энергия идеального газа,

$$\phi = \sum_{i=2}^{\infty} \frac{\overline{b}_i}{i-1} y^{i-1}. \qquad (4)$$

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента $\phi_i = \frac{\overline{b}_i}{i-1}$ ряда (4) от номера вириального коэффициента i для одиннадцати известных на настоящее время вириальных коэффициентов. С хорошей степенью точности эту зависимость можно представить как линейную.

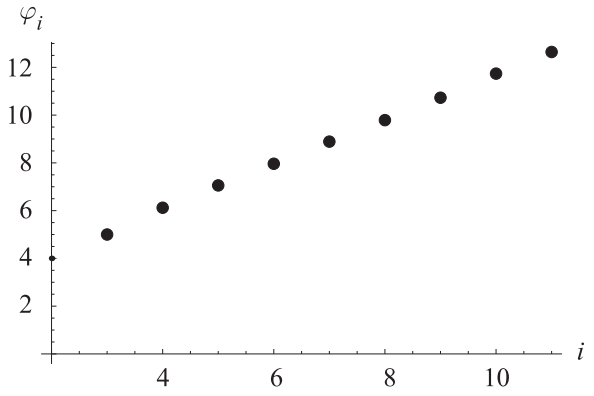


Рис. 1. Зависимость коэффициентов разложения функции ϕ от их номера

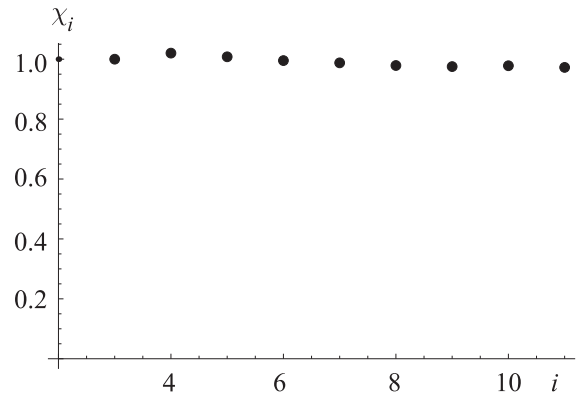


Рис. 2. Зависимость коэффициентов разложения функции χ от их номера

Отсюда нетрудно видеть, что для функции

$$\chi = \int_0^y \phi(t)t^2\,dt = \sum_{i=2}^{\infty} \frac{\overline{b}_i}{(i-1)(i+2)} y^{i+2} \tag{5}$$

коэффициенты $\chi_i = \frac{\overline{b}_i}{(i-1)(i+2)}$ будут близки к единице (рис. 2). При этом обращает на себя внимание слабое уменьшение коэффициентов χ_i начиная с номера $i = 5$. По существу здесь проявляются две основные особенности поведения вириального ряда для системы твердых сфер. Первая состоит в том, что для $i \leqslant 5$ коэффициенты χ_i не меньше единицы, а для $i > 5$ все известные коэффициенты меньше единицы. Удачному учету поведения коэффициентов χ_i — изменению их в окрестности единицы — обязано своим успехом уравнение Карнахана–Старлинга [1–6]. Вторая особенность заключается в том, что поскольку число коэффициентов χ_i, которые меньше единицы, значительно, а интегрально уравнение Карнахана–Старлинга хорошо описывает сжимаемость, то начиная с некоторого номера коэффициенты χ_i возрастают и должны превысить единицу. Вторая особенность обусловлена поведением статистического интеграла при больших плотностях. Ее мы сможем использовать для количественного описания уравнения состояния твердых сфер при больших плотностях, включая метастабильную область [12].

2. Метод ускоренной сходимости для функции χ

Поскольку коэффициенты ряда для функции χ близки к единице, естественно применить к этому ряду метод ускоренной сходимости Эйлера [7]. В результате для χ из (5) имеем

$$\chi = \frac{y^4\left(1 + \sum_{i=4}^{\infty} c_i y^{i-2}\right)}{1-y}. \tag{6}$$

Здесь

$$c_i = \frac{\overline{b}_i}{(i+2)(i-1)} - \frac{\overline{b}_{i-1}}{(i+1)(i-2)}. \tag{7}$$

При выводе (6) мы учли, что $\overline{b}_2/4 = 1$ и $\overline{b}_3/10 = 1$.

Определив, согласно выражению (7), коэффициенты c_i $(i \geqslant 4)$, мы находим функцию χ из (6). Это позволяет определить функцию ϕ из (5):

$$\phi = \frac{\frac{d\chi(y)}{dy}}{y^2} = \frac{4y - 3y^2 + 6c_4y^3 + \sum_{i=4}^{\infty} d_i y^i}{(1-y)^2}, \tag{8}$$

где

$$d_i = (i+3)c_{i+1} - (i+1)c_i. \tag{9}$$

В результате свободная энергия системы (3), согласно (8) и (9), определена полностью.

Найдем теперь из (3) с учетом (8) выражение для сжимаемости:

$$z = 1 + y\frac{d\phi}{dy} = \\ = 1 + \frac{4y - 2y^2 + 18c_4y^3 + (28c_5 - 26c_4)y^4 + \sum_{i=4}^{\infty} e_i y^{i+1}}{(1-y)^3}, \tag{10}$$

где

$$e_i = (i+1)d_{i+1} - (i-2)d_i. \tag{11}$$

Для получения уравнения Карнахана–Старлинга полагаем $c_i = 0$ $(i \geqslant 4)$. При известном в настоящее время числе вириальных коэффициентов данное приближение выполняется с хорошей степенью точности.

В этом случае из выражения (6) находим

$$\chi = \frac{y^4}{1-y}. \tag{12}$$

Соотношение (12) позволяет определить из (8) функцию ϕ:

$$\phi = \frac{4y - 3y^2}{(1-y)^2}. \tag{13}$$

Согласно (10), (11) и (13) находим выражение для сжимаемости

$$z = 1 + \frac{4y - 2y^2}{(1-y)^3} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1-y)^3}. \tag{14}$$

Выражение (14) и есть уравнение Карнахана–Старлинга.

В общем же случае $c_i \neq 0$ для $i \geqslant 4$. Для определения сжимаемости в этом случае необходимо использовать выражение (10), ограничив бесконечный ряд конечным, члены которого определены по известным вириальным коэффициентам.

Соотношение (10) дает выражение для сжимаемости, совпадающее с данными машинного эксперимента в пределах их точности для стабильной области. Такого же согласия в метастабильной области можно достичь, учтя логарифмическую асимптотику в выражении для свободной энергии при больших плотностях [6]. Для этого в выражении для свободной энергии (3) функцию ϕ представим в виде

$$\phi = -m(y)\ln(1-ay), \qquad (15)$$

где $a = 6/\sqrt{2}\,\pi$, а $m(y)$ — новая функция, имеющая смысл половины эффективного числа ближайших соседей [6].

Для определения вида функции $m(y)$ учтем, что в области стабильной фазы функцию ϕ можно определять в рамках обобщенного приближения Карнахана–Старлинга, т. е. согласно соотношению (8). С учетом этого естественно представить $m(y)$ в виде

$$m(y) = \frac{\psi(y)}{(1-y)^2}, \qquad (16)$$

где функцию $\psi(y)$ ищем в виде ряда

$$\psi(y) = p_0 + p_1 y + p_2 y^2 + p_3 y^3 + \ldots, \qquad (17)$$

коэффициенты которого p_i находятся из условия асимптотического совпадения при малых плотностях ряда для функции ϕ, найденной из (15) при учете (16) и (17), и функции, найденной из выражения (8). При этом число членов ряда в (17) ограничим условием, чтобы функция $m(y)$ была монотонно возрастающей, так как при увеличении плотности увеличивается и эффективное число ближайших соседей.

Соотношения (3), (15), (16) и (17) полностью определяют свободную энергию в данном приближении. Из (3) и (10) находим выражение для сжимаемости

$$z = 1+\frac{amy}{1-ay} - y\frac{dm}{dy}\ln(1-ay) = 1+\frac{a\psi y}{(1-ay)(1-y)^2} - \\ - \frac{(2p_0+p_1)y + (p_1+2p_2)y^2 + 3p_3y^3 - (p_3-4p_4)y^4 - \ldots}{(1-y)^3}\times \\ \times \ln(1-ay). \qquad (18)$$

На рис. 3 приведена зависимость сжимаемости от плотности в метастабильной области системы твердых сфер для уравнения Карнахана–Старлинга (14) (пунктирная линия) и согласно уравнению (18) (сплошная линия) при учете одиннадцати вириальных коэффициентов. Здесь точками обозначены данные машинного эксперимента [3], $x = 6y/\pi$. Непосредственно видно улучшение согласия теоретических данных из уравнения (18) с данными машинного эксперимента по сравнению с уравнением Карнахана–Старлинга (14).

Для стабильной фазы уравнения (10) и (18) дают результаты, отличающиеся в пределах точности машинного эксперимента. В этом случае можно ограничиться более простым, хотя и менее общим выражением (10).

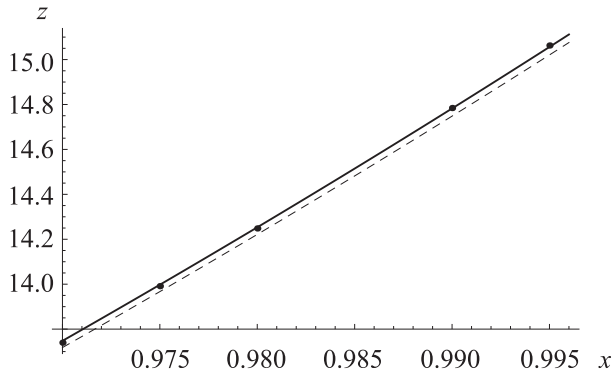


Рис. 3. Зависимость сжимаемости от плотности в метастабильной области системы твердых сфер для уравнения Карнахана–Старлинга (14) (пунктирная линия) и согласно уравнению (18) при учете одиннадцати вириальных коэффициентов. Точками обозначены данные машинного эксперимента

Заключение

В настоящей работе впервые получено уравнение Карнахана–Старлинга для уравнения состояния системы твердых сфер на основе использования метода Эйлера ускоренной сходимости рядов. Данный метод допускает обобщение на точный учет произвольного числа точно известных вириальных коэффициентов. В результате найденное выражение для сжимаемости (10) воспроизводит данные машинного эксперимента в пределах его точности.

Что касается метастабильной области, то при относительно хорошем совпадении для двухфазной области расхождение с ростом плотности становится очевидным. Причина этого видна уже при анализе поведения первых одиннадцати известных вириальных коэффициентов по сравнению с аналогичными коэффициентами, найденными в основном приближении Карнахана–Старлинга, а также учетом поведения статистического интеграла при больших плотностях.

Уравнение Карнахана–Старлинга было получено на основе удачного выбора интерполяционной формулы для вириальных коэффициентов, которая хорошо описывала известные вириальные коэффициенты. В дальнейшем оказалось, что она достаточно хорошо описывает и найденные впоследствии вириальные коэффициенты. Этим обусловлены успехи данного приближения. Предпринимались многочисленные попытки обобщить уравнение Карнахана–Старлинга [38–55].

Но уравнение Карнахана–Старлинга не отражает асимптотическое поведение статистического интеграла при больших плотностях. Согласно (16) в данном приближении начиная с некоторой плотности число ближайших соседей начинает уменьшаться и достигает физически бессмысленных значений. Поэтому для получения непротиворечивых результатов количество учитываемых членов ряда необходимо ограничить. В качестве критерия выступает

физическое требование, ограничивающее характер поведения эффективного числа ближайших соседей.

В результате получаем выражение для сжимаемости (18), которое хорошо описывает как стабильную, так и метастабильную области фазовой диаграммы. Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что используемый в работе метод дает возможность найти обобщенное уравнение Карнахана–Старлинга (18), точно воспроизводящее все известные вириальные коэффициенты, а также описывающее фазовую диаграмму однородной системы твердых сфер со степенью точности, соответствующей современному машинному эксперименту.

Развитый в работе подход применим и для положительно определенных потенциалов общего вида, при учете квантовых эффектов [56]. Его можно обобщить и на системы, находящиеся во внешних полях, смеси различных систем.

Список литературы

1. *Carnahan N.F., Starling K.E.* // J. Chem. Phys. 1969. **51**. P. 635.
2. *Schultz A.J., Kofke D.A.* // Phys. Rev. E. 2014. **90**. 023301.
3. *Bannerman M.N., Lue L., Woodcock L.V.* // J. Chem. Phys. 2010. **132**. 084507.
4. *Ree F.H., Hoover W.G.* // J. Chem. Phys. 1964. **40**. P. 939.
5. *Ree F.H., Hoover W.G.* // J. Chem. Phys. 1967. **46**. P. 4181.
6. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 6. С. 48. (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2011. **66**. P. 541.)
7. *Ефимов А.В.* Математический анализ (специальные разделы). Ч. 1. М., Высшая школа, 1980.
8. *Hamming R.W.* Numerical Methods for Scientists and Engineers. N. Y., 1987.
9. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2016. № 1. С. 60. (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2016. **71**. P. 75.)
10. *Kunz K.S.* Numerical analysis. N. Y., 1957.
11. *Боголюбов Н.Н., Митропольский Ю.А., Самойленко А.М.* Метод ускоренной сходимости в нелинейной механике. Киев, 1969.
12. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.2011. № 3. С. 3. (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2011. **66**. P. 207.)
13. *Nijboer B.R.A., van Hove L.* // Phys. Rev. 1952. **85**. P. 777.
14. *Hoover W.G., Poirier J.C.* // J. Chem. Phys. 1962. **37**. P. 1041.
15. *Ree F.H., Keeler R.N., McCarthy S.L.* // J. Chem. Phys. 1966. **44**. P. 3407.
16. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2015. № 2. С. 32. (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2015. **70**. P. 107.)
17. *Mason E.A., Spurling T.H.* The virial equation of state. N. Y., 1969.
18. *Naim J.H., Kilpatrick J.E.* // Amer. J. Phys. 1972. **40**. P. 503.
19. *Kratky K.W.* // Physica A. 1976. **85**. P. 607.
20. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 43. (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2014. **69**. P. 146.)
21. *Kratky K.W.* // Physica A. 1977. **87**. P. 584.
22. *Kratky K.W.* // J. Stat. Phys. 1982. **27**. P. 533.
23. *Kratky K.W.* // J. Stat. Phys. 1982. **29**. P. 129.
24. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 31. (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2014. **69**. P. 134.)
25. *Van Rensburg E.J.J., Torrie G.M.* // J. Phys. A. 1993. **26**. P. 943.
26. *Van Rensburg E.J.J.* // J. Phys. A. 1993. **26**. P. 4805.
27. *Vlasov A.Y., You X.M., Masters A.J.* // Mol. Phys. 2002. **100**. P. 3313.
28. *Kolafa J., Labik S., Malijevský A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. **6**. P. 2335.
29. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 5. С. 3. (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2012. **67**. P. 413.)
30. *Labik S., Kolafa J., Malijevský A.* // Phys. Rev. E. 2005. **71**. 021105.
31. *Clisby N., McCoy B.* // J. Stat. Phys. 2004. **114**. P. 1361.
32. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 3. С. 20. (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2013. **68**. P. 196.)
33. *Rosenbluth M.N., Rosenbluth A.W.* // J. Chem. Phys. 1954. **22**. P. 881.
34. *Clisby N., McCoy B.* // J. Stat. Phys. 2006. **122**. P. 15.
35. *Wheatley R.J.* // Phys. Rev. Lett. 2013. **110**. 200601.
36. *Zhang C., Pettitt B.M.* // Mol. Phys. 2014. **112**. P. 1427.
37. *Bazarov I.P., Nikolaev P.N.* // Theor. Math. Phys. 1993. **94**. P. 109.
38. *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**, N 4. P. 587.
39. *Speedy R.J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. **9**. P. 8591.
40. *Вагин Д.В., Поляков П.А., Русакова Н.Е.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2009. № 2. С. 29. (*Vagin D.V., Polyakov P.A., Rusakova N.E.* // Moscow University Phys. Bull. 2009. **64**. P. 133.)
41. *Bazarov I.P., Nikolaev P.N.* // Theor. Math. Phys. 1977. **31**. P. 361.
42. *Akimov M.L., Vagin D.V., Polyakov O.P.* et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2007. **71**. P. 1556.
43. *Speedy R.J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. **10**. P. 4387.
44. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2010. № 3. С. 3. (*Nikolaev P.N.* // Moscow University Phys. Bull. 2010. **65**. P. 159.)
45. *Woodcock L.V.* // Nature. 1997. **385**. P. 141.
46. *Alder B.J., Carter B.P., Young D.A.* // Phys. Rev. 1969. **183**. P. 831.
47. *Hill T.L.* Statistical Mechanics. N. Y.; Toronto; L., 1956.
48. *Bazarov I.P., Nikolaev P.N..* // Theor. Math. Phys. 1981. **47**. P. 356.
49. *Bruce A.D., Wilding N.B., Ackland G.J.* // Phys. Rev. Lett. 1997. **79**. P. 3002.
50. *Wang L., Xu N.* // Phys. Rev. Lett. 2014. **112**. 055701.
51. *Sadovnikov B.I., Inozemtseva N.G.* // Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications. 1978. **94**. P. 615.
52. *Inozemtseva N.G., Sadovnikov B.I.* // Theor. Math. Phys. 1977. **31**. P. 448.

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 University Phys. Bull. 2013. **68**. P. 21.)
54. *Иноземцев В.И., Масленников И.И.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 2. С. 3. (*Inozemtsev V.I., Maslennikov I.I.* // Moscow University Phys. Bull. 2013. **68**. P. 97.)
55. *Santos A., Lopez de Haro M.* // J. Chem. Phys. 2009. **130**. P. 214104.
56. *Sesé L.M.* // J. Chem. Phys. 2007. **126**. P. 164508.

A new method to obtain the Carnahan–Starling equation and its generalization

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.

We obtain the Carnahan–Starling equation for a system of hard spheres using the Euler method of accelerated series convergence. For this purpose, the virial series is transformed into a new series with coefficients that differ slightly from each other, even when considering the eleven currently known virial coefficients. The method of accelerated convergence was applied to this series; it allowed us to obtain the Carnahan–Starling equation. In this work, this equation is derived for the first time using the method of accelerated convergence. It is generalized to accurately reproduce all of the known virial coefficients and the asymptotic behavior of the free energy at high densities. This also makes it possible to describe a metastable region with a high degree of accuracy and to obtain the equation of state for a homogeneous system of hard spheres with the accuracy of a computer experiment.

Keywords: classical ensemble theory, thermodynamic functions, equations of state, phase transitions.
PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce, 05.70.Fh.
Received 31 May 2016.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2017. **71**, No. 1. Pp. 23–28.

Сведения об авторе

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