

## Свободная энергия и уравнения состояния двумерных систем твердых сфер для однородных стабильных и метастабильных фаз

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*

(Статья поступила 14.06.2018; Подписана в печать 21.08.2018)

В работе получены свободная энергия и уравнение состояния для однородной фазы систем двумерных твердых сфер, которые эффективны как для стабильных, так и для метастабильных фаз. Для этого вначале вириальный ряд преобразован в новый ряд, коэффициенты которого слабо отличаются друг от друга для известных в настоящее время вириальных коэффициентов. К данному ряду применен метод ускоренной сходимости Эйлера. Совершая обратное преобразование, мы получаем для сжимаемости новое уравнение, которое, как показывают расчеты, значительно точнее вириального уравнения. Полученное уравнение аналогично уравнению Карнахана-Старлинга для трехмерной системы. Но в отличие от последнего оно точно воспроизводит все известные вириальные коэффициенты. Далее данное уравнение обобщается на случай воспроизведения асимптотического поведения свободной энергии при больших плотностях. Это позволяет описать с высокой степенью точности и метастабильную область.

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

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

### ВВЕДЕНИЕ

При решении задач статистической физики особую роль играет система твердых сфер, в том числе — ее частный случай — двумерная система, или система твердых дисков [1–3]. Это обусловлено целым рядом причин, главной из которых является, с одной стороны, простота этой системы, а с другой — широкое использование ее при построении рядов теории возмущений для более сложных потенциалов [3–7]. Двумерная система представляет собой и самостоятельный интерес для решения проблемы описания поверхностных явлений [8–10].

В данной работе мы используем предложенный в [4] метод для получения уравнения Карнахана-Старлинга [11], решившего в свое время проблему описания плотных жидкостей. В [4] удачная полуэмпирическая аппроксимация, впервые сделанная в работе [11], была заменена методом ускоренной сходимости Эйлера.

Задачи об ускорении сходимости рядов, то есть преобразовании их в другой ряд, который имеет такую же сумму, но сходится быстрее [12–17], используются в статистической физике давно [18–22]. Это обусловлено трудностями, которые возникают при вычислении вириальных коэффициентов высших порядков. Они же определяют актуальность использования методов ускоренной сходимости.

Для системы твердых дисков в настоящее время известно десять вириальных коэффициентов. Несмотря

на их значительное количество, оно не позволяет вириальному уравнению описать современные данные машинного эксперимента с хорошей степенью точности, особенно в метастабильной области.

Рассмотрим вкратце три основные группы методов ускоренной сходимости рядов теории возмущений, которые используются в статистической термодинамике. В первую очередь следует отметить математические методы ускоренной сходимости, которые основаны на чисто математических свойствах рядов. Эти свойства известны либо изначально, либо мы предполагаем их наличие. Здесь следует назвать метод аппроксимант Паде, метод Куммера, метод Эйлера.

Во-вторых, следует обратить внимание на физические методы ускоренной сходимости. Здесь мы, исходя из физических соображений, переходим от функций, ряды теории возмущений для которых сходятся медленно, к функциям, для которых ряды теории возмущений сходятся быстрее.

Данное направление восходит к известной работе Тонкса [23], который использовал тот факт, что с возрастанием плотности давление также возрастает вне зависимости от размерности пространства. В результате для одномерного случая ему удалось найти точное термическое уравнение состояния для одномерной системы сфер (или твердых стержней), которое в настоящее время называется уравнением Тонкса. Данный метод он применил также и к двумерным системам твердых сфер (или твердых дисков) и трехмерным системам твердых сфер, которые принято называть твердыми сферами. Эти уравнения точно воспроизводили все известные на то время вириальные коэффициенты.

В классической статистической термодинамике основная задача состоит в вычислении статистического

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

интеграла [4, 24]. При возрастании плотности он стремится к нулю. Это обуславливает характерную логарифмическую особенность для свободной энергии, а также особенности для всех термодинамических функций, которые получаются на ее основе с помощью дифференцирования. И, наконец, анализ поведения статистических систем в кристаллическом состоянии приводит к выводу, что в логарифмической части свободной энергии следует учитывать не только ее пропорциональность числу частиц системы, что является общим свойством для термодинамических потенциалов, но и пропорциональность дополнительному параметру - половине эффективного числа ближайших соседей. Последнее связано с размерностью пространства.

Все указанные выше свойства для реальных потенциалов взаимодействия во многом помогают решить проблему ускорения сходимости рядов теории возмущений, то есть определить те функции, ряды теории возмущений для которых сходятся быстрее.

Во многом решению рассматриваемой проблемы помогает отмеченная выше информация об асимптотических свойствах статистического интеграла, что позволяет выделить особенности у функций и свести задачу об их вычислении к задаче вычисления регулярных функций, ряды которых обычно сходятся быстрее.

Получение на этой основе уравнений состояния является также важным и для неравновесных процессов, так как для системы твердых дисков оно определяет контактное значение радиальной функции распределения [24], которое входит в уравнение Больцмана-Энскога.

К третьей группе относятся комбинированные методы ускоренной сходимости, которые сочетают в себе возможности первых двух методов и поэтому являются более общими. Здесь используются и физические соображения для осуществления перехода к функциям, ряды теории возмущений для которых сходятся достаточно быстро, и применяются математические методы ускорения сходимости [4, 24]. Причем порядок выполнения данных операций может быть различным.

В данной работе вначале получено термическое уравнение состояния для системы твердых дисков на основе использования метода Эйлера ускоренной сходимости. Для этого вириальный ряд, известные коэффициенты которого примерно пропорциональны их номеру, преобразуется в новый ряд, коэффициенты которого слабо отличаются друг от друга и примерно равны единице при соответствующем выборе приведенной плотности. То есть ряд ведет себя подобно геометрической прогрессии. К нему и применяется однократно метод Эйлера [12, 13]. Из полученного уравнения с помощью обратного преобразования получается выражение для сжимаемости, а затем и свободная энергия системы.

Как показывают расчеты, учет всех известных вириальных коэффициентов позволяет найти уравнение состояния, описывающее стабильную фазу с точностью современного машинного эксперимента для двумерной

системы твердых сфер [25]. Для улучшения совпадения теории и эксперимента в метастабильной области учтена асимптотика свободной энергии двумерной системы твердых сфер при больших плотностях [24]. В результате получено новое выражение для свободной энергии и новое уравнение состояния. Они находятся в полном согласии с современными данными машинного эксперимента.

### 1. ВИРИАЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДЛЯ ДВУМЕРНОЙ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ СФЕР

В общем случае разложение для сжимаемости рассматриваемой системы по степеням плотности, или вириальное разложение, имеет вид

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

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

Перейдем в выражении (1) к безразмерным переменным

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

В разложении для сжимаемости (2)  $y = \pi \sigma^2 \rho / 4$ ,  $\bar{b}_i = b_i (4/\pi \sigma^2)^{i-1}$ ,  $\sigma$  — диаметр двумерных твердых сфер, или дисков.

В настоящее время известно десять вириальных коэффициентов для двумерной системы твердых сфер [26]. При этом первые четыре из них, как известно, вычисляются точно:

$$\begin{aligned} \bar{b}_2 &= 2, & \bar{b}_3 &= \frac{16}{3} - \frac{4\sqrt{3}}{\pi} \approx 3.128018, \\ \bar{b}_4 &= 16 - 36 \frac{\sqrt{3}}{\pi} + \frac{80}{\pi^2} \approx 4.257854. \end{aligned} \quad (3)$$

Остальные определены численно:

$$\begin{aligned} \bar{b}_5 &= 5.33689664(64), \\ \bar{b}_6 &= 6.363026(11), \\ \bar{b}_7 &= 7.352080(28), \\ \bar{b}_8 &= 8.318668(62), \\ \bar{b}_9 &= 9.27236(29), \\ \bar{b}_{10} &= 10.2161(41). \end{aligned} \quad (4)$$

Данные коэффициенты (3) и (4) позволяют определить уравнение состояния системы, определяемое уравнением (2) с достаточно хорошей степенью точности при малых и средних плотностях.

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента  $\bar{b}_i$  ряда (2) от номера вириального коэффициента  $i$  для

десяти известных на настоящее время вириальных коэффициентов. С хорошей степенью точности эту зависимость можно представить как линейную.

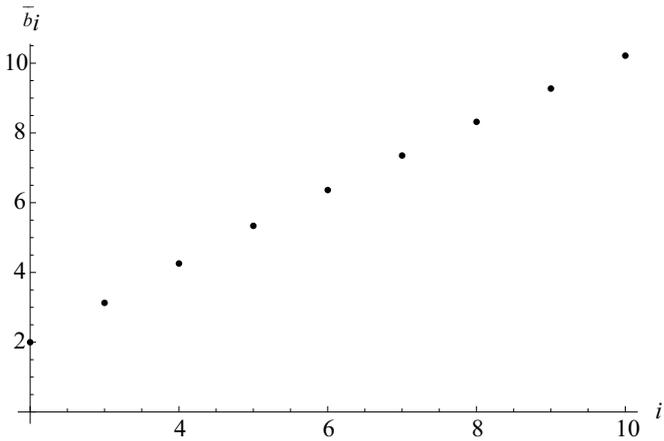


Рис. 1: Зависимость вириальных коэффициентов от их номера

Отсюда нетрудно видеть, что для функции

$$\chi = \int_0^y \phi(t) dt = \sum_{i=2}^{\infty} \frac{\bar{b}_i}{i} y^i \tag{5}$$

коэффициенты  $\chi_i = \frac{\bar{b}_i}{i}$  будут близки к единице (рис. 2).

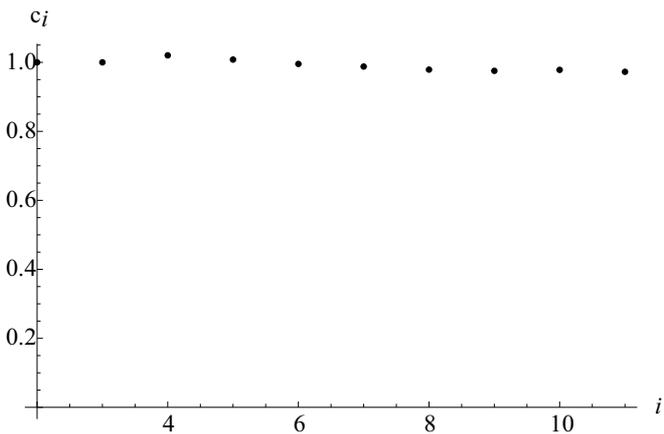


Рис. 2: Зависимость коэффициентов разложения функции  $\chi$  от их номера

## 2. МЕТОД УСКОРЕННОЙ СХОДИМОСТИ ДЛЯ ФУНКЦИИ $\chi$ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Поскольку коэффициенты ряда для функции  $\chi$  близки к единице, естественно применить к этому ряду метод ускоренной сходимости Эйлера [12]. В результате

для  $\chi$  из (5) имеем

$$\chi = \frac{y^2 (1 + \sum_{i=3}^{\infty} c_i y^{i-2})}{1 - y}. \tag{6}$$

Здесь

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

При выводе (6) мы учли, что  $\bar{b}_2/2 = 1$ .

Определив согласно выражению (7) коэффициенты  $c_i (i \geq 3)$ , мы находим функцию  $\chi$  из (6). Это позволяет определить функцию  $\phi$  из (5):

$$\phi = \frac{d\chi(y)}{dy} = \frac{2y - y^2 + 3c_3 y^2 + \sum_{i=3}^{\infty} d_i y^i}{(1 - y)^2}, \tag{8}$$

где

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

В результате уравнение состояния системы (2) согласно (7), (8) и (9) определено полностью

$$z = 1 + \phi = 1 + \frac{2y - y^2 + 3c_3 y^2 + \sum_{i=3}^{\infty} d_i y^i}{(1 - y)^2} + \frac{1 + 3c_3 y^2 + \sum_{i=3}^{\infty} d_i y^i}{(1 - y)^2}. \tag{10}$$

Если положить  $c_3 = 0$ ,  $d_i = 0 (i \geq 3)$ , то в этом случае выражение (10) принимает вид

$$z = \frac{1}{(1 - y)^2}. \tag{11}$$

Это уравнение относительно хорошо описывает все известные в настоящее время вириальные коэффициенты, хотя впервые оно было получено в работе [27] на основе использования метода масштабной частицы (scaled particle theory). В то время это уравнение хорошо описывало данные машинного эксперимента своего времени.

В дальнейшем данные машинного эксперимента, особенно при малых и средних плотностях, уточнялись и позже в работе [28] появляется модификация уравнения (11) вида

$$z = \frac{1 + y^2/8}{(1 - y)^2}. \tag{12}$$

Данное уравнение лучше описывало данные машинного эксперимента при малых и средних плотностях, чем уравнение (11), но при больших плотностях согласие было хуже.

Если в уравнении (10) положить  $d_i = 0 (i \geq 3)$ , то в этом случае выражение принимает вид

$$z = \frac{1 + 0.128018y^2}{(1 - y)^2}. \tag{13}$$

Уравнение (13) очень близко к уравнению (12), но в отличие от последнего точно воспроизводит не только второй, но и третий вириальный коэффициент.

Если же теперь в уравнении (10) положить  $d_i = 0$  ( $i \geq 4$ ), то в этом случае выражение принимает вид

$$z = \frac{1 + 0.128018y^2 + 0.00182y^3}{(1 - y)^2}. \quad (14)$$

Последнее уравнение точно воспроизводит вириальные коэффициенты до четвертого включительно. Из выражения (14) мы видим, что ряд в числителе дроби сходится быстро и этим отличается от медленно сходящегося вириального разложения (2).

Продолжая данную процедуру, мы получаем все новые соотношения, которые отражают длительный процесс, который прошел в статистической термодинамике системы твердых дисков за последние сорок лет [26]. Но здесь он представляется как единый метод учета известных вириальных коэффициентов на основе использования метода ускоренной сходимости Эйлера.

Если учесть все известные на настоящее время вириальные коэффициенты, то получаем уравнение, хорошо описывающее экспериментальные данные в области стабильной фазы. Согласие для метастабильной области хуже. Объяснить это можно тем фактом, что в метастабильной области при больших плотностях становятся важными члены высших порядков, которые трудно непосредственно учесть на основе вириального разложения, так как сложности при вычислении коэффициентов высших порядков значительны, и данный ряд будет всегда существенно ограничен по числу членов.

Само же выражение для сжимаемости (10) получено на основе анализа нескольких первых вириальных коэффициентов и метода ускоренной сходимости Эйлера.

### 3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Соотношение (10) дает выражение для сжимаемости, позволяющее определить интегрированием и свободную энергию системы

$$F = F_0 + NkT\psi. \quad (15)$$

где

$$\psi(y) = \int_0^y (\phi(t)/t) dt, \quad (16)$$

$F_0$  — свободная энергия идеального газа.

Если положить  $c_3 = 0$ ,  $d_i = 0$  ( $i \geq 3$ ), то в этом случае выражение (15) при учете (16) принимает вид

$$F = F_0 + NkT \left[ \frac{y}{1-y} - \ln(1-y) \right]. \quad (17)$$

Из уравнения (17) получается уравнение состояния (11).

Если теперь положить  $d_i = 0$  ( $i \geq 3$ ), то в этом случае выражение (15) принимает вид

$$F = F_0 + NkT \left[ \frac{y(1+3c_3)}{1-y} - (1-3c_3) \ln(1-y) \right]. \quad (18)$$

Из уравнения (18) получается уравнение состояния (13). Эти уравнения воспроизводят характеристики системы с точностью до третьего вириального коэффициента включительно.

Если же теперь положить  $d_i = 0$  ( $i \geq 4$ ), то в этом случае выражение (15) принимает вид

$$F = F_0 + NkT \left[ \frac{y(1+3c_3+d_3(2-y))}{1-y} - (1-3c_3-2d_3) \ln(1-y) \right]. \quad (19)$$

Из последнего уравнения получается уравнение состояния (14), и оба эти уравнения (19) и (14) описывают рассматриваемую систему с точностью до четвертого вириального коэффициента включительно.

В общем же случае интегрирование в (15) приводит к бесконечным рядам

$$F = F_0 + NkT [y(1+3c_3+d_3(2-y)+d_4(3-y(3-y)/2)+\dots)(1-y) - (1-3c_3-2d_3-2d_4-\dots) \ln(1-y)]. \quad (20)$$

В силу своего определения  $y$  изменяется в пределах  $0 \leq y \leq y_c = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0.9069$ . Здесь  $y_c$  — значение  $y$  при плотной упаковке. Таким образом, выражение (20) при плотной упаковке не имеет особенностей, что должно быть согласно характеру гамильтониана системы. Это возникает из-за того, что данное выражение получено на основе анализа ограниченного количества вириальных коэффициентов.

Для учета характерной особенности свободной энергии в области плотной упаковки функцию  $\psi$  в (15) представим в виде

$$\psi = -m(y) \ln(1-ay), \quad (21)$$

где  $a = 1/y_c = 2\sqrt{3}/\pi$  — постоянная, определяемая значением плотности при плотной упаковке, а  $m(y)$  — новая функция, имеющая смысл половины эффективного числа ближайших соседей [4]. В результате (21), а значит и свободная энергия (15) имеет характерную логарифмическую особенность.

Для определения вида функции  $m(y)$  исходим из (20) и представим ее в виде

$$m(y) = \frac{\varsigma(y)}{(1-y)}, \quad (22)$$

а функцию  $\varsigma(y)$  ищем в виде ряда

$$\varsigma(y) = p_0 + p_1y + p_2y^2 + p_3y^3 + \dots, \quad (23)$$

коэффициенты которого  $p_i$  находятся из условия асимптотического совпадения при малых плотностях ряда для функции  $\psi$ , найденной из (15) при учете (21) - (23), и функции, найденной из вириального разложения

$$F = F_0 + NkT \sum_{i=2}^{\infty} \frac{\bar{b}_i}{i-1} y^{i-1}. \quad (24)$$

При этом число членов ряда в (23) ограничим условием, чтобы функция  $m(y)$  была монотонно возрастающей.

Найдем теперь из (15) при учете (21)–(24) выражение для сжимаемости

$$\begin{aligned} z = 1 + y \frac{d\Psi}{dy} &= 1 + \frac{am(y)y}{1-ay} - yy \frac{dm(y)}{dy} \ln(1-ay) = \\ &= 1 + \frac{a\zeta(y)y}{(1-ay)(1-y)} - \frac{y\varsigma(y)}{(1-y)^2} \ln(1-ay) - \\ &\quad - \frac{y(p_1 + p_2y + \dots)}{(1-y)} \ln(1-ay). \end{aligned} \quad (25)$$

Таким образом, мы нашли выражение для свободной энергии системы (15) и уравнение состояния (25), которые при учете выражений (16), (21) - (24) не только воспроизводят все известные вириальные коэффициенты, но и правильно описывают асимптотику при больших плотностях.

Сравнение сжимаемости, полученной из уравнения (25), с данными машинного эксперимента [26] показывает хорошее согласие как в области стабильной, так и метастабильной фаз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены свободная энергия и уравнение состояния для однородной системы двумерных твердых сфер. Найденные выражения точно воспроизводят все известные вириальные коэффициенты, а также правильную асимптотику при больших плотностях. Они эффективны для описания как стабильных, так и метастабильных фаз для рассматриваемых систем.

Метод получения уравнения состояния и свободной энергии основан на преобразовании вириального ряда в новый ряд и применения к последнему метода ускоренной сходимости Эйлера. Аналогичный метод был использован в работе [4] для получения обобщенного уравнения Карнахана-Старлинга для трехмерной системы твердых сфер.

Непосредственно видно, что в случае одномерной системы твердых сфер метод ускоренной сходимости Эйлера можно применять непосредственно к вириальному ряду. В результате получаем хорошо известное

уравнение Тонкса, которое является точным уравнением состояния для данной системы. Сказанное выше позволяет обобщить предлагаемый метод и на получение уравнения состояния для системы твердых сфер в пространстве с произвольной размерностью.

Данный метод допускает обобщение на точный учет произвольного числа точно известных вириальных коэффициентов. В результате найденное выражение для свободной энергии и сжимаемости воспроизводит современные данные машинного эксперимента в пределах его точности.

Для метастабильной области, то есть аналитического продолжения уравнений в двухфазную область, расхождение с ростом плотности становится очевидным. Причина этого находится в поведении статистического интеграла при больших плотностях. Аппроксимация только на основе учета вириальных коэффициентов, за исключением одномерной системы, не способна воспроизвести эту особенность.

Поэтому в работе произведен учет асимптотического поведения свободной энергии при больших плотностях. Для этого введено представление об эффективном числе ближайших соседей, на которое налагается требование, чтобы оно монотонно возрастало с ростом плотности. Само эффективное число ближайших соседей ищется в виде ряда, и для получения непротиворечивых результатов количество учитываемых членов ряда необходимо ограничить. В данном случае в качестве критерия выступает физическое требование, ограничивающее характер поведения эффективного числа ближайших соседей.

В результате получаем выражение для свободной энергии (15) и для сжимаемости (25), которое хорошо описывает как стабильную так и метастабильную области фазовой диаграммы. Полученные результаты позволяют утверждать, что используемый в работе метод дает возможность точно воспроизводить все известные вириальные коэффициенты, правильно воспроизводить поведение системы при больших плотностях, а также описывать фазовую диаграмму однородной двумерной системы твердых сфер со степенью точности, соответствующей современному машинному эксперименту.

Общность предлагаемого подхода состоит и в том, что на его основе, как показано в работе, могут быть получены при определенных допущениях многие наиболее широко используемые для описания двумерной системы твердых сфер уравнения.

Предлагаемый в работе подход применим и для положительно определенных потенциалов общего вида, а также при учете квантовых эффектов. Его можно обобщить и на системы, находящиеся во внешних полях, смеси различных систем. Все это дает возможность более точного изучения большинства наиболее широко используемых в статистической термодинамике базовых систем.

- [1] Guerra R. E., Kelleher C. P., Hollingsworth A. D., Chaikin P. M. *Nature*. 2018. **554**. P. 346.
- [2] Sun T., Xian J., Zhang H., Zhang Z., Zhang Y. *J. Chem. Phys.* 2017. **147**. 194505.
- [3] Labik S., Kolařa J., Malijevski A. *Phys. Rev. E*. 2005. **71**. 021105.
- [4] Николаев П. Н. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.* 2017. № 1. С. 23. (Nikolaev P. N. *Mosc. Univ. Phys. Bull.* 2017. **72**, N 1. P. 23).
- [5] Cowley E. R., Barker J. A. *J. Chem. Phys.* 1980. **73**. P. 3452.
- [6] Hoover W. G., Ree F. H. *J. Chem. Phys.* 1968. **49**. P. 3609.
- [7] Erpenbeck J. J., Luban M. *Phys. Rev. A*. 1985. **32**. P. 2920.
- [8] Flumara G., Saija F., Pellicane G., Haro de M. L., Santos A., Yuste S. B. *J. Chem. Phys.* 2017. **147**. P. 164502.
- [9] Uihlein J., Reiser H., Glaser M., Polek M., Adler H., Petraki F., Ovsyannikov R., Bauer M., Chasse T. *J. Chem. Phys.* 2013. **138**. 081101.
- [10] Saija F., Santos A., Yuste S. B., Haro de M. L. *J. Chem. Phys.* 2012. **136**. 184505.
- [11] Carnahan N. F., Starling K. E. *J. Chem. Phys.* 1969. **51**. P. 635.
- [12] Ефимов А. В. Математический анализ (специальные разделы). Ч. 1. М.: Высшая школа, 1980.
- [13] Hamming R. W. *Numerical methods for scientists and engineers*. New York, 1987.
- [14] Николаев П. Н. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.* 2016. № 1. С. 31. (Nikolaev P. N. *Mosc. Univ. Phys. Bull.* 2016. **71**, N 1. P. 75.)
- [15] Kunz K. S. *Numerical analysis*. New York, 1957.
- [16] Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А., Самойленко А. М. *Метод ускоренной сходимости в нелинейной механике*. Киев, 1969.
- [17] Николаев П. Н. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.* 2011. № 3. С. 3. (Nikolaev P. N. *Mosc. Univ. Phys. Bull.* 2011. **66**, N 3. P. 207).
- [18] Schultz A. J., Kofke D. A. *Phys. Rev. E*. 2014. **90**. 023301.
- [19] Bannerman M. N., Lue L., Woodcock L. V. *J. Chem. Phys.* 2010. **132**. 084507.
- [20] Ree F. H., Hoover W. G. *J. Chem. Phys.* 1964. **40**. P. 939.
- [21] Ree F. H., Hoover W. G. *J. Chem. Phys.* 1967. **46**. P. 4181.
- [22] Николаев П. Н. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон.* 2011. № 6. С. 48. (Nikolaev P. N. *Mosc. Univ. Phys. Bull.* 2011. **66**, N 6. P. 541.)
- [23] Tonks L. *Phys. Rev.* 1936. **50**. P. 955.
- [24] Базаров И. П., Николаев П. Н. *Новые методы в теории систем многих частиц*. М.: Изд-во Московского университета, 1995.
- [25] Kolařa J., Rottner M. *Mol. Phys.* 2006. **104**. P. 3435.
- [26] *Theory and simulation of hard-sphere fluids and related systems*. Berlin, Springer, 2008.
- [27] Helfand E., Frisch H. L. *J. Chem. Phys.* 1961. **34**. P. 1037.
- [28] Henderson D. *Mol. Phys.* 1975. **30**. P. 971.

## Free Energy and the Equation of State for Two-Dimensional Rigid Sphere Systems for Stable and Metastable Phases

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, free energy and state equation are obtained for homogeneous phase of two-dimensional hard spheres systems that are effective for both stable and metastable phases. To do this, the virial series was first transformed into a new series, the coefficients of which differ little from one another for the virial coefficients known at the present time. A method of accelerated Euler convergence is applied to this series. Performing an inverse transformation, we obtain for the compressibility a new equation, which, as calculations show, is much more accurate than the virial equation. The resulting equation is similar to the Carnahan-Starling equation for a three-dimensional system. But unlike the latter, it accurately reproduces all known virial coefficients. Further, this equation is generalized to the case of reproduction of the asymptotic behavior of the free energy at high densities. This makes it possible to describe a metastable region with a high degree of accuracy.

PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce, 05.70.Fhю

*Keywords:* classical ensemble theory, thermodynamic functions, equations of state, phase transitionsю

*Received 14 June 2018.*

### Сведения об авторе

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