

Уравнения состояния системы твердых сфер в приведенном виде

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.*

(Поступила в редакцию 23.06.2021; подписана в печать 16.07.2021)

Исследуются уравнения состояния для системы твердых сфер в общем квантово-механическом случае. Уравнения представлены в приведенном виде. Сравниваются классическое приближение, квазиклассическое приближение с учетом первой поправки и ячеечно-кластерное разложение с учетом трехчастичных кластеров включительно. Ячеечно-кластерное разложение, как показывают расчеты, эффективней квазиклассического приближения при больших плотностях. Показано, что в калорическом уравнении состояния существенно зависимость от плотности, которая сохраняется и при высоких температурах. В общем случае закон Джоуля для системы твердых сфер не выполняется.

PACS: 05.30.Ch, 05.70.Ce

УДК: 536

Ключевые слова: теория квантовых ансамблей, термодинамические функции, уравнения состояния.

ВВЕДЕНИЕ

Уравнения состояния для системы твердых сфер в общем случае содержат два параметра — массу m частицы и ее диаметр σ [1–6]. Эти величины позволяют записать уравнения состояния в приведенном виде, где используются только безразмерные переменные. В результате получаются уравнения, которые не содержат никаких величин, характеризующих рассматриваемое вещество [7, 8]. Эти уравнения состояния применимы для всех веществ, свойства которых в той или иной мере могут быть аппроксимированы с использованием системы твердых сфер.

Состояния двух тел, в которых они имеют, например, одинаковые приведенные давления, температуру и объем, называются соответственными состояниями [7]. При этом если две из трех величин у них одинаковы, то должны быть равны и третьи величины. Данное утверждение составляет закон соответственных состояний [7, 8].

Общий закон соответственных состояний, получившийся для любых двухпараметрических уравнений состояния, вырос из закона соответственных состояний уравнения Ван-дер-Ваальса, содержащего две постоянные a и b , которые учитывают наличие собственного объема у молекул и притяжения между ними. Данное представление достаточно, чтобы описать как газ, так и жидкость, а между жидкостью и газом возможен непрерывный переход. Уравнение состояния стало генератором идей при изучении наиболее характерных состояний вещества.

Само же исходное уравнение Ван-дер-Ваальса вначале было трехпараметрическим, и, естественно, закона соответственных состояний не предполагало. Но после появления представления о классическом идеаль-

ном газе и потребности в согласовании уравнения с этим предельным значением, один из параметров был заменен на универсальную газовую постоянную.

В дальнейшем было открыто много других требований, которым должны были удовлетворять уравнения состояния. Стало понятно, что при небольшом числе постоянных всем им удовлетворить нельзя. В результате возникла теория термодинамического подобия, которая предполагает наличие уравнения состояния, записанного в безразмерном, или приведенном, виде, а также содержит целый ряд безразмерных параметров, играющих роль определяющих критериев в общей теории подобия. Каждой совокупности параметров соответствует группа термодинамически подобных веществ [8]. В настоящей работе мы рассматриваем систему твердых сфер, для которой получим уравнения состояния в приведенном виде.

Для классической области задача построения уравнений состояния решена с хорошей степенью точности, включая проблему локализации фазового перехода, а также описания поведения системы в метастабильной области. При этом существенным является параметр σ , а параметр m определяет лишь аддитивные постоянные, от которых не зависят термическое и калорическое уравнения состояния.

Здесь линия фазового равновесия линейно зависит от температуры, а угол наклона определяется параметром σ и не зависит от параметра m . Плотность начала кристаллизации и плотность начала плавления не зависят от температуры и определяются параметром σ и не зависят от m .

Особое внимание следует обратить на тот факт, что энтропия в классическом случае не зависит от температуры, а теплоемкость при постоянном объеме совпадает с теплоемкостью идеального газа. Давление системы пропорционально температуре, как и внутренняя энергия системы. При этом внутренняя энергия не зависит от объема, то есть для нее выполняется закон Джоуля.

* nikolaev@phys.msu.ru

Но здесь есть много и других особенностей, на которые следует также обратить внимание. В первую очередь на те, которые выяснились после вычисления вириальных коэффициентов высоких порядков с хорошей степенью точности. В результате оказалось, что связь между теплоемкостью при постоянном давлении и постоянном объеме не совпадает в трехмерном случае с соотношением для идеального газа, к чему приводит, например, отталкивающая часть уравнения Ван-дер-Ваальса.

При общем квантово-механическом рассмотрении ситуация существенным образом меняется. Значительную роль начинают играть оба параметра, как σ , так и m . При этом наличие двух параметров приводит к необходимости учитывать две возможности перехода к классическому пределу.

В качестве параметров, определяющих форму приведенных уравнений состояния, мы будем использовать параметр $\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2\pi m \sigma^2} = \frac{2\pi \hbar^2}{m \sigma^2}$, имеющий размерность энергии, а также σ — диаметр сферы.

Тогда в приведенном уравнении состояния температура $\theta = kT$ (T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана) перейдет в безразмерную переменную $\mu = \theta/\varepsilon_0$, а плотность числа частиц $\rho = N/V = 1/v$ (N — число частиц в системе, V — объем системы, v — объем, приходящийся на одну частицу) — в безразмерную плотность $\tilde{\rho} = \sigma^3 \rho$.

В ряде случаев при анализе фазовой диаграммы используется v_0 — объем, приходящийся на одну частицу при плотной упаковке, и безразмерная плотность $\tilde{\rho} = v_0 \rho$. Так, например, в классической системе твердых сфер с хорошей степенью точности можно записать $\tilde{\rho}_L = v_L \sigma^3 = 1.5$, где v_L — объем в расчете на одну частицу, при котором начинается кристаллизация в системе. По своему определению приведенная плотность $\tilde{\rho}$ удовлетворяет неравенству $\tilde{\rho} < 1$.

Представление данных машинного эксперимента также часто содержит тепловую длину волны де Бройля $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m \theta}}$. Она может быть выражена через σ и приведенную температуру μ : $\lambda = \sigma/\sqrt{\mu}$.

При расчетах методами машинного эксперимента для квантовых систем твердых сфер (в отличие от классических) вычисления часто проводятся для конкретных значений m и σ , которые выбираются совпадающими с параметрами, соответствующими гелию [9, 10]. Для упорядоченной фазы используется параметр де Бюра $\Lambda = \frac{h}{\sigma \sqrt{m \varepsilon}}$. Здесь ε и σ — параметры потенциала Леннард-Джонса.

Сразу же следует обратить внимание, что для квантовой области система с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса является трехпараметрической, где в качестве параметров выступают масса частицы m , параметр потенциала взаимодействия ε , характеризующий притяжение, и параметр σ , характеризующий силы отталкивания.

Гелий является единственным веществом, которое не переходит в кристаллическое состояние даже

при нулевой температуре. При этом кривая фазового перехода однородная фаза — упорядоченная фаза качественно соответствует аналогичной кривой для системы твердых сфер, то есть термодинамически подобна кривой фазового перехода для гелия. Пожалуй, это главная причина, которая приводит обычно к использованию в качестве m и σ их значений для гелия при расчетах методами машинного эксперимента.

Для получения наилучшего приближения описания фазовой диаграммы гелия с использованием системы твердых сфер, необходим метод, предложенный Виксом, Чандлером и Андерсоном для описания жидкости. То есть надо выбрать параметры ε_0 и σ такими, чтобы наилучшим образом приблизить фазовые кривые системы твердых сфер и гелия. Именно в этом случае данная процедура приводит к искомой кривой. Непосредственное использование качества m его значения для гелия, а в качестве σ — параметра из потенциала Леннард-Джонса для гелия является довольно формальным и не приводит к хорошему совпадению теории и эксперимента.

Для более тяжелых квантовых газов степень компенсации квантового отталкивания силами притяжения не такая высокая. Поэтому их фазовые диаграммы имеют стандартный вид [7, 8].

В данной работе при общем квантово-механическом рассмотрении мы используем корреляционное разложение по связным кластерам для получения уравнений состояния системы твердых сфер при произвольных параметрах, характеризующих систему [9].

1. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Рассмотрим систему одинаковых твердых сфер диаметра σ , заключенных в некотором макроскопическом объеме V при температуре T . Точку пространства, соответствующую центру i -ой сферы, обозначим q_i , ее декартовы координаты соответственно q_i^α ($\alpha = 1, 2, 3$). Гамильтониан системы запишется в виде:

$$H_N = \sum_{\substack{1 \leq i \leq N \\ \alpha = 1, 2, 3}} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^\alpha{}^2} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|), \quad (1)$$

где $\Phi(r)$ — потенциал твердых сфер:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r \geq \sigma \end{cases} \quad (2)$$

Гамильтониан системы (1) с потенциалом взаимодействия (2) позволяет вычислить свободную энергию системы:

$$F = -\theta \ln Z, \quad (3)$$

$$Z = \text{Tr}_{1,2,\dots,N} e^{-\frac{1}{\theta} H_N}, \quad (4)$$

где Z — статистическая сумма.

В классическом пределе, когда $\mu \gg 1$, свободная энергия (3) переходит в свое классическое выражение $F^0: F \rightarrow F^0$, где в статистическом пределе из (3) и (4):

$$F^0 = -\theta N \ln \frac{eQ^{1/N}}{\lambda^3}, \tag{5}$$

$$Q = \int_V \dots \int_V \exp \left[-\frac{1}{\theta} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|) \right] dq_1 \dots dq_N, \tag{6}$$

где Q — конфигурационный интеграл. Для потенциала (2) конфигурационный интеграл (6) не зависит от температуры.

Известно выражение для свободной энергии с учетом первой квантовой поправки к классическому выражению (5) [11, 12]:

$$F = F^0 + \frac{\pi N \theta}{\sqrt{2}} g_2(\sigma) \sigma^2 \rho \lambda, \tag{7}$$

где $g_2(\sigma)$ — контактное значение для двухчастичной классической функции распределения системы твердых сфер. Соотношение (7), полученное на основе квазиклассического разложения, позволяет хорошо описывать свободную энергию при достаточно высоких температурах и относительно небольших плотностях.

Для более низких температур и больших плотностей мы будем использовать ячеечно-кластерное разложение, в основе которого лежит метод Урселла, предполагающий разложение для больцмановских факторов специального типа [9].

Суть его заключается в следующем. Введем i -частичные больцмановские факторы соотношениями:

$$W_i = e^{-\frac{1}{\theta} H_i}, \tag{8}$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

где H_i — i -частичный гамильтониан. Осуществим представление урселловского типа для больцмановских факторов (8), являющееся, по существу, переходом к корреляционным операторам:

$$\begin{aligned} W_2(1, 2) &= W_1(1)W_1(2) + G_2(1, 2), \\ W_3(1, 2, 3) &= W_1(1)W_1(2)W_1(3) + W_1(1)G_2(2, 3) + \\ &+ W_1(2)G_2(3, 1) + W_1(3)G_2(1, 2) + G_3(1, 2, 3), \\ &\dots \end{aligned} \tag{9}$$

Соотношения (9) вводят новые операторы G_i , которые однозначно определяются больцмановскими факторами W_i согласно (9):

$$\begin{aligned} G_2(1, 2) &= W_2(1, 2) - W_1(1)W_1(2), \\ G_3(1, 2, 3) &= W_3(1, 2, 3) - W_1(1)W_1(2)W_1(3) - \\ &- W_1(2)W_1(3) - W_1(1)W_1(2)W_1(3), \\ &\dots \end{aligned} \tag{10}$$

В свою очередь операторы G_i , согласно (10), однозначно определяют больцмановские факторы W_i , если положить $W_1 \equiv G_1$.

Из (4) видим, что N — частичный больцмановский фактор определяет статистическую сумму. Осуществим его разложение урселловского типа по операторам G_i . В результате находим ряд теории возмущений для свободной энергии (3):

$$F = -\theta \ln \frac{(\bar{W}_1)^N}{N!} - \frac{N(N-1)}{2(\bar{W}_1)^2} Tr_{1,2} (W_2(1, 2) - W_1(1)W_1(2) + \dots), \tag{11}$$

$$\bar{W}_1 = Tr_1 W_1(1). \tag{12}$$

В качестве одночастичного приближения, определяющего фактор W_1 в (11) и (12), используем приближение самосогласованного поля. Построение остальных факторов W_i осуществляется таким образом, что самосогласованное поле учитывается лишь на границе связанных кластеров [9].

Перейдем теперь к безразмерным переменным, используя в качестве единицы длины σ , а энергии — ε_0 . Тогда гамильтониан системы (1) принимает вид:

$$\begin{aligned} \bar{H}_N \equiv \frac{H_N}{\varepsilon_0} &= \sum_{\substack{1 \leq i \leq N \\ \alpha = 1, 2, 3}} -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial^2}{\partial x_i^{\alpha 2}} + \\ &+ \sum_{1 \leq i < j \leq N} \bar{\Phi}(|x_i - x_j|), \\ &x_i = q_i/\sigma, \end{aligned} \tag{13}$$

$$\bar{\Phi}(r) = \begin{cases} \infty, & r < 1 \\ 0, & r \geq 1 \end{cases} \tag{14}$$

Приведенную свободную энергию, определяющую все термодинамические свойства системы, запишем в виде:

$$\bar{F} = \frac{F}{N\varepsilon_0} = -\mu \ln z, \tag{15}$$

где $\mu = \theta/\varepsilon_0$, $z = Z^{1/N}$. Соответственно выражение для статистической суммы (4) принимает форму:

$$Z = Tr_{1,2,\dots,N} e^{-\frac{1}{\mu} \bar{H}_N}. \tag{16}$$

В результате приведенная свободная энергия (15) будет функцией приведенной температуры μ и приведенной плотности $\bar{\rho} = \frac{N\sigma^3}{V}$:

$$\bar{F} = \bar{F}(\mu, \bar{\rho}). \tag{17}$$

Анализ выражений в приведенном виде (13)–(17) позволяет лучше сопоставить данные различных теорий, а также результатов машинных экспериментов. В форме (17) может быть представлено как общее выражение (3), так и частные случаи, определяемые соотношениями (7) и (11).

II. ТЕРМИЧЕСКОЕ И КАЛОРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Исследование термических и калорических уравнений состояния позволяет лучше проанализировать термодинамические свойства системы.

В качестве термического уравнения состояния используем выражение для давления, которое находим из соотношения:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\theta = \rho^2 \left(\frac{\partial F/N}{\partial \rho} \right)_\theta. \quad (18)$$

Переходя к приведенным переменным, получим:

$$\bar{p} \equiv \frac{p\sigma^3}{\varepsilon_0} = \bar{\rho}^2 \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{\rho}} \right)_\theta. \quad (19)$$

Соотношения (13)–(17) позволяют найти выражение для давления в приведенном виде (19) как для общего случая, определяемого выражением для свободной энергии (3), так и для частных значений — ее разложений (7) и (11).

Наряду с выражением для давления часто используется безразмерное выражение для сжимаемости:

$$z = \frac{p}{\theta\rho} = \frac{\bar{p}}{\mu\bar{\rho}}. \quad (20)$$

В классическом приближении z , определяемое выражением (20), является функцией лишь плотности [13]. При общем квантово-механическом рассмотрении сжимаемость зависит как от температуры, так и от плотности. При этом с ростом температуры зависимость от нее сохраняется, смещаясь в область больших плотностей.

Для демонстрации такой зависимости рассмотрим изотерму $\lambda/\sigma = 0.2$ [14, 15], соответствующую максимально высокой температуре при квантово-механическом изучении системы твердых сфер методами машинного эксперимента, которая соответствует $\mu = 25$.

На рис. 1 приведена зависимость сжимаемости z от приведенной плотности $\bar{\rho}$ для $\mu = 25$. Квадратами обозначены данные машинного эксперимента, линия из точек соответствует классическому рассмотрению, пунктирная линия — расчет на основе квазиклассического приближения с учетом первой квантовой поправки, сплошная линия — расчет на основе ячеечно-кластерного разложения с учетом трехчастичных кластеров включительно.

Непосредственно видно, что при рассматриваемой температуре количественное согласие классического и квантового результатов имеет место до $\bar{\rho} = 0.25$. При понижении температуры эта граница будет также уменьшаться, а при повышении — увеличиваться.

Квазиклассическое приближение расширяет границу согласия с машинным экспериментом до $\bar{\rho} = 0.65$. Что касается ячеечно-кластерного разложения, то оно

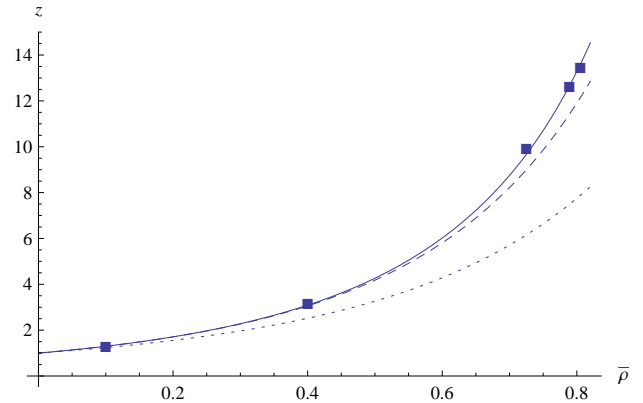


Рис. 1. Зависимость сжимаемости z от приведенной плотности $\bar{\rho}$ для $\mu = 25$. Квадратами обозначены данные машинного эксперимента, линия из точек соответствует классическому рассмотрению, пунктирная линия — расчет на основе квазиклассического приближения с учетом первой квантовой поправки, сплошная линия — расчет на основе ячеечно-кластерного разложения с учетом трехчастичных кластеров включительно

описывает машинный эксперимент в рамках его точности вплоть до точки фазового перехода $\bar{\rho} = 0.805$ [15].

Рассмотрим теперь калорическое уравнение состояния, в качестве которого используем выражение для внутренней энергии, которое находим из соотношения:

$$E = -\theta^2 \left(\frac{\partial F/\theta}{\partial \theta} \right)_V. \quad (21)$$

Для рассматриваемой системы из (21) с учетом (3)–(6) в классическом пределе получаем, что внутренняя энергия совпадает с выражением для внутренней энергии идеального газа:

$$E = \frac{3}{2} N\theta. \quad (22)$$

То есть внутренняя энергия для классической системы твердых сфер пропорциональна температуре. Кроме того, согласно (22) она не зависит от объема системы, то есть для нее выполняется закон Джоуля. При квантово-механическом рассмотрении в общем случае обе эти закономерности не имеют места. Зависимость от температуры и объема носит достаточно сложный характер. Лишь при малых плотностях, как показывают расчеты, зависимость от температуры достаточно хорошо может быть аппроксимирована первой поправкой квазиклассического разложения к классическому выражению.

Перейдем в (21) к приведенным переменным:

$$\bar{E} \equiv \frac{E}{N\varepsilon_0} = -\mu^2 \left(\frac{\partial \bar{F}/\mu}{\partial \mu} \right)_V. \quad (23)$$

Соотношения (13)–(17) позволяют найти согласно (23) выражение для внутренней энергии в приве-

денном виде при общем рассмотрении. В частных случаях переход осуществляется аналогично.

Для высоких температур удобно рассматривать безразмерную величину:

$$\frac{E}{N\theta} = \frac{\bar{E}}{\mu}. \quad (24)$$

В классическом пределе для рассматриваемой системы она равна 1.5. То есть в классическом пределе (24) равно константе.

Рассмотрим изотерму $\lambda/\sigma = 0.2$ [14, 15] ($\mu = 25$). На рис. 2 приведена зависимость $\frac{E}{N\theta}$ от приведенной плотности $\bar{\rho}$ для $\mu = 25$. Квадратами обозначены данные машинного эксперимента, линия из точек соответствует классическому рассмотрению, пунктирная линия — расчет на основе квазиклассического приближения с учетом первой квантовой поправки, сплошная линия — расчет на основе ячеечно-кластерного разложения с учетом трехчастичных кластеров включительно.

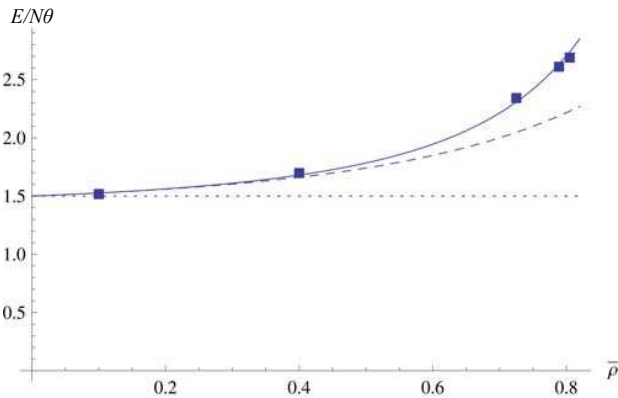


Рис. 2. Зависимость $\frac{E}{N\theta}$ от приведенной плотности $\bar{\rho}$ для $\mu = 25$. Квадратами обозначены данные машинного эксперимента, линия из точек соответствует классическому рассмотрению, пунктирная линия — расчет на основе квазиклассического приближения с учетом первой квантовой поправки, сплошная линия — расчет на основе ячеечно-кластерного разложения с учетом трехчастичных кластеров включительно

При рассматриваемой температуре количественное согласие классического и квантового результатов, что в данном случае означает выполнение закона Джоуля, имеет место до $\bar{\rho} = 0.15$, то есть при несколько меньшей плотности, чем в случае сжимаемости. При понижении температуры эта граница будет уменьшаться, а при повышении — увеличиваться.

Квазиклассическое приближение расширяет границу согласия с машинным экспериментом до $\bar{\rho} = 0.50$, что также меньше, чем в случае сжимаемости. Ячеечно-кластерное разложение и в данном случае

описывает машинный эксперимент в рамках его точности вплоть до точки фазового перехода.

Таким образом, даже при $\mu = 25$ мы можем говорить о внутренней энергии для системы твердых сфер, совпадающей с внутренней энергией идеального газа только в узкой области малых плотностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное общее квантово-механическое рассмотрение системы твердых сфер показало существенность учета двух параметров — массы m частицы и ее диаметра σ .

На их основе вводятся два параметра — ε_0 , имеющий размерность энергии, и σ . Они и определяют форму приведенных уравнений состояния, зависящих от приведенной температуры μ и плотности $\bar{\rho}$. Полученные уравнения не содержат никаких величин, характеризующих рассматриваемое вещество. Поэтому данные уравнения могут применяться для всех веществ, свойства которых могут быть аппроксимированы с использованием системы твердых сфер.

Сравнение общих квантово-механических результатов с классическим пределом показало, что для анализа реальной ситуации недостаточно требования стремления температуры к высоким значениям, что в приведенных переменных соответствует условию $\mu \gg 1$. Данный предельный переход существенным образом зависит от плотности $\bar{\rho}$.

При первичном анализе квантово-механических результатов рассмотрения системы твердых сфер и сравнения их с результатами классической статистики естественно использовать квазиклассическое разложение, которое осуществляется по степеням $\frac{\lambda}{\sigma}$. Для произвольных плотностей известна лишь первая поправка, линейная по длине волны де Бройля [11]. Это принципиально отличает квазиклассическое разложение для систем с аналитическими потенциалами взаимодействия [7], где первый член квадратичен по длине волны де Бройля, от систем с неаналитическими потенциалами [12].

Квазиклассическое разложение, как показали расчеты, хорошо описывает данные машинного эксперимента при достаточно высоких температурах и относительно невысоких плотностях. В данной работе для получения уравнений состояния при общем квантово-механическом рассмотрении системы твердых сфер для произвольных параметров мы используем ячеечно-кластерное разложение. Этот подход, как показывают расчеты, описывает фазовую диаграмму системы твердых сфер в пределах точности данных машинного эксперимента.

Ячеечно-кластерное разложение, как показали вычисления, эффективней квазиклассического приближения при больших плотностях. Установлено, что в калорическом уравнении состояния существенна зависимость от плотности, которая сохраняется и при высоких температурах. В общем случае закон Джоуля для системы твердых сфер не выполняется.

-
- [1] *Fai T. G.* et al. // J. Chem. Phys. 2021. **154**. 104505.
[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**.
[4] *Hijes P. M.* et al. // J. Chem. Phys. 2020. **153**. 191102.
[5] *Barker J. A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**. P. 587.
[6] *Santos A., Yuste S. B., Haro M. L.* // J. Chem. Phys. 2020. **153**. 120901.
[7] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.
[8] Уравнения состояния газов и жидкостей. М.: Наука, 1975.
[9] *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 4. С. 12. (*Nikolaev P. N.* // *Mosc. Univ. Phys. Bull.* 2008. **63**. P. 238.)
[10] *Notura R., Okuda Y.* // Rev. Mod. Phys. 2020. **92**.
[11] *Jancovici B.* // Phys. Rev. 1969. **178**. P. 295.
[12] *Николаев П. Н.* // Ученые записки физического ф-та Московского ун-та. 2020. № 4. 2040102.
[13] *Николаев П. Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2017. № 1. С. 23. (*Nikolaev P. N.* // *Mosc. Univ. Phys. Bull.* 2017. **72**. P. 23.)
[14] *Sese L. M.* // J. Chem. Phys. 2012. **136**. 244504.
[15] *Sese L. M.* // J. Chem. Phys. 2013. **139**. 044502.
-

Equations of state of a system of hard spheres in a reduced form

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*

The equations of state are investigated the a system of hard spheres in the general quantum-mechanical case. The equations are presented in the reduced form. A comparison is made between the classical approximation, the semiclassical approximation with allowance the the first correction, and the cell-cluster expansion with allowance the three-particle clusters, inclusive. The cell-cluster expansion, as calculations show, is more efficient than the semiclassical approximation at high densities. It is shown that the density dependence in the caloric equation of state is significant, which is also preserved at high temperatures. In the general case, Joule's law does not hold the a system of hard spheres.

PACS: 05.30.Ch, 05.70.Ce

Keywords: quantum ensemble theory, thermodynamic functions, equations of state.
23 June 2021.

Сведения об авторе

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