



**ISAS - INTERNATIONAL SCHOOL  
FOR ADVANCED STUDIES**

TESI  
DIPLOMA DI PERFEZIONAMENTO  
"MAGISTER PHYLOSOPHIAE"

Proprieta' TERMODINAMICHE DEI METALLI ALCALINI  
LIQUIDI

Candidato : Nicola Montella

Relatore : Prof. M. P. Tosi

Anno Accademico 82/83

**TRIESTE**

SCUOLA INTERNAZIONALE SUPERIORE DI STUDI AVENZATI

TRIESTE

TESI DI MASTER

PROPRIETA TERMODINAMICHE DEI METALLI ALCALINI LIQUIDI

Settore:Stati Condensati Della Materia

Supervisore:Prof. M. Tosi

Candidato:Nicola Montella

Anno Accademico 82/83

INDICE

	PAG.
INTRODUZIONE.....	3
 <u>CAPITOLO I</u> : Approccio perturbativo al calcolo delle proprietà termodinamiche dei metalli alcalini liquidi	
1.1 Disequazione di Gibbs-Bogoliubov.....	7
1.2 Modello del metallo alcalino.....	8
1.3 Scelta dell'OCP come riferimento.....	11
1.4 Derivate di F rispetto a T.....	12
1.5 Energia interna e derivate rispetto alla densità.....	13
1.6 Proprietà termodinamiche e approccio diretto.....	14
1.7 Consistenza termodinamica.....	16
 <u>CAPITOLO II</u> : Descrizione del riferimento e parametrizzazione	
2.1	
2.1 Introduzione.....	18
2.2 Modello per la struttura del riferimento.....	18
2.3 Struttura del metallo: modello EIP.....	21
2.4 Funzione dielettrica.....	22
2.5 Scelta dello pseudopotenziale e sua parametrizzazione.	23
2.6 Procedura di calcolo.....	24
 <u>CAPITOLO III</u> : Risultati e conclusioni	
3.1 Introduzione.....	28

	PAG.
3.2 Dati di ingresso.....	29
3.3 Risultati e discussione.....	29
3.4 Conclusioni.....	32
SVILUPPI FUTURI.....	39
BIBLIOGRAFIA.....	41

## Introduzione

Una delle strade per calcolare le proprietà termodinamiche dei liquidi semplici e, in particolare, dei metalli alcalini liquidi, è quella perturbativa basata sulla disequazione di Gibbs-Bogoliubov (1).

In questo approccio si esprime l'energia libera di Helmotz  $F$  del metallo liquido in termini dell'energia libera  $F_0$  di un sistema di riferimento più un termine di perturbazione  $\langle \delta H \rangle_0$  che è la differenza tra le Hamiltoniane del sistema reale e quello di riferimento. La somma  $F_0 + \langle \delta H \rangle_0$  costituisce un limite superiore ad  $F$  e ciò permette di sviluppare una procedura variazionale in cui il parametro variabile è un'opportuna quantità da cui dipende il riferimento.

Anche se oggi sono disponibili macchine veloci ed efficienti per la simulazione, l'interesse in un approccio perturbativo risiede nel fatto che il calcolo diretto dell'energia libera del metallo, tramite la simulazione, non è semplice. Esso richiede un'integrazione su un largo intervallo di densità e, poichè, il potenziale efficace di coppia ione-ione è molto sensibile alle variazioni di densità, per un modello realistico di metallo liquido, il calcolo diretto dell'energia libera è lungo e delicato (2).

Invece, la conoscenza delle proprietà termodinamiche di un sistema di riferimento, che sia più facile da studiare tramite la simulazione, e al tempo stesso abbia una ragionevole somiglianza con il metallo liquido, rende l'approccio perturbativo, al calcolo delle proprietà termodinamiche, una possibilità interessante sotto il profilo della semplicità e della relativa rapidità di esecuzione.

Nel corso degli anni '70 questa tecnica è stata sondata da vari autori (3-7) scegliendo come riferimento un liquido di sfere dure (HS), le cui proprietà termodinamiche sono date in termini di ben noti fit analitici dei dati di simulazione Montecarlo (MC) (8).

Recentemente, l'interesse degli autori si è spostato su di un altro sistema di riferimento: il plasma classico ad un componente (OCP) (9). Quest'ultimo è un liquido modello costituito da ioni puntiformi positivi, interagenti con un potenziale puramente coulombiano e immersi in un background neutralizzante uniforme.

L'accendersi dell'interesse nei confronti dell'OCP come riferimento per i metalli alcalini risiede principalmente in due motivi:

i) La gran massa di lavoro di simulazione fatto ha reso disponibili, anche per l'OCP, dei fit analitici molto accurati per le proprietà termodinamiche (10).

ii) L'evidenza che l'OCP è un miglior riferimento per i metalli alcalini, dell'HS (2,11,20)

Inoltre, la recente disponibilità di un modello analitico (12,13) per la struttura dell'OCP, che è in ottimo accordo con i dati di simulazione MC, mette l'OCP sullo stesso piano dell'HS per semplicità e quantità di lavoro numerico.

Naturalmente è possibile calcolare le quantità termodinamiche per il liquido direttamente senza nessun riferimento ad approcci perturbativi (14) se si conosce il fattore di struttura del metallo o come dato sperimentale o dalla simulazione o, infine, si abbia un buon modello per la struttura (15-19).

Nella presente tesi lo scopo principale è saggiare, confrontando con l'esperimento, la validità dell'OCP come riferimento per il calcolo della termodinamica dei metalli liquidi alcalini anche rispetto ai calcoli precedenti basati su HS.

Lavori recenti (2,11,20) indagano su questo punto ma senza esplorarlo completamente, facendo, cioè, dei calcoli "realistici e completi" delle proprietà termodinamiche. Questo è stato fatto da noi e, il migli

or accordo dei risultati teorici con l'esperienza rispetto ai calcoli basati su HS confermano le precedenti indicazioni.

Infine, sono stati eseguiti anche dei calcoli tramite l'approccio diretto, a cui si accennava poco sopra, e ne sarà dato qualche cenno nella sezione dedicata ai risultati.

Nel capitolo I verranno descritte la teoria perturbativa per la termodinamica e le equazioni di base per i nostri calcoli; inoltre, poiché è necessaria la conoscenza del potenziale del metallo verrà descritto l'approccio pseudoatomo (14).

Nel capitolo II sarà descritto il sistema di riferimento (OCP) per ciò che interessa direttamente il nostro calcolo: la struttura. Inoltre saranno presentati lo schema di parametrizzazione e la procedura di calcolo.

Nel capitolo III saranno presentati i risultati ottenuti con l'approccio perturbativo e usando l'OCP come riferimento. Sarà dato anche qualche cenno dei calcoli paralleli svolti tramite approccio diretto.

CAPITOLO I : APPROCCIO PERTURBATIVO AL CALCOLO DELLE PROPRIETA  
TERMODINAMICHE DEI METALLI ALCALINI LIQUIDI



### 1.1 Disequazione di Gibbs-Bogoliubov

Supponiamo di avere un liquido a densità data  $n$  (densità numero) in cui le interazioni tra le particelle siano descritte dalla funzione energia potenziale  $U$  e sia  $F$  la sua energia libera di Helmotz. Chiameremo questo sistema, "sistema reale"<sup>(1)</sup>. Consideriamo, poi, un altro sistema alla stessa densità ed individuato da un potenziale  $\phi_0$  e sia  $F_0$  la sua energia libera; chiameremo questo secondo sistema "sistema di riferimento".

Con queste ipotesi la disequazione di Gibbs-Bogoliubov (1) stabilisce che:

$$F \leq F_0 + \langle U - \phi_0 \rangle_0 \quad (1.1)$$

dove si intende che la media a secondo membro della (1.1) è fatta sulla distribuzione del riferimento. La (1.1) fornisce, quindi, un limite superiore all'energia libera del sistema reale.

Questo permette di sviluppare un principio variazionale in cui il parametro variazionale è una quantità opportuna  $A$  da cui dipende il riferimento.

La migliore stima, per eccesso, di  $F$  si ottiene soddisfacendo (1):

$$\left. \frac{\partial F_A}{\partial A} \right|_{n,T} = 0$$

dove

$$F_A = F_0(A) + \langle U - \phi_0 \rangle_0$$

---

(1) In pratica il potenziale  $U$  che scegliamo per il metallo liquido è quello di un liquido modello in cui si possano trattare perturbativamente le interazioni elettrone-ione. Per cui le affermazioni sulla "realtà" del sistema hanno valore relativo.

## 1.2 Modello del metallo alcalino

In un metallo alcalino gli stati elettronici di core sono essenzialmente gli stessi che negli atomi liberi (21) per cui esso può essere visto come un sistema di ioni classici accoppiato al sistema quantistico costituito dagli elettroni di conduzione.

Un buon modello per il metallo alcalino è, dunque, rappresentato dal sistema a due componenti costituito da un plasma denso di ioni classici accoppiato ad un gas di elettroni quasi-degenere.

L'Hamiltoniana modello di questo sistema, nel limite termodinamico ( $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $N/V = \text{cost.}$ ), separata nei vari contributi è (14):

$$H = H_{eg} + U_{ocp} + H_{ei} + H_k \quad (1.2)$$

dove

$H_{eg}$  = Hamiltoniana del gas di elettroni interagenti con background neutralizzante.

$U_{ocp}$  = Hamiltoniana del sistema ionico con background neutralizzante

$H_{ei}$  = Hamiltoniana di interazione elettrone-ione

$H_k$  = energia cinetica degli ioni

Nello spazio  $k$  l'espressione di  $U_{ocp}$  e di  $H_{ei}$  sono (14):

$$U_{ocp} = \frac{1}{2V} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi Z e^2}{k^2} \left[ \hat{\rho}_{ion}(\vec{k}) \hat{\rho}_{ion}(-\vec{k}) - N \right] \quad (1.3)$$

$$H_{ei} = \frac{1}{V} \sum_{k \neq 0} V_{ei}(\vec{k}) \hat{\rho}_{ion}(\vec{k}) \hat{\rho}_e(-\vec{k})$$

Nella (1.3) e (1.4)  $\hat{\rho}_{ion}(\vec{k})$  e  $\hat{\rho}_e(\vec{k})$  designano rispettivamente la densità ionica e quella elettronica;  $Z$  è la valenza ionica (per gli alcali  $Z=1$ );  $V_{ei}(k)$  è il potenziale coulombiano elettrone-ione. I termini a  $k=0$  sono omissi in quanto vengono cancellati dal background. Il successo di un trattamento perturbativo per il sistema elettronico dipende dalla forza di  $V_{ei}$ ;  $V_{ei}$  è forte, d'altro canto i metalli alcalini hanno bande a elettroni quasi-liberi: questo rende possibile (22) trattare l'interazione elettrone-ione in termini di un pseudopotenziale  $\tilde{V}_{ps}(k)$  che sia debole nella regione di core. Assumiamo inoltre, che  $\tilde{V}_{ps}$  sia locale e indipendente dall'energia (14). Queste assunzioni sullo pseudopotenziale comportano delle inaccura-  
 tezze nel calcolo della termodinamica, ma, in pratica, di questi effetti se ne tiene conto, in parte, anche nell'approssimazione locale poiché vedremo (par. 1.5) che essa comporta la presenza di un parametro  $E_H$  che è aggiustato alla pressione sperimentale (23).  
 Con l'introduzione di  $\tilde{V}_{ps}$  la (1.4) diventa:

$$H_{ei} = \frac{1}{V} \sum_{k \neq 0} \tilde{V}_{ps}(k) \hat{\rho}_{ion}(\vec{k}) \hat{\rho}_e(-\vec{k}) + N E_H = H_{ei}' + N E_H$$

$E_H$ , detta "energia di Hartree", rappresenta il contributo a  $k=0$  dovuto alla parte non coulombiana dell'interazione elettrone-ione  $V_{ps}$  (14):

$$E_H = \frac{1}{V} \lim_{k \rightarrow 0} \left[ \left( \tilde{V}_{ps}(k) + \frac{4\pi Z e^2}{k^2} \right) \hat{\rho}_{ion}(k) \hat{\rho}_e(-k) \right] =$$

$$= n \int_V d\vec{r} \left[ \tilde{V}_{ps}(r) + \frac{Z e^2}{r} \right]$$

dove il simbolo  $\tilde{V}_{ps}$  denota la trasformata di Fourier di  $V_{ps}$ .

A questo stadio l'Hamiltoniana (1.2):

$$H = H_{eg} + U_{ocp} + H'_{ei} + N E_H + H_k$$

L'Hamiltoniana (1.6) viene ridotta all'Hamiltoniana modello stan-

quidi applicando:

- i) Approssimazione adiabatica
- ii) Teoria della risposta lineare (24)

La prima approssimazione si giustifica con la grande differenza di massa e quindi di mobilità tra ioni ed elettroni (14); la seconda funziona se il sistema elettronico è debolmente perturbato dal reticolo ionico ed è quanto abbiamo supposto introducendo  $V_{ps}$ .

La prima approssimazione permette di separare i moti ionici da quelli elettronici; la seconda equivale allo sviluppo perturbativo del problema elettronico nel campo creato da un'arbitraria configurazione degli ioni, troncato al secondo ordine in  $V_{ps}$  (22).

Questo permette di ridurre l'iniziale problema di un sistema a due componenti in un sistema a quasi-un-componente costituito da ioni (o meglio pseudoioni) che interagiscono tramite un potenziale efficace di coppia in cui gli elettroni compaiono solo attraverso la funzione dielettrica e in un termine  $U_0$  struttura-indipendente.

Quindi, rispetto ad un liquido isolante, come l'Argon, la riduzione del metallo ad un componente comporta la comparsa di un contributo struttura-indipendente che dipende solo dalla densità elettronica; inoltre, altra differenza rispetto all'Argon, la parte struttura-dipendente dipende anche dalla densità.

Il risultato finale è che il metallo viene visto come una collezione di ioni con energia potenziale (per ione) (22):

$$u = u_0(m) + \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \Phi(R_{ij}, m) \quad (1.7)$$

dove  $\Phi$  è il potenziale di coppia ione-ione la cui trasformata di Fourier  $\hat{\Phi}$  risulta essere dall'approccio descritto (14):

$$\hat{\Phi}(k, m) = \frac{6\pi Z e^2}{k^2} \left[ 1 + \left( \frac{V_{ps}}{4\pi e^2/k^2} \right)^2 \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \right] \quad (1.8)$$

dove  $\epsilon(\kappa, m)$  è la funzione dielettrica del gas di elettroni omogeneo. L'espressione esplicita di  $\mu_0(m)$  è (7):

$$\begin{aligned} \mu_0(m) &= f_{eg} + E_H - \frac{1}{2} \lim_{\xi \rightarrow 0} \left[ \phi(\xi) - \frac{e^2}{\xi} \right] - \frac{1}{2} m \int d\vec{\xi} \phi(\xi) = \\ &\simeq E_{eg} + E_H - \frac{1}{2} \lim_{\xi \rightarrow 0} \left[ \phi(\xi) - \frac{e^2}{\xi} \right] - \frac{1}{2} m \int d\vec{\xi} \phi(\xi) \quad (1.9) \end{aligned}$$

Nella (1.9) si è supposta trascurabile l'entropia elettronica per cui l'energia libera  $f_{eg}$  del gas di elettroni è posta circa uguale all'energia  $E_{eg}$  dello stato fondamentale del gas di elettroni (24, 25). Questo è giustificato dal fatto che le temperature alle quali si trovano i metalli alcalini alla fusione sono piccole confrontate alla temperatura di degenerazione di Fermi.

### 1.3 Scelta del sistema di riferimento : OCP

Ritornando alla (1.1) ed utilizzando l'espressione di U nello spazio  $k$  otteniamo per  $f$  (energia libera per ione):

$$f \leq f_0(A) + \mu_0(m) - \langle \phi_0(A) \rangle_0 + \frac{1}{2V} \sum_{k \neq 0} \tilde{\Phi}(k, m) \left[ S_0(k, A) - 1 \right] + \frac{1}{2} m \lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\Phi}(k)$$

dove  $S_0(k)$  è il fattore di struttura del riferimento.

Poichè

$$f_0(A) = f_{id} + \langle \phi_0(A) \rangle_0 - T \Delta s_0(A)$$

dove  $\Delta s_0$  è l'entropia di eccesso del riferimento e  $f_{id}$  è l'energia libera del gas ideale:

$$f(m, T) \leq f_{id}(m, T) - T \Delta s_0(m, T, A) + \mu_0(m) + \frac{1}{2} \lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\Phi}(k) + \frac{1}{2} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \tilde{\Phi}(k) \left\{ S_0[m, T, k, A] - 1 \right\} \quad (1.10)$$

Il plasma classico ad un componente (OCP) è un sistema modello che consiste di ioni classici puntiformi immersi in un background

neutralizzante uniforme (9). La caratteristica dell'OCP è di dipendere dallo stato termodinamico solo attraverso il parametro da accoppiamento  $\Gamma = (Ze)^2/k_B T a$  dove  $a = \left(\frac{4\pi r_m}{3}\right)^{-1/2}$  e  $Z$  è la valenza ionica. Nel caso dell'OCP identifichiamo il parametro variazionale  $A$  con la valenza ionica che verrà indicata con  $Z^*$  per distinguerla dal valore vero  $Z$ . Naturalmente a  $Z^*$  corrisponderà una forza di accoppiamento efficace  $\Gamma^* = (Z^*e)^2/k_B T a$ .  $Z^*$  è funzione, a sua volta, dello stato termodinamico  $Z^* = f(n, T)$  e viene determinata variazionalmente minimizzando il secondo membro della (1.10).

Le quantità  $\Delta S_{OCP}(\Gamma^*)$  e  $S_{OCP}(k, \Gamma^*)$  valutate nel  $\Gamma^*$  forniscono, inserite nella (1.10) la migliore stima dell'energia libera  $F$ .

Il fit analitico dei dati MC (10) per l'entropia di eccesso ha la seguente espressione:

$$\Delta S_{OCP}/k_B T = a \Gamma^{1/4} + b \ln \Gamma + c$$

$$a = -2.58555 \quad b = 0.555130 \quad c = 2.440844$$

Mentre  $S_{OCP}(k)$  è dato dal modello GMSA di Chaturvedi et al. (12,13) che verrà descritto nel prossimo capitolo.

Ricordando che il secondo membro della (1.10) è sempre un limite superiore ad  $F$  assumiamo nel seguito che valga il segno di uguaglianza.

#### 1.4 Proprietà termodinamiche: derivate rispetto alla temperatura

Partendo dall'espressione (1.10) le altre proprietà termodinamiche sono data come derivate successive di  $n$  e di  $T$ . Ricordando che abbiamo imposto la condizione di minimo:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial Z^*}\right)_{n, T} = 0 \quad (1.11)$$

otteniamo per l'entropia di eccesso del metallo:

$$\delta^{ex} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{n, Z^*} - \delta id \quad (1.12)$$

dove  $s_{id}$  è l'entropia del gas ideale e si è usata la (1.11).

Si ricava eseguendo la derivata a secondo membro della (1.12) e sfruttando di nuovo la (1.11):

$$\Delta s^{ex} = \Delta s_{ocp}(\Gamma^*)$$

Quindi l'entropia del metallo è uguale a quella dell'OCP calcolata però nel  $Z^*$ . Con ragionamenti analoghi, il calore specifico a volume costante:

$$C_V = 1.5 + T \left( \frac{\partial \Delta s_{ocp}}{\partial T} \right)_{m, Z^*} + T \left( \frac{\partial \Delta s_{ocp}}{\partial Z^*} \right)_{m, T} \left( \frac{\partial Z^*}{\partial T} \right)_m$$

### 1.5 Energia interna e derivate rispetto alla densità

Conosciute  $F$  ed  $S$  per differenza otteniamo l'energia interna  $E$  (per ione) del metallo:

$$E = f + T\delta = u_0(m) + \frac{1}{2} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} [S_{ocp}(k, \Gamma^*) - 1] \hat{\phi}(k) + \frac{3}{2} k_B T + \frac{1}{2} \lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\phi}(k) \quad (1.13)$$

Ricordiamo brevemente che le altre proprietà termodinamiche sono (20, 26):

Pressione  $P$ : 
$$\frac{P}{m^2} = \left( \frac{\partial f}{\partial m} \right)_T = \left( \frac{\partial \Gamma^*}{\partial m} \right)_{T, Z^*} \quad (1.14)$$

Compressibilità 
$$K_T^{-1} = m \left( \frac{\partial P}{\partial m} \right)_T = m \left( \frac{\partial P}{\partial m} \right)_{T, Z^*} + m \left( \frac{\partial P}{\partial Z^*} \right)_{m, T} \left( \frac{\partial Z^*}{\partial m} \right)_T \quad (1.15)$$

Coefficiente termico 
$$\gamma_V = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{m, Z^*} + \left( \frac{\partial P}{\partial Z^*} \right)_{T, m} \left( \frac{\partial Z^*}{\partial T} \right)_m \quad (1.16)$$

Rapporto  $C_P/C_V$  
$$C_P/C_V = 1 + \frac{T K_T \gamma_V^2}{m C_V}$$

Il calcolo delle (1.13)-(1.17) richiede, in questo caso la conoscenza esplicita del termine  $u_0(m)$ . Dagli sviluppi precedenti abbiamo che l'espressione di  $u_0(m)$  è data dalla (1.9).  $u_0(m)$  è il contributo preponderante all'energia per cui è necessaria una conoscenza accurata dello stesso. Nel nostro caso abbiamo adottato l'espressione data da Price nella sua estensione (15) della teoria di Ashcroft e Langreth (23) al calcolo dell'energia coesiva di  $N_0$  liquido:

$$u_0(m) = E_{eq} + \alpha m \int d\vec{r} \left[ V_{ps}(r) + \frac{e^2}{r} \right] + \frac{1}{2} \lim_{r \rightarrow 0} \left[ \phi(r) - \frac{e^2}{r} \right] - \frac{1}{2} m \int \phi(r) dr \quad (1.18)$$

dove  $\alpha$  è un parametro introdotto da Price e determinato fissando la pressione sperimentale alla fusione. Diversi autori (7, 15, 16, 23) hanno mostrato che questa correzione empirica ad  $u_0(m)$  si rende necessaria quando viene adottato uno pseudopotenziale  $V_{ps}$  locale e indipendente dall'energia. L'introduzione del nuovo parametro permette a Price di determinare un'energia coesiva e una compressibilità per il sodio alla fusione in buon accordo con i dati sperimentali.

### 1.6 Proprietà termodinamiche e approccio diretto

Se conosciamo il fattore di struttura del metallo e il potenziale di coppia possiamo calcolare direttamente le proprietà termodinamiche senza nessun riferimento ad approcci perturbativi (14).

Nel caso di approccio diretto utilizzato da Price (15) e Hasegawa e Watabe (16) si può far vedere (20) che le formule per le quantità termodinamiche sono formalmente identiche quelle dell'approccio perturbativo. Le uniche differenze sono che nel caso non-perturbativo non sono presenti parametri variazionali e il fattore di struttura che compare è quello del metallo e non del riferimento.



Abbiamo, quindi, per energia pressione e compressibilità (vedi Hasegawa e Watabe (16) ad es.):

$$E = u_0(n) + \frac{1}{2} n \int d\vec{r} g(r) \phi(r) + \frac{3}{2} k_B T \quad (1.19)$$

$$P = n^2 \frac{d u_0(n)}{d n} + n k_B T - \frac{1}{2} n^2 \int d\vec{r} g(r) \left\{ \frac{4}{3} \frac{\partial \phi}{\partial r} - n \frac{\partial \phi}{\partial n} \right\} \quad (1.20)$$

$$K_T^{-1} = 2 n^2 \frac{d u_0(n)}{d n} + n^3 \frac{d^2 u_0(n)}{d n^2} + n k_B T + \frac{1}{2} \int \hat{D} g(r) \hat{D} \phi(r) d\vec{r} + \frac{1}{2} n \int d\vec{r} g(r) \hat{D} \phi(r) \quad (1.21)$$

dove  $g(r)$  è la funzione di distribuzione radiale del metallo e

$$\hat{D} = \left[ \frac{4}{3} \frac{\partial}{\partial r} - n \frac{\partial}{\partial n} \right]$$

Anche in questo approccio  $u_0(n)$  viene corretto richiedendo alla (1.20) di riprodurre la pressione sperimentale alla fusione. Notiamo, in fine, che l'eq. (1.21) contiene il termine  $\hat{D} g(r)$  che, in questo tipo di approccio, i vari autori (15, 16, 19) hanno evitato di calcolare (per mancanza di dati sperimentali o di simulazione) stimandolo piccolo. Questa approssimazione viene detta UCA (uniform compression approximation) e significa imporre che la struttura scali uniformemente con il volume a temperatura costante:

$$\hat{D} g(r) \simeq -g(r) \quad (1.22)$$

Nella sezione dedicata ai risultati verrà dato qualche cenno sui calcoli di compressibilità fatti da noi seguendo questo approccio.

### 1.7 Consistenza termodinamica

Vi sono due metodi per il calcolo della compressibilità. Il primo, detto delle deformazioni omogenee (HD), consiste nel derivare l'energia libera rispetto alla densità a  $T = \text{costante}$ . Il secondo è detto metodo delle onde lunghe (LW) e consiste, per un metallo liquido, nel prendere il limite a  $k \rightarrow 0$  del fattore di struttura del liquido (28-32) (relazione di Ornstein e Zernike):

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = n k_B T K_T$$

In una teoria termodinamicamente consistente le compressibilità calcolate con questi due metodi devono essere le stesse (15, 27, 33). Tuttavia le compressibilità calcolate non sono le stesse in una teoria perturbativa al secondo ordine nell'interazione elettrone-ione. Jones (18) ha discusso la consistenza termodinamica per i metalli liquidi ed ha mostrato che le differenze tra i due schemi (HD, LW) dipendono dall'uso di una teoria perturbativa di ordine finito: la compressibilità HD, al secondo ordine in  $V_{ps}$ , contiene termini che dipendono dalla densità che contribuiscono alla compressibilità LW andando al quarto ordine in  $V$ . Nei metalli alcalini liquidi, comunque, la discrepanza tra  $K_T(\text{HD})$  e  $K_T(\text{LW})$  non dovrebbe essere maggiore del 10%, come è stato mostrato da Finnis (30). Price (15) ha discusso la relazione tra  $K_T(\text{HD})$  e  $K_T(\text{LW})$ . Per il metallo liquido, la compressibilità LW è equivalente alla compressibilità HD di un liquido monoatomico convenzionale in cui le interazioni non dipendono dalla densità. Quindi, quale che sia l'approccio usato per il calcolo della termodinamica (perturbativo o diretto) la compressibilità LW si ottiene in quell'approccio prendendo l'energia potenziale del metallo a densità elettronica costante, cioè, al valore della densità a cui si effettua il calcolo. Nella compressibilità LW, quindi,  $\mu_0^{(n)}$  non contribuisce per cui non si rende necessaria la correzione semiempirica di  $E_H$ .

CAPITOLO II : DESCRIZIONE DEL RIFERIMENTO E PARAMETRIZZAZIONE

## 2.1 Introduzione

Abbiamo visto che la descrizione termodinamica perturbativa dei me  
talli alcalini liquidi richiede:

- i) Struttura del riferimento
- ii) Funzione dielettrica
- iii) Pseudopotenziale elettrone-ione

Nel seguito saranno illustrati brevemente i 3 punti e infine verer  
ranno dati alcuni dettagli della procedura di calcolo.

## 2.2 Descrizione della struttura del riferimento

Il fattore di struttura dell'OCP viene fornito dal modello analiti  
tico di Chaturvedi et al. (12,13); esso costituisce una generalizz  
azione dell'approssimazione sferica media (MSA) (34) per la funz  
ione di correlazione diretta  $C_{ocf}(r)$  (35).

I vantaggi di tale modello (GMSA) rispetto al precedente, dovuto  
a Gillan (36), e anche rispetto ai calcoli HNC (37) sono un mig  
liore accordo con i dati di simulazione ed inoltre esso soddis  
fa la regola di somma per la compressibilità nei sistemi coul  
ombiani (24)

La fig.1 alla pag. seguente mostra la qualità dell'accordo tra  
la struttura GMSA e i dati di simulazione (38,39)

Nella costruzione della struttura GMSA si parte dalla consider  
azione che alle temperature e densità appropriate per i metall  
i alcalini alla fusione l'OCP è nel regime di forte accoppiam  
ento. In tal caso le correlazioni a corto raggio tra gli ioni

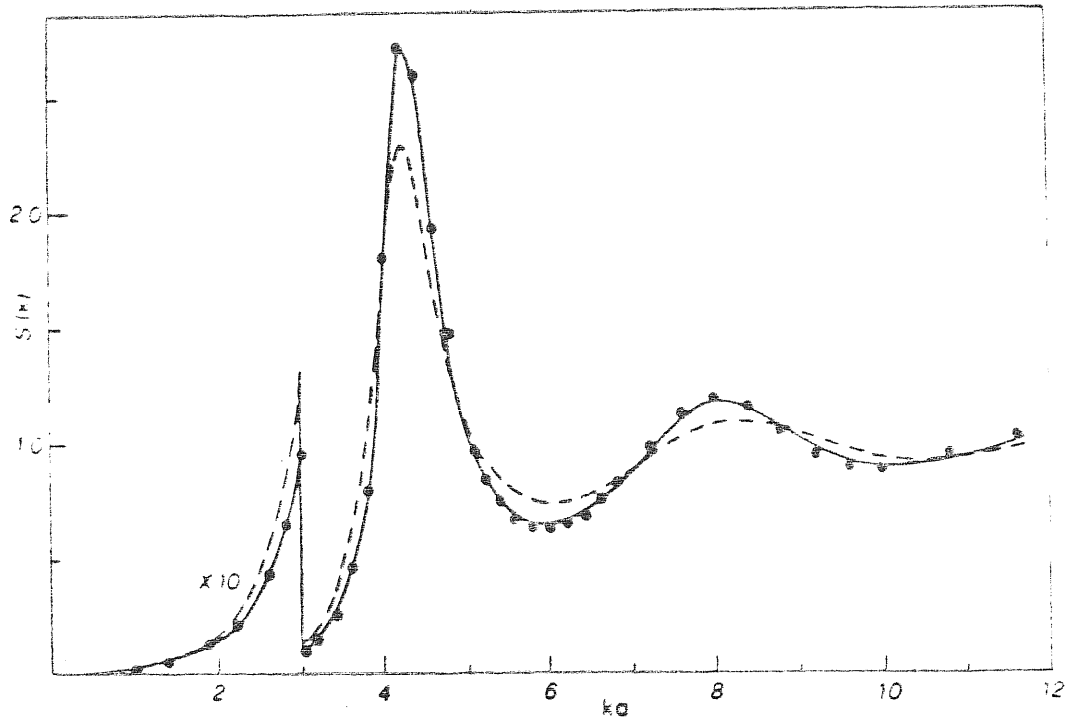


Fig. 1 - Fattore di struttura  $S(k)$  dell'OCP a  $\rho=160$  in funzione di  $ka$ . La scala verticale a piccoli numeri d'onda è stata allargata di un fattore 10. Curva piena: risultati GMSA; curva tratteggiata: risultati MSA; cerchi pieni: dati di simulazione al computer di Galam e Hansen (39)

possono essere trattate (36) imponendo che ogni ione puntiforme del plasma abbia diametro di core duro efficace  $\sigma$  dentro il quale le altre particelle non possono penetrare; le condizioni sulla funzione di distribuzione radiale  $g_{OCP}(r)$  sono

$$g_{OCP}(r) = 0 \quad \text{per } r \leq \sigma$$

L'azzerarsi della  $g_{OCP}$  a  $r = \sigma$  assicura che il teorema del viriale per l'OCP è soddisfatto (36).

Possiamo ragionevolmente pensare che, i difetti del modello precedente (MSA) di Gillan, e cioè l'inconsistenza termodinamica e il disaccordo con i dati di simulazione MC sull'andamento dettagliato della funzione di distribuzione radiale, siano in parte dovuti al trattamento inadeguato delle correlazioni a range intermedio che vengono descritte dalla usuale espressione Debye-Huckel (36).

L'idea che è alla base del GMSA è l'introduzione in  $C_{OCP}$  di un termine che decada rapidamente fuori dal core ( per  $r > \sigma$  ):

$$C_{OCP}(r) = - \frac{e^2}{\epsilon k_B T} - A e^{-Dr} \quad \text{per } r > \sigma$$

La presenza dei parametri A e D nella yukaviana in (2.1) permette a  $g_{OCP}$  di soddisfare alle condizioni di consistenza termodinamica e di riprodurre l'equazione di stato dell'OCP ottenuta dalla simulazione. La scelta del termine yukaviano per il trattamento delle correlazioni a range intermedio è motivato dal fatto che l'eq. (2.1) permette ancora, in tal caso, una soluzione analitica dell'equazione di Ornstein-Zernike che collega  $g_{OCP}$  a  $C_{OCP}$  :

$$h_{OCP} = g_{OCP}^{-1} = C_{OCP}(r) + n \int d\vec{r}' C(r') h(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (2.3)$$

Il metodo adottato è quello di fattorizzazione sviluppato da Baxter

(40). Ricordiamo la ben nota (9) espressione del fattore di struttura dell'OCP nel limite delle onde lunghe (LW) che verrà utilizzato nel paragrafo 2.4 per la parametrizzazione di  $V_{ps}$ :

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{OCP}(k) = \frac{k_B T}{4\pi m e} \left( 1 + k^2 / k_i^2 \right)^{-1} \quad (2.4)$$

dove

$$k_i^2 = 4\pi e^2 / \left( \frac{\partial \mu}{\partial m} \right) = K_D^2 \left[ 1 + \frac{1}{3} u + \frac{1}{3} m \left( \frac{\partial \mu}{\partial m} \right)_T \right]^{-1} \quad (2.5)$$

$\mu$  è il potenziale chimico e  $u$  è l'energia potenziale media per particella dell'OCP in unità di  $k_B T$ .  $K_D$  è la lunghezza inversa di schermo di Debye  $(4\pi m e^2 / k_B T)^{1/2}$ .

## 2.2 Fattore di struttura del metallo basato su OCP

La conoscenza del fattore di struttura dell'OCP permette di costruire, nel quadro della teoria dello schermo lineare (41), il fattore di struttura per il metallo.

Le assunzioni di base sono che l'accoppiamento elettrone-ione nel metallo è debole e che le nuvole elettroniche che schermano ioni differenti non interagiscono tra di loro. Con tali ipotesi il fattore di struttura del metallo liquido viene direttamente ottenuto dalla struttura del plasma nudo schermata linearmente da un gas di elettroni omogeneo:

$$S(k) = S_{OCP}(k) / \left[ 1 - C_S(k) S_{OCP}(k) \right] \quad (2.6)$$

dove

$$C_S = \frac{m k^2 |\tilde{V}_{os}(k)|^2}{4\pi e^2 k_B T} \left[ 1 - \frac{1}{\epsilon} \right]$$

$C_S$  viene direttamente dall'espressione standard per il contributo di schermo al potenziale efficace ione-ione visto nel capitolo pre

cedente. La differenza rispetto al procedimento pseudoatomo che, partendo dall'assunzione di debole accoppiamento elettrone-ione, costruisce un potenziale di coppia efficace ione-ione schermato linearmente ogni singolo ione, l'idea implicita nella costruzione di  $S(k)$  è che se  $V_{ps}$  è realmente debole si può equivalentemente schermare direttamente l'intera struttura del sistema ionico. In tal caso la conoscenza della struttura dell'OCP, preso anche in questo caso, in un certo senso, come liquido di riferimento, permette mediante questo modello, che considera il metallo un plasma di elettroni ed ioni (42) (EIP), di descrivere la struttura dei metalli alcalini (43) senza dover ricorrere di volta in volta alla simulazione.

### 2.3 Funzione dielettrica

Per la funzione dielettrica nel range delle densità metalliche esistono diverse proposte che differiscono fra di loro per la correzione di campo locale, per gli effetti di scambio e correlazione,

$$G(k) \quad (44-48) .$$

L'espressione generica di  $\epsilon(k)$  è dunque (14):

$$\epsilon(k) = 1 + \frac{\epsilon_L - 1}{1 - G(k)(\epsilon_L - 1)}$$

dove  $\epsilon_L$  è la funzione dielettrica di Lindhard (49).

Attualmente la funzione dielettrica più accurata, nel range delle densità metalliche, è quella di Vashista e Singwi (25) che è termodinamicamente consistente (24). La funzione  $G(k)$  proposta da  $\gamma$ -S viene data come tabulazione e viene riprodotta fino a  $2k_F$  ( $k_F$  vettore d'onda di Fermi) abbastanza bene dal fit:

$$G(k) = A e^{-B k/k_F}$$

dove A e B sono due parametri dati (vedi tav. iv del rif. 25).



Nei nostri calcoli abbiamo ottenuto  $G(k)$  interpolando i dati tabulati per due motivi: il primo è che il fit (2.7) è inconsistente nel limite di  $k=0$  con i valori tabulati; il secondo è che esso vale fino a  $2 k_F$  mentre la ricerca del minimo della (1.10), che è una curva molto piatta come funzione di  $Z^*$ , richiede un'integrazione nello spazio  $k$  oltre  $2 k_F$ .

#### 2.4 Scelta dello pseudopotenziale e parametrizzazione

Le possibilità di scelta per lo pseudopotenziale sono diverse (50-54). La scelta spazia dai potenziali ab initio definiti in termini delle proprietà dei singoli ioni a quelli semiempirici che sono parametrizzati fittando proprietà dello stato condensato.

Abbiamo scelto un potenziale del secondo tipo vale a dire il ben noto potenziale ECM (empty core model) proposto da Ashcroft (56):

$$\tilde{V}_{ps}(k) = -\frac{4\pi Z e^2}{k^2} \cos^2 k \cdot r_c$$

o nello spazio diretto:

$$V_{ps} = \begin{cases} \frac{Z e^2}{r} & \forall r > r_c \\ 0 & \forall r < r_c \end{cases}$$

$r_c$  è il parametro detto "raggio di pseudopotenziale" che viene determinato fittando qualche opportuna proprietà sperimentale (ad es. la resistività mediante la formula di Ziman (57)).

Il potenziale ECM ha il pregio della semplicità e al tempo stesso il potenziale di coppia calcolato introducendovi l'ECM è, per i metalli alcalini, in buon accordo con quello ottenuto con pseudopotenziali molto più raffinati che contengono effetti di non località etc. come quello dovuto a Shaw (6). Inoltre Price et al. (55) hanno mostrato che le curve di dispersione fononica di ogni metallo alcalino sono descritte accuratamente con l'ECM. La drasticità dell'approssima

zione ECM invece, si riflette pesantemente sul termine  $\mu_0(n)$  ma abbiamo visto che degli effetti trascurati di non località e dipendenza dall'energia se ne può tener conto in maniera semiempirica (15).

Nel nostro caso il raggio di pseudopotenziale è stato ottenuto fitando la compressibilità sperimentale mediante il limite di onde lunghe del fattore di struttura EIP (2.6).

Partendo dall'espressione:

$$m k_B T = \lim_{k \rightarrow 0} S(k)$$

dalla (2.6) e considerando i limiti a  $k \rightarrow 0$  di  $S_{ocp}$ ,  $\epsilon(k)$  e  $\tilde{V}_{ps}$  si arriva all'espressione (42):

$$m k_B T = \left( k_D^2 / k_e^2 + k_D^2 / k_i^2 + k_D^2 r_c^2 \right)^{-1}$$

dove  $k_e$  è la lunghezza inversa di schermo per il gas di elettroni e  $k_D$  la lunghezza inversa di schermo di Debye (42).

Introducendo nella (2.9) il  $k_T$  sperimentale possiamo determinare  $r_c$ . Il potenziale di coppia interionico efficace  $\tilde{\Phi}$  con queste scelte è:

$$\tilde{\Phi} = \frac{4\pi Z e^2}{k^2} \left[ 1 - \cos^2 k r_c \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \right]$$

Nella fig.2 alla pg. seguente ne è mostrato l'andamento per il sodio nello spazio diretto.

## 2.5 Procedura di calcolo

- i) Il raggio di pseudopotenziale è fissato alla compressibilità sperimentale secondo la procedura specificata nel paragrafo precedente.
- ii) Prendendo la disequazione (1.10) e considerando solo i termini  $Z^*$  dipendenti si minimizza il secondo membro della disequazione rispetto a  $Z^*$

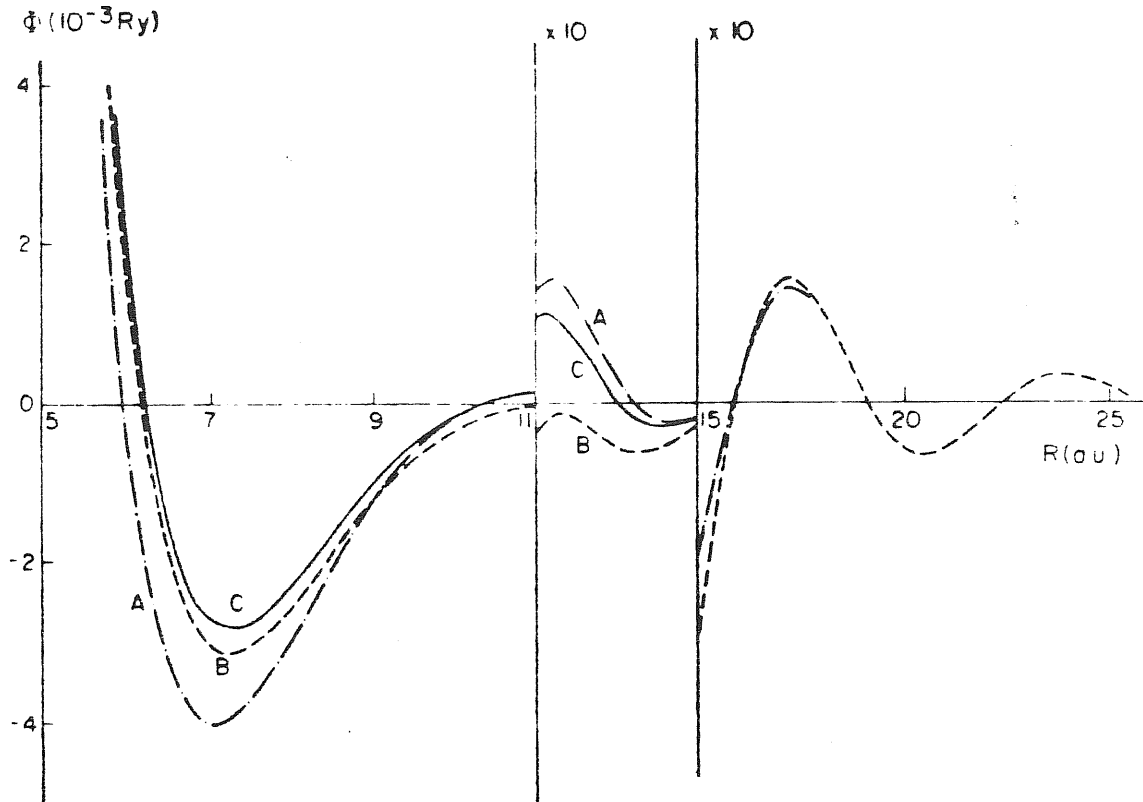


Fig.2- Potenziale di coppia per Na liquido calcolato usando uno pseudopotenziale modello locale (ECM) e varie scelte di  $G(k)$  (6).

Curva A: Vashista e Singwi (25)

Curva B: Kleinman (45)

Curva C: Singwi, Sjolander, Tosi (47)

- iii) Il punto ii fornisce le quantità necessarie per il calcolo immediato di entropia e pressione la quale dipende dal parametro  $\alpha$  che viene determinato riproducendo la pressione sperimentale alla fusione.
- iv) Per il calcolo delle derivate successive dell'energia libera oltre alla conoscenza di  $Z^*$  e di  $\alpha$  dobbiamo conoscere le derivate di  $Z^*$  rispetto a  $n$  e  $T$ . Le derivate vengono determinate prendendo i rapporti incrementali; fermo restando che per ogni stato  $(n, T)$  lo  $Z^*$  scelto è quello che minimizza il secondo membro della (1.10).

CAPITOLO III : RISULTATI E DISCUSSIONE

### 3.1 Introduzione

In questa tesi vengono presentati i risultati del calcolo delle proprietà termodinamiche dei metalli liquidi alcalini mediante approccio perturbativo basato sull'OCP.

Vari autori hanno discusso, recentemente, l'utilità di questo modello (OCP) come liquido di riferimento per le teorie perturbative dei metalli liquidi, con riferimento ai calcoli del fattore di struttura del liquido (43) e alle proprietà termodinamiche dei metalli alcalini. Il primo lavoro in questa direzione è stato presentato da Galam e Hansen (39).

Guardando alle proprietà termodinamiche, Ross et al. (11) hanno esaminato i vantaggi dell'OCP rispetto ad altri sistemi di riferimento per Li liquido, mediante calcolo variazionale della parte struttura dipendente dell'energia libera e confrontando con i dati MC la pressione coulombiana e l'energia interna. Lo scopo di Ross et al. è

il confronto tra diversi sistemi di riferimento e non il calcolo della termodinamica "di per se" per cui fanno uso della funzione di elettrica RPA (49) e di uno pseudopotenziale locale

Mon et al. (2) hanno esteso l'analisi variazionale dell'energia libera al Na e Al utilizzando una funzione dielettrica più accurata (44) e confrontando direttamente, l'OCP con l'HS fanno vedere che l'OCP fornisce un minimo di  $F_A$  più in basso dell'HS. (vedi fig. 3 pag. 30).

Young (20) ha, invece, presentato una discussione preliminare del calcolo delle altre proprietà termodinamiche con questo approccio (GB). Egli, utilizzando i risultati precedenti (2, 11), puntualizza che per questa strada è possibile ottenere valori molto buoni per l'entropia del Li liquido e Na liquido.

Il calcolo, da noi eseguiti, delle proprietà termodinamiche di tutti gli alcalini sono, quindi, il naturale complemento ai calcoli fatti in precedenza. Poichè lo scopo, nel nostro caso, è il confronto con le misure sperimentali, si rende necessario un trattamento accurato di tutti gli "ingredienti" che entrano nella "ricetta": questo viene ottenuto combinando il trattamento variazionale per la parte struttura-dipendente dell'energia libera con il trattamento fatto da Price (15) per Na liquido per la parte elettronica dell'energia libera indipendente dalla struttura, ed utilizzando la funzione dielettrica di V-S (25) e il fattore di struttura OCP di Chaturvedi et al. (12,13).

Questo permette una valutazione completa delle proprietà termodinamiche ed i risultati vengono confrontati con le misure sperimentali, quando disponibili, per i metalli alcalini liquidi intorno al punto di fusione.

### 3.2 Dati di ingresso

Il calcolo della termodinamica è stato effettuato per tutti gli alcalini al punto di fusione a pressione atmosferica. I dati di ingresso, presentati in tabella 1, sono, quindi, la temperatura di fusione, la densità misurata alla fusione e la compressibilità isoterma. I primi due dati individuano lo stato termodinamico mentre la compressibilità sperimentale è utilizzata per la determinazione del raggio di pseudopotenziale secondo le modalità descritte a pag.24.

### 3.3 Risultati e discussione

Un primo commento da fare è sull'andamento di  $F_s$  (la parte strutturale dell'energia libera) in funzione di  $\Gamma^*$ . Dalla fig.3 alla pag.30,

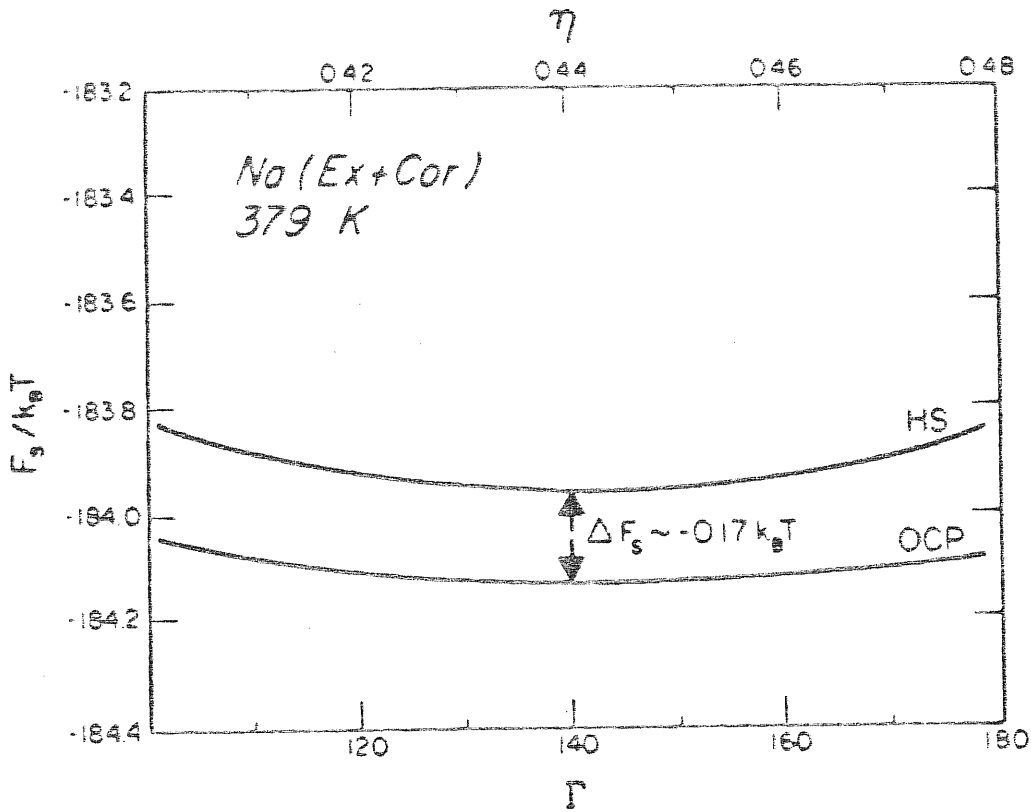


Fig.3 - Confronto dei limiti superiori variazionali all'energia libera di eccesso struttura-dipendente  $F_s$  per Na liquido a 379 K ottenuti usando come sistemi di riferimento l'Hard -Sphere e l'One-Component-Plasma. Per la funzione dielettrica si è usata la correzione di Hubbard et al. (44).



che presenta un risultato di Mon et al. (2) per il Na, si vede che la  $F_s$  basata su OCP è più in basso di quella basata su HS. Nel nostro caso la curva di  $F_s$  è, in generale, circa  $5 K_B T$  sotto la curva dell'OCP in fig. 3 per cui questa è una prima conferma che l'OCP è un miglior riferimento dell'HS. La differenza con i risultati di Mon, specialmente per quanto riguarda il  $\Gamma^*$  (Mon ottiene  $\Gamma^* = 140$  per il sodio) è dovuta al fatto che, come si vede in fig. 3, il minimo è molto piatto per cui anche piccole differenze nella struttura o nella funzione dielettrica pesano molto sulla sua determinazione.

Questo non è grave a patto di non dare molto significato a  $Z^*$  e di vederlo come un semplice parametro variazionale.

In ogni caso, come si vede dalla tabella 2 a pag. 35 dove sono riportati i valori dei vari parametri necessari per il calcolo, i valori di  $Z^*$  sono sensibilmente minori di 1, mentre il parametro  $\alpha$  varia nel range  $1.1 \div 1.4$  come nei precedenti lavori (15; 16).

I risultati per le derivate termodinamiche dell'energia libera sono presentati in tabella 3 a pag. 36 insieme con i risultati sperimentali quando questi siano disponibili (6, 7, 26, 58).

L'accordo con le misure è molto ragionevole e, in particolare, per le proprietà termiche (entropia, calori specifici), confermando i risultati di Young (20).

D'altro canto, il trattamento alla Price (15) della parte struttura-indipendente dell'energia libera, che contribuisce alle derivate rispetto alla densità, si rivela abbastanza accurato da dare buoni risultati per la compressibilità isoterma.

Ritornando al confronto OCP-HS in tabella 4 a pag. 37 sono riportati i risultati per entropia e compressibilità nel nostro caso e nel caso HS. Ci siamo limitati a confrontare solo l'entropia e la compressibilità perchè per queste due quantità i calcoli basati su HS (6, 7) utilizzano la medesima funzione dielettrica e lo stesso pseudopotenziale; ri

mane la questione se il livello di accuratezza nel descrivere la struttura del riferimento è confrontabile nei due casi. Anche in questo confronto (vedi tabella 4) l'OCP conferma la sua superiorità sull'HS per i metalli alcalini.

Un ultimo punto da discutere è la consistenza tra la compressibilità termodinamica (HD) e la compressibilità dinamica (LW). Calcoli in questo senso sono in progresso (secondo la procedura delineata al par. 1.7); l'accordo generale con l'esperimento è una misura della consistenza interna.

I calcoli paralleli, eseguiti mediante l'approccio diretto (par. 1.6) e utilizzando come struttura per il metallo il modello EIP (43), hanno mostrato che il calcolo delle proprietà termiche, per questa strada, richiede una conoscenza molto accurata della struttura; infatti, Hasegawa e Watabe (17) notano che i dati sperimentali (59) per la struttura del Na liquido non sono abbastanza accurati da fornire, attraverso l'approccio diretto, proprietà termiche ( $\gamma, C_v$ ) in buon accordo con l'esperimento. I valori calcolati della compressibilità HD, con l'approccio diretto, presentano discrepanze con i dati sperimentali intorno al 20%; mentre utilizzando l'approssimazione UCA i risultati sono migliori degli altri autori (che utilizzano l'UCA) e presentano discrepanze intorno al 7%. Questi risultati indicano che, attualmente, la disponibilità di un buon modello per l'OCP rende la strada perturbativa al calcolo della termodinamica degli alcalini migliore per l'accordo quantitativo che riesce a dare con l'esperimento.

### 3.4 Conclusioni

L'approccio perturbativo, che abbiamo esaminato nel cap. I, basato su OCP come riferimento e il trattamento molto semplice dell'accoppiamento elettrone-ione si giustifica meglio, dal punto di vista teorico per

PER il Sodio, dove la distribuzione degli elettroni di conduzione è principalmente quasi-uniforme. Tuttavia la tabella 2 mostra che un buon accordo generale con le misure sperimentali si ottiene anche per K, Rb e Cs; mentre per il Litio questo metodo deve essere usato con precauzione. L'espressione GB per l'energia interna E del metallo liquido differisce da quella di Price (15) solo per l'uso del fattore di struttura dell'OCP nell'eq.(1.13) al posto del vero fattore  $S(k)$ . Questo permette di evitare due difficoltà che sono state discusse da Hasegawa e Watabe (16,17), cioè la richiesta di impiego dell'approssimazione di uniforme compressione (UCA) per l'effetto della pressione su  $S(k)$  e la grande sensibilità del calore specifico calcolato, alla dipendenza dalla temperatura di  $S(k)$ . Il presente calcolo da il valore  $E = -0.452$  Ryd per l'energia interna del Sodio vicino alla fusione, da confrontarsi con il valore  $E = (-0.451 \pm 0.002)$  Ryd dedotto da Price (15) dai dati sperimentali.

TABELLA 1

METALLO	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$T$ °C	$K_T \cdot 10^{-12}$ dyn/cm <sup>2</sup>
Li	.525	100.5	9.43 (a)
Na	.927	97.8	18.6
K	.827	63.7	38.2
Rb	1.437	39.7	49.3
Cs	1.854	28.5	68.8

Dati di ingresso . (a) vedi rif.7. Gli altri dati sono presi da rif. 26.

TABELLA 2

Metallo	$\Gamma$	$\Gamma^*$	$\frac{\partial Z^*}{\partial T} \cdot 10^{-4}$	$\frac{\partial Z^*}{\partial n} \text{ \AA}^3$	$\alpha$
Li	212	82.6	.24	12	1.14
Na	210	115.1	-1.2	27	1.21
K	187	135.8	-1.4	62	1.28
Rb	187	150.7	-1.25	74	1.32
Cs	182	143.7	-1.8	71	1.36

TABELLA 3

	Li	Na	K	Rb	Cs
$S/k_B$	-2.9 (-3.61)	-3.4 (-3.45)	-3.7 (-3.45)	-3.8 (-3.63)	-3.7 (-3.56)
$V/k_B$	2.9 (3.4)	3.3 (3.4)	3.3 (3.4)	3.4 (3.3)	3.4 (3.2)
$V$ (ber $K^{-1}$ )	24	13 (13)	6.6 (7.60)	5.2 (6.86)	4.4 (5.74)
$\Gamma$ ( $10^{-12}$ $cm^2/dyn$ )	9.5 (9.43)	20 (18.6)	40 (38.2)	51 (49.3)	65 (68.8)
$P/C_V$	1.1 (1.07)	1.1 (1.12)	1.1 (1.11)	1.1 (1.15)	1.1 (1.20)

Tabella 3 - Proprietà termodinamiche degli alcalini intorno alla temperatura di fusione a pressione atmosferica. I valori misurati sono in parentesi.

TABELLA 4

Metallo	$\Delta S^{HS} (6)$	$\Delta S^{OCP}$	$\Delta S^{exp}$	$k_T^{HS} (7)$	$k_T^{OCP}$	$k_T^{exp}$
Li	-	- 2.9	- 3.61	10.3	9.5	9.43
Na	- 3.94	- 3.4	- 3.45	22.2	20	18.6
K	- 4.54	- 3.7	- 3.45	45.4	40	38.2
Rb	- 4.35	- 3.8	- 3.63	58.8	51	49.3
Cs	- 4.54	- 3.7	- 3.56	76.9	65	68.8

Tabella 4 - Le entropie di eccesso e le compressibilità calcolate usando l'HS come riferimento sono tratte rispettivamente dai rif. (6) e (7) rispettivamente.

SVILUPPI FUTURI



## Sviluppi futuri

### i) Proprietà termodinamiche delle leghe binarie dei metalli alcalini

Il seguito naturale del lavoro svolto in questa tesi è l'estensione al calcolo della termodinamica delle leghe binarie dei metalli alcalini. Questo problema è stato già affrontato nel quadro della teoria dello schermo lineare (modello EIP (43) ).

Questo approccio disaccoppia il metallo alcalino in un sistema di riferimento di ioni puntiformi con background neutralizzante (OCP) più un sistema elettronico con background schermato che schermi il riferimento. L'interazione tra i due sistemi è considerata debole. Nel caso di una lega binaria scegliendo come riferimento l'OCP a livello degli ioni nudi le uniche differenze tra i due tipi di ioni si vedono solo nell'interazione con gli elettroni.

Si è visto che, in questo quadro, non è possibile introdurre effetti di trasferimento di carica da un tipo di ione ad un altro (effetti chimici); questi effetti sono fondamentali per la descrizione della lega. Quindi l'idea è di partire da un miglior sistema di riferimento (TCP: Two-Component-Plasma) che già a livello degli ioni nudi tenga conto di eventuali differenze di carica e di interazione tra ioni differenti.

### ii) Valutazione del potenziale di coppia dai dati di struttura

In teoria dei liquidi semplici una funzione dei modelli è derivare la struttura del liquido partendo dalla conoscenza delle interazioni di coppia tra le particelle del sistema. La strada dal potenziale alla struttura è, naturalmente, percorribile in senso inverso: cioè, data la struttura del liquido e un modello teorico per la struttura è possibile ricavare il potenziale di coppia interparticellare, predetto dal modello. Poiché si è visto (61) che la struttura è poco sensibile ai dettagli del potenziale è necessario una teoria molto accurata se si vo

gliono ricavare informazioni sui dettagli del potenziale. Attualmente, un modello che sembra abbastanza accurato è l'equazione "Modified Hipernetted Chain" proposta da Ashcroft e Rosenfeld (60).

Una possibilità di lavoro successivo è, quindi, il calcolo del potenziale di coppia ione-ione per i metalli alcalini partendo dai dati di struttura. Successivamente, se il test sugli alcalini è probante (un buon test si può fare usando i dati di simulazione), il calcolo verrà esteso all'alluminio; infatti, attualmente, vi è molto dibattito intorno alle caratteristiche del potenziale di coppia di questo metallo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Mansoori G.A. and Canfield F.B. J.Chem.Phys. 51 4958-67 (1969)
- 2) K.K. Mon, R. Gann and D. Stroud, Phys. Rev. A24, 2145 (1981)
- 3) Jones W. , Phys. Rev. A8 3215 (1973)
- 4) Edwards D.J. and Jarzynski J. J. Phys. C:Solid State Phys. 5 1745-56 (1972)
- 5) Silbert M., Umar I.H., Watabe M. and Young W.H., J.Phys.F: Metal Phys. 5, 1262-76 (1975)
- 6) Kumaravadivel R. and Evans R., J.Phys. C:Solid State Phys. 9, 3877-3903 (1976)
- 7) Hasegawa M. and Young W.H., J.Phys. F: Metal Phys. 11, 977-994 (1981)
- 8) Carnahan N.F. and Starling K.E. J.Chem.Phys., 51 635-6 (1969)
- 9) M. Baus and J.P. Hansen, Phys.rev. 59, 1 (1980)
- 10) H.E. DeWitt, Phys. Rev. A14, 1290 (1976)
- 11) J.P.Hansen, G.M. Torrie and P. Vieillefosse, Phys.Rev. A16, 2153 (1977)
- 12) M.Ross, H.E.DeWitt and W.B.Hubbard, Phys.Rev. A24, 1016 (1981)
- 13) D.K. Chaturvedi, G. Senatore and M.P. Tosi, Nuovo Cimento B62, 375 (1981)
- 14) D.K. Chaturvedi, G. Senatore and M.P. Tosi, Lett. N. Cimento 30, 47 (1981)
- 15) N.W. Ashcroft and D. Stroud, in Solid State Physics edited by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (Academic, NY, 1978), Vol.33, P.1
- 16) D.L. Price, Phys. Rev. A4, 358 (1971).
- 17) M. Hasegawa and M. Watabe, J. Phys. Soc. Japan 32, 14 (1972)
- 18) M. Hasegawa and M. Watabe, J. Phys. Soc. Japan 36, 1510 (1974)
- 19) Jones W. J. Phys.C:Solid State Phys. 6 2833 (1973)
- 20) Kumaravadivel R. , J. Phys. F : Metal Phys. (1983)
- 21) Young W. H. J. Phys. F: Metal Phys. 12, L 19-33 (1982)

- 21) N. W. Ashcroft, Solid State Physics
- 22) Harrison W. A., 1966, Pseudopotential in the Theory of Metals,  
(N.Y.:Benjamin)
- 23) N. W. Ashcroft and Langreth D. C., Phys. Rev. 155 3,682-684  
(1967)
- 24) Pines D. and Nozieres P. 1966, Theory of Quantum Liquids,  
(N.Y.:Benjamin)
- 25) Vashista P. and Singwi K.S., Phys. Rev. 36,875-887;Errata Phys.  
Rev. B6 4883 (1972)
- 26) M. Shimoji, "Liquid Metals" (Academic Press, N.Y. 1977)
- 27) P. Schofield, Proc. Phys. Soc. (London) 88,149 (1966)
- 28) Appapillai M. and Williams A., J. Phys. F: Metal Phys. 3 759, (1973)
- 29) Faber T. E. "Introduction to the Theory of Liquid Metals" ,  
(Cambridge:University Press) (1972)
- 30) Finnis M. W., J. Phys. F: Metal Phys. 4 1645 (1974)
- 31) Evans R. and Schirmacher W. J. Phys. C: Solid State Phys. 11  
2437 (1978)
- 32) Tokita M., Yokota I. and Katayama S. Solid State Commun. 13  
1087 (1973)
- 33) Chihara J., "The properties of Liquid Metals" ed. S. Takeuchi  
(London:Taylor and Francis) p.137 (1973)
- 34) R. G. Palmer and J. D. Weeks, J. Chem. Phys. 58 4171 (1973)
- 35) G. Senatore, M. Rovere, M. Parrinello and M. P. Tosi, N. Cimento  
6B56, 39 (1980)
- 36) M. J. Gillan, J. Phys. C 7, L1 (1974)
- 37) K. C. Ng, J. Chem. Phys. 61,2080 (1974)
- 38) J. P. Hansen, Phys. Rev. A 8, 3096 (1973)
- 39) S. Galam and J. P. Hansen, Phys. Rev. A 14,816 (1976)
- 40) R. J. Baxter, J. Chem. Phys. 52, 4559 (1970)

- 41) F. Postegna and M. P. Tosi, Nuovo Cimento 55 B, 399 (1980)
- 42) D. Bohm and T. Staver, Phys. Rev. 84, 836 (1951)
- 43) D. K. Chaturvedi, M. Rovere, G. Senatore and M. P. Tosi, Physica B 111, 11 (1981)
- 44) J. Hubbard, Proc. R. Soc. London Ser. A 243, 336 (1957);  
D. J. W. Geldart and S. H. Vosko, Can. J. Phys. 44, 2137 (1966).
- 45) Kleinman L., Phys. Rev. 160, 585-590 (1967)
- 46) Toigo F. and Woodruff, T. O., Phys. Rev. 2 3958 (1970)
- 47) Sham L. J., Phys. Rev. B 7, 4357 (1973)
- 48) Singwi, K. S., M. P. Tosi, Land R. H. and A. Sjolander, Phys. Rev. 176 589 (1968)
- 49) Lindhard J. Kgl. Danske Mat-Fys. Medd., 28 No 8 (1954)
- 50) Shaw R. W. Jr, Phys. Rev., 174 769-81 (1968)
- 51) Shaw R. W. Jr, J. Phys. C: Solid State Phys., 2 2335-65 (1969)
- 52) Shaw R. W. Jr, J. Phys. C: Solid State Phys., 3 1140-58 (1970)
- 53) Heine V. and Abarenkov I., Phil. Mag., 9 451-65 (1964)
- 54) Popovic Z. D., Carbotte J. P. and Piercy G. R., J. Phys. F :  
Metal Phys., 4 351-60 (1974)
- 55) D. L. Price, K. S. Singwi and M. P. Tosi, Phys. Rev. B 2, 2977 (1970)
- 56) N. W. Ashcroft, Phys. Letters 23, 48 (1966)
- 57) Ziman J. M., Advan. Phys., 13 89 (1964)
- 58) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson and K.K. Kelley, "Selected  
Values of Thermodynamic Properties" (Wiley, N. Y. 1963)
- 59) A. J. Greenfield, J. Wellendorf and N. Wiser, Phys. Rev. A 4  
1607 (1971)
- 60) Y. Rosenfeld and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. A 20, 1208 (1979)
- 61) N. K. Ailawali, Phys. Rep. 57, 241 (1980)