



ISAS - INTERNATIONAL SCHOOL FOR ADVANCED STUDIES

T E S I
DIPLOMA DI PERFEZIONAMENTO
"MAGISTER PHILOSOPHIAE"

"I METALLI ALCALINI LIQUIDI COME PLASMA DI ELETTRONI
E IONI : LA R.P.A. "

Candidato : Dott.Giorgio Pastore

Relatore : Prof.M.P. Tosi

Anno accademico 1982/83

TRIESTE

SCUOLA INTERNAZIONALE SUPERIORE DI STUDI AVANZATI
TRIESTE

TESI PER IL DIPLOMA DI PERFEZIONAMENTO
" MAGISTER PHILOSOPHIAE "

" I METALLI ALCALINI LIQUIDI COME PLASMA DI ELETTRONI
E IONI : LA R.P.A. "

Settore : Fisica degli stati condensati

Relatore: Prof. M.P. Tosi

Candidato : Dott. Giorgio Pastore

Anno accademico 1982/83

Prenessa.

La presente tesi contiene un rapido inquadramento della problematica affrontata (struttura statica dei metalli alcalini liquidi e delle loro leghe) all'interno della teoria dei metalli liquidi con una breve discussione dell'ambito teorico-sperimentale nel quale i risultati ottenuti vanno collocati (Cap. 1); viene quindi descritto il lavoro fin qui svolto ed i risultati ottenuti (Cap. 2 e 3). Nell'ultima parte (Cap.4) si delineano possibili vie di proseguimento.

INDICE

pag.

1. INTRODUZIONE	
1.1 Struttura dei metalli liquidi	1
1.2 Dati sperimentali	4
1.3 Teoria	6
2. METALLI ALCALINI COME EIP	
2.1 Elementi del modello	11
2.2 Implementazione della teoria	16
3. RISULTATI E COMMENTI	
3.1 Test della RPA con il potenziale troncato: la resistività di alca lini e loro leghe	21
3.2 ORPA	24
4. LINEE DI SVILUPPO FUTURO	28
BIBLIOGRAFIA	29

1. INTRODUZIONE

1.1 Struttura dei metalli liquidi.

L'ordine a corto range tipico dei liquidi è sperimentalmente deducibile dalle misure di diffrazione (raggi X, neutroni, elettroni veloci).

La quantità direttamente misurata è l'intensità del fascio diffratto $I(q)$ come funzione dell'angolo di deflessione rispetto alla direzione di incidenza (ovvero come funzione del momento trasferito nello scattering) che può essere scritta come (cfr. p.es. /1/ e /2/)

$$I(q) = N I^A(q) S(q) \quad (1)$$

dove $I^A(q)$ dipende dalle proprietà di scatteratore del singolo centro di diffusione e $S(q)$, fattore di struttura statico, è direttamente connesso alla distribuzione spaziale dei centri di scattering ⁺.

I fattori di struttura dei metalli liquidi non differiscono qualitativamente in modo significativo da quelli dei liquidi neutri tuttavia ricorrono differenze sistematiche tra i vari metalli al punto triplo (cfr. fig. 1) che permettono un raggruppamento empirico in tre classi

⁺ Nel caso omogeneo $S(q) = 1 + n \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (g(r) - 1) d^3r$ dove $g(r)$ è la funzione di distribuzione di coppia del sistema. Equivalentemente $S(q)$ è interpretabile come correlazione tra le fluttuazioni di densità del sistema a numero d'onda q : $S(q) = \frac{1}{N} \langle \rho_q \rho_{-q} \rangle$ (cfr. /1/).

(cfr. /3/) : una, a cui appartiene l' Al (e gli alcalini), caratterizzata da un picco principale simmetrico e dall' assenza di "gobbe" attorno ad esso; un' altra, quella del Zn, in cui il picco è visibilmente asimmetrico ed una terza, del Sn, in cui la presenza di strutture nel picco principale è indice di una struttura cristallina diversa da quella a massimo impacchettamento nel solido.

Nel caso delle leghe quel che viene misurato in un singolo esperimento è il fattore di scattering totale

$$S(k) = \frac{1}{\sum_i x_i f_i^2(k)} \sum_{i,j} (x_i x_j)^{1/2} f_i(k) f_j(k) S_{ij}(k) \quad (2)$$

dove x_i sono le concentrazioni di numero della specie i , $f_i(k)$ i fattori di forma ed $S_{ij}(k)$ i fattori di struttura parziali ⁺.

Mediante tecniche opportune (neutroni con sostituzione isotopica) si può risolvere $S(k)$ nei singoli fattori di struttura parziali purchè i fattori di forma $f_i(k)$ siano sufficientemente diversi.

⁺Non vi è un' unica convenzione per i fattori di struttura parziali (cfr. /3/). Qui useremo la definizione

$$S_{ij}(k) = \delta_{ij} + n (x_i x_j)^{1/2} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} [g_{ij}(r) - 1]$$

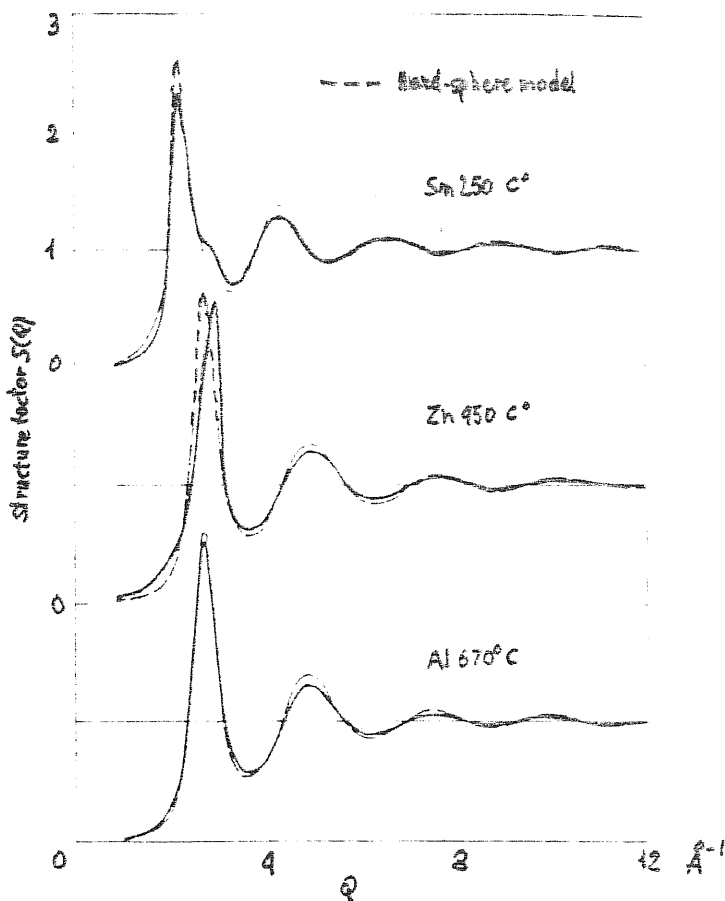


fig. 1 (da Wasada [3])

Mentre nel caso di liquidi non metallici la (1) ha un significato non ambiguo, un esame più attento della situazione nel caso di un metallo ne modifica lievemente l'interpretazione secondo il tipo di sonda usato. Infatti in un metallo siamo di fronte ad un sistema a due componenti, ioni ed elettroni, che dovrebbe essere descritto da tre fattori di struttura (e-e, e-i, i-i).

Dal punto di vista sperimentale, come notato da Egelstaff ed al. (/4/ e cfr. anche /5/ per un tentativo di applicazione quantitativa dai dati di struttura disponibili) è possibile, almeno in linea di principio, isolare i singoli contributi alla struttura facendo uso di sonde diverse (n,e,X) che si accoppiano a fluttuazioni del sistema di diverso tipo. Infatti poichè le sezioni d'urto di neutroni, X ed elettroni sono proporzionali rispettivamente alle correlazioni nelle fluttuazioni di densità di nuclei, di elettroni e di carica, separando gli elettroni in elettroni di core e di valenza e trascurando a questo livello gli effetti di polarizzazione del core, avremo che per i neutroni

$$S_n(q) = S_{i,i}(q) \quad (3)$$

mentre per i raggi X

$$S_x(q) = \frac{f_i^2}{f_a^2} S_{i,i}(q) + \frac{f_e^2}{f_a^2} S_{e,e}(q) + 2 \frac{f_i f_e}{f_a^2} S_{i,e}(q) \quad (4)$$

dove f_i , f_e , f_a rappresentano rispettivamente i fattori di forma ionici, elettronici ed atomici (cfr. /5/ e /6/).

Tuttavia, come sarà evidente più avanti dalla discussione dei risultati sperimentali, la precisione oggi disponibile non è ad un livello tale da poter ricavare in-

formazioni quantitative di ragionevole affidabilità. La (4) sarà ripresa nella discussione dell' andamento a piccoli k dei fattori di struttura; qui notiamo che se si interpretano i dati di scattering X mediante la (1) questo equivale a definire una $S(q)$ efficace che contiene sia le correlazioni $i-i$ sia quelle con e tra elettroni.

1.2 Dati sperimentali.

I principali dati sulle proprietà termofisiche dei metalli alcalini liquidi sono listati in tab.I.

Tab. I

Metallo	Nat.	P.at.	Densità (ρ/cm^3) alla fusione	$r_s = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3}$	Temp. alla fus. (°K)	$\Gamma = \frac{e^2}{k_B T} \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3}$	χ_T ($\times 10^{12} \frac{\text{cm}^2}{\text{e.g.s}}$)
Li	3	6.94	0.525 ^a 0.523 ^b	3.28	180.5 ^c	212.1	11. ^e
Na	11	22.98977	0.927 ^a 0.928 ^b	4.05	97.8 ^c	210.7	18.6 ^a 19.4 ^d
K	19	39.0983	0.827 ^a 0.828 ^b	5.02	63.5 ^c	186.9	38.4 ^d
Rb	37	85.467	1.437 ^a 1.481 ^b	5.42 5.37	39.9 ^a	186.7 187.8	49.3 ^e
Cs	55	132.9054	1.854 ^a 1.837 ^b	5.77	28.6 ^a 29.8 ^c	184.2	62.0 ^d 68.8 ^e

a: /7/

b: /8/

c: /9/

d: /10/

$$a_0 = 0.5291771 \text{ \AA}$$

$$k_B = 1.380662 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$$

$$N_A = 6.022045 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$$

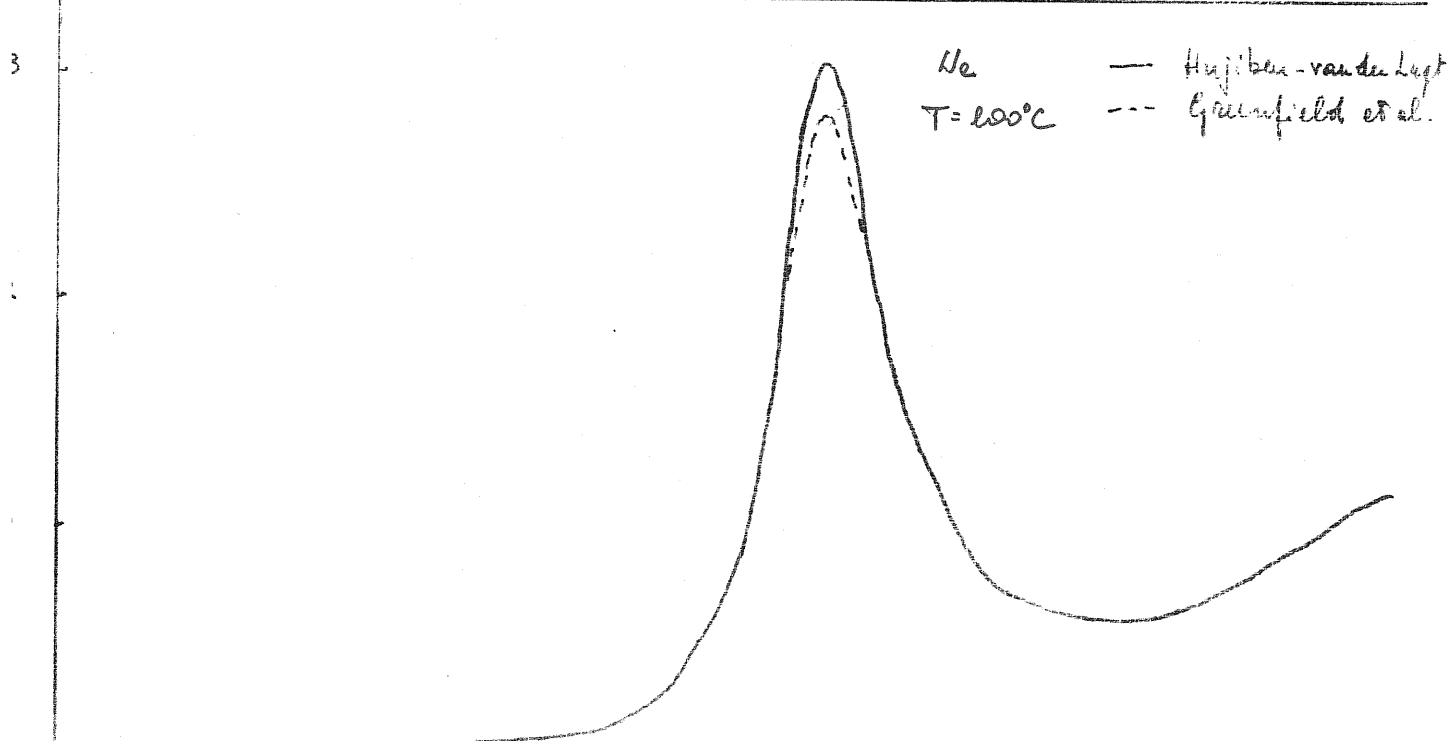
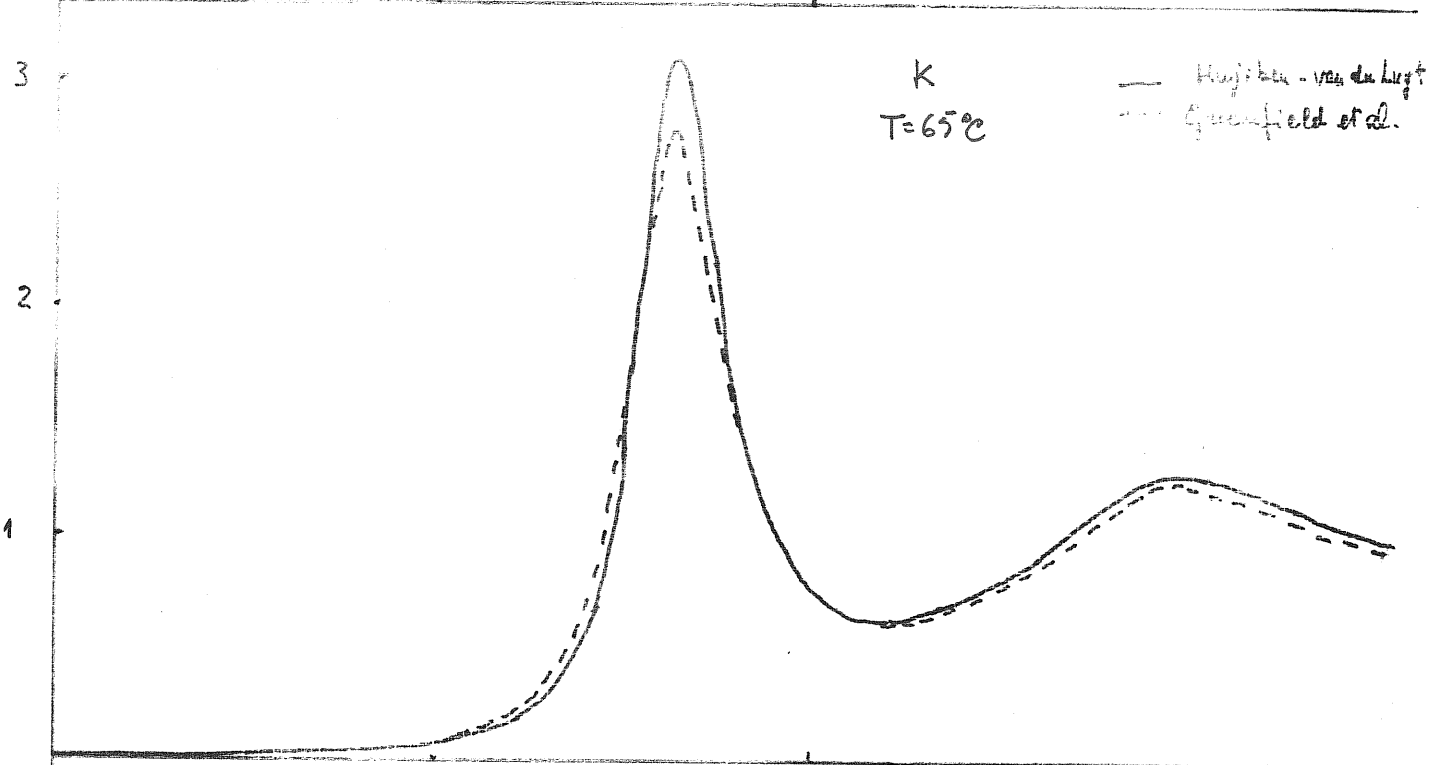
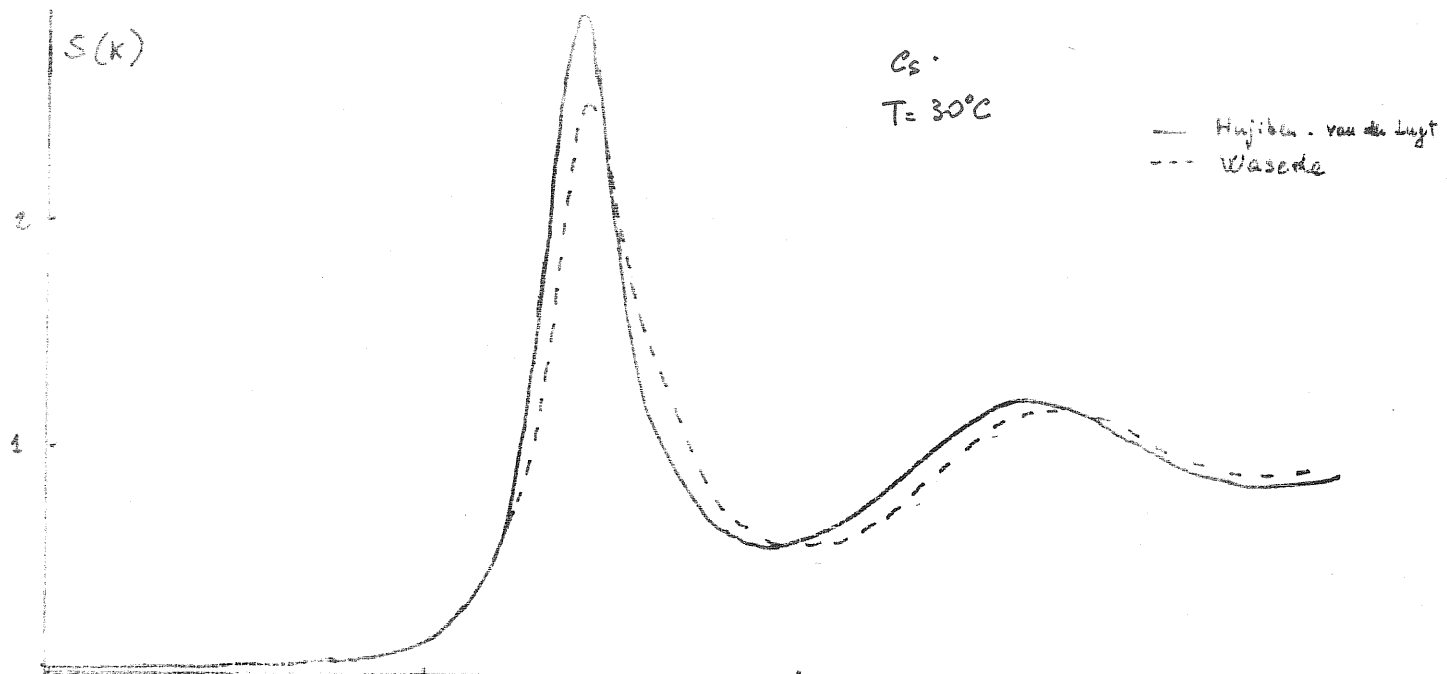
La principale osservazione è che i parametri caratteristici per gli alcalini vicino al punto di fusione sono tali da dar luogo ad un forte accoppiamento ione-ione mentre la densità della componente elettronica corrisponde ad un gas di elettroni ad accoppiamento medio.

Mentre l'incertezza sulle proprietà termofisiche al punto di fusione riportata dai dati in tabella è contenuta entro l'1% (sale al 10% circa per i valori della compressibilità isoterma χ_T), le misure di diffrazione mostrano una più ampia dispersione di valori. Pur limitandoci a misure confrontabili (raggi X con raggi X, neutroni con neutroni) rimane comunque una sensibile differenza tra i risultati di sperimentatori diversi. Le sorgenti di tali discrepanze sono da attribuire a due cause concomitanti ciascuna delle quali è difficilmente quantificabile: il metodo di riduzione dei dati sperimentali (correzioni da scattering incoerente, multiplo, metodi di normalizzazione etc.) e fattori più strettamente sperimentali (geometria di diffrazione con particolare riguardo alla risoluzione determinata dalla collimazione del fascio).

Come esemplificazione in fig.2 sono riportati i fattori di struttura sperimentali (raggi X) per Na, K, Cs da differenti misure (/10/, /11/ e /3/).

Nel confrontare i risultati della teoria con gli esperimenti sarà dunque importante, più che guardare a singole caratteristiche dei fattori di struttura sperimentali (picco, valore a $k=0$), l'accordo globale (altezza di tutti i massimi e minimi, fasi delle oscillazioni, simmetrie del picco principale etc.).

Un'ultima osservazione a proposito dei risultati



sperimentali riguarda l' andamento della $S(k)$ per k tendente a zero.

Come ipotizzato da Matthai e March (/12/) a partire dai dati di Greenfield (/11/) e successivamente confermato dalle misure a piccoli k ($0.08 < k < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) di Waseda (/13/), la $S_x(k)$ sperimentale dei metalli liquidi sembra contenere un termine lineare in k importante sotto gli 0.5 \AA^{-1} . L' esistenza di tale termine, prima insospettata, non ha ancora trovato una spiegazione teorica quantitativa ma comunque potrebbero essere utili ulteriori misure di struttura globalmente più accurate e spinte ad angoli più piccoli.

1.3 Teoria.

La descrizione statistica di un metallo liquido deve partire da opportune approssimazioni sull' hamiltoniano del sistema di elettroni e ioni che tengano conto delle peculiarità del sistema volta per volta sotto esame.

Nel caso degli alcalini vi è una notevole evidenza sperimentale a favore di un debole accoppiamento e-i (cfr. /9/, /14/ e /15/); tale caratteristica sarà quindi centrale nello sviluppare teorie approssimate per questi sistemi.

Partiamo dall' hamiltoniana alquanto generale

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,l} v_{rl} (|r_i - R_l|) + \sum \frac{p_l^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{l,l'} W(|R_l - R_{l'}|) \\
 &= H_e + H_{e-e} + H_{e-i} + H_k + H_{ii} \quad (5)
 \end{aligned}$$

in cui r_i e R_l denotano rispettivamente le posizioni elet-

troniche e ioniche, p_i e P_i i rispettivi momenti, m ed M le masse e v_p , rappresenta lo pseudopotenziale e-i non schermato (nell' ipotesi di pseudopotenziale locale) mentre W rappresenta l'interazione di coppia tra ioni nudi.

A grande distanza $W(R)$ deve andare come $Z^2 e^2 / R$ mentre a piccole distanze interverranno in generale contributi da interazioni di van der Waals e dalla repulsione di Born-Mayer tra le shell elettroniche interne. Una prima approssimazione sarà quindi quella di trascurare completamente l' effetto delle shell interne su $W(R)$ e porre $W(R) = Z^2 e^2 / R$.

Evidentemente gli elettroni di core non sono ignorati del tutto: sono pur sempre responsabili dello pseudopotenziale! Piuttosto si assume, salvo verifica a posteriori, che gli ioni mediamente non arrivano abbastanza vicini da "vedere" le rispettive shell interne (infatti la buca di correlazione per un plasma ai valori di accoppiamento indicati in tab.I è dell'ordine di $R_p \sim 1.5a$ ovvero la probabilità di trovare due particelle a distanza minore di R_p è trascurabile; poichè i raggi di core sono dell' ordine di $0.5a$, la repulsione coulombiana limita l'interazione diretta core-core).

A partire ad questo hamiltoniano possiamo descrivere il sistema o come un plasma quantistico di elettroni accoppiato ad uno classico di ioni introducendo le correlazioni e-e, e-i, i-i (modello a plasma di elettroni e ioni, nel seguito EIP) o, con ulteriore semplificazione, possiamo sostituire al sistema reale (2 componenti) un sistema equivalente ad una componente (pseudotomi neutri) in cui la presenza degli elettroni viene nascosta in un potenziale efficace dipendente dalla densità.

Il programma del modello EIP è, in generale, più ambizioso di quello del modello a pseudoatomi neutri e corrispondentemente, allo stato attuale della teoria, può essere portato avanti solo a prezzo di ulteriori semplificazioni.

Nel caso degli alcalini, è possibile descrivere accuratamente le correlazioni e-i in risposta lineare ed è possibile esprimere il fattore di struttura i-i a partire da quello di un plasma classico ad una componente (OCP) e dalle proprietà del gas di elettroni uniforme (cfr. /16/).

Nel modello a pseudoatomi si definisce un'interazione efficace riscrivendo la (5) come $H = H_0(R) + F'(R) + H_k$ dove $F'(R)$ è l'energia libera di un gas di elettroni interagenti in presenza di un campo esterno descritto da $H_{e,i}$ e dipendente quindi dalle coordinate ioniche (cfr. /14/ e /15/).

In risposta lineare è possibile scrivere $F'(R)$ come

$$F'(\{R\}) = N u(m_0) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(|R_i - R_j|; m_0) \quad (6)$$

dove $u(m)$ è funzione delle sole densità,

$$\phi(q; m) = \frac{4\pi Z^2 e^2}{q^2} + \chi^e(q) |V_{pe}(q)|^2 \quad (7)$$

e $\chi^e(q)$ rappresenta la funzione di risposta del gas di elettroni.

Ottenuto il potenziale di coppia tra pseudoatomi, è possibile usare le tecniche statistiche per ricavare il fattore di struttura. Evidentemente il modello a pseudoatomi oscura la natura bicomponente del sistema il che, mentre non comporta una gran perdita di informazione nel caso omogeneo, nasconde una parte rilevante di fisica nelle situazioni non omogenee (interfacce liquido-solido, liquido-vapore) in cui, per esempio, possono comparire

effetti di separazione di carica.

Nell' approccio EIP, in principio, andrebbe risolto il problema delle correlazioni in un sistema a due componenti di cui una quantistica, tuttavia, purchè l'interazione e-i sia debole, è possibile approssimare il risultato a partire dalla struttura del sistema disaccoppiato.

Infatti, in regime di risposta lineare, dato un potenziale esterno $V_i^{ext}(k, \omega)$, le fluttuazioni di densità indotte saranno

$$\rho_i(k, \omega) = \chi_i(k, \omega) V_i^{ext}(k, \omega) \quad (8)$$

$$\rho_e(k, \omega) = \chi_{ei}(k, \omega) V_i^{ext}(k, \omega) \quad (9)$$

e poichè

$$\rho_e(k, \omega) = \chi_e(k, \omega) V_{ei}(k) \rho_i(k, \omega) \quad (10)$$

quindi

$$\chi_{ei}(k, \omega) = \chi_e(k) V_{ei}(k) \chi_i(k, \omega) \quad (11)$$

mentre, in termini della risposta del sistema nudo χ_i^0 ,

$$\rho_i(k, \omega) = \chi_i^0(k, \omega) [V_i^{ext}(k, \omega) + V_{ei}(k, \omega) \rho_e(k, \omega)] \quad (12)$$

quindi

$$\chi(k, \omega) = \chi^0(k, \omega) / (1 - \tilde{\sigma}(k) \chi^0(k, \omega)) \quad (13)$$

infine, usando la relazione tra funzione di risposta e fattore di struttura (teorema di fluttuazione e dissipazione) (cfr. /48/)

$$S(k) = S_0(k) / (1 + \beta m \tilde{\sigma}(k) S_0(k)) \quad (14)$$

dove

$$\tilde{\sigma}(k) = \frac{V_{ei}^2(k)}{\frac{4\pi e^2}{k^2}} \left(\frac{1}{\epsilon(k)} - 1 \right) \quad (15)$$

Un modo ancora più trasparente di scrivere la (14) è in termini della funzione di correlazione diretta $c(k)$ ($c(k) = 1 - 1/S(k)$):

$$c(k) = c_0(k) - m \beta \tilde{v}(k) \quad (16)$$

E' importante notare che la (14) corrisponde ad una R.P.A. (random phase approximation) per le correlazioni indotte da un potenziale "di perturbazione" \tilde{v} su un sistema di riferimento costituito dall' OCP (cfr./40/-/43/).

La generalizzazione al caso delle leghe è diretta a partire dalla (16).

A questo livello di approssimazione troviamo per S_{e-} ed S_{e-e} (cfr. /6/ e /17/)

$$S_{e-}(k) = Z^{-1/2} \sigma_{ps}(k) \chi_e(k) S_{ii}(k) \quad (17)$$

$$S_{e-e}(k) = S_{e-e}^0 + Z^{-1} \left(\sigma_{ps}(k) \chi_e(k) \right)^2 S_{ii}(k) \quad (18)$$

dove S_{ee}^0 è il fattore di struttura del gas quantistico di elettroni interagenti.

In regime di risposta lineare e' allora possibile riscrivere la (4) come

$$S_X(k) = \frac{f_i^2}{f_e^2} S_{ee}^0(k) + \frac{1}{f_e^2} \left(f_i + f_e \sigma_{ps}(k) \chi_e(k) \right)^2 S_{ii}(k) \quad (19)$$

Poichè sia $S_{e-e}^0(k)$ sia $S^0(k)$ vanno a zero come k^2 l'unica possibilità di ottenere andamenti lineari in k , a questo livello di trattazione, è nella $S_{ii}(k)$ tramite lo pseudopotenziale nudo.

2. METALLI ALCALINI COME EIP

2.1 Elementi del modello.

L' applicazione concreta del modello EIP ai metalli alcalini passa per una scelta ragionevole degli elementi (in parte approssimati) adottati per descrivere vari aspetti della fisica del sistema ed in particolare:

- elettroni
- ioni
- interazione e-i

Elettroni.

Poichè, come indicato in tab.I, il range delle densità (misurato da r_s) è tra 3 e 6 la semplice R.P.A. per il gas di elettroni non è sufficiente a descriverne le proprietà in modo soddisfacente ed occorre quindi far ricorso a teorie più complete come quelle che introducono effetti di campo locale (/18/-/20/). Alla luce dell' importanza che riveste il requisito della consistenza termodinamica anche sulle proprietà strutturali, si è usata, tra varie versioni della teoria di Singwi ed al., quella di Vashishta e Singwi (/20/); parte dei calcoli è stata ripetuta con la versione di ref./19/ (SSTL).

Per una descrizione della teoria rimandiamo alla bibliografia. Qui ci limitiamo ad un' unica osservazione di carattere pratico riguardo il modo di ricavare i valori numerici per ϵ_{ν} : usualmente in letteratura si usa la prendendo per la funzione di campo locale $G(q)$ i valori numerici forniti dal fit analitico suggerito da V.S.:

$$G(q) = A \left(1 - \exp(-B(q/q_p)^2) \right) \quad (20)$$

dove A e B sono funzioni della densità i cui valori sono ricavabili facilmente per l' r_s desiderato interpolando o estrapolando quelli tabulati (tab. IV di ref./20/). Il fit (20) era già stato suggerito in /19/ ma mentre lì vi era sia consistenza con i valori calcolati dalla teoria per $G(k)/k^2$ per $k \rightarrow 0$ sia una buona qualità del fit, in VS vi è un' inconsistenza tra i valori calcolati per $\gamma = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{G(q)}{q^2}$ ed i valori forniti dal fit ($\lim_{q \rightarrow 0} \frac{G(q)}{q^2} = AB$); inoltre un confronto numerico tra i valori tabulati per $G(q)$ e quelli forniti dalla (20) mostra discrepanze maggiori del 10% per $q < 2q_p$.

Poichè i dettagli della parte attrattiva del potenziale ione-ione sono estremamente sensibili ai valori di $G(q)$ è preferibile usare un'interpolazione diretta dei valori tabulati piuttosto che il fit (20).

Ioni.

L'interazione tra ioni nudi è stata sostituita con l'interazione coulombiana a tutte le distanze (cfr.p.7) quindi occorre conoscere il fattore di struttura di un plasma classico ad un componente (OCP).

L'OCP è stato estensivamente studiato negli ultimi 15 anni (cfr.p.es./21/-/28/) e la quantità di informazione accumulata, dalle indagini teoriche ai dati di simulazione, ne fanno uno dei sistemi meglio conosciuti nello stato liquido. Occorre tuttavia notare che, con l'esclusione di alcuni dati di De Witt non pubblicati, i dati di simulazione disponibili si limitano ai valori di $\Gamma = \frac{e^2 \beta}{a} \quad \left(\frac{4\pi}{3} a^3 = \frac{1}{\rho} \right)$ fino a 160.

Le più recenti stime sul punto di freezing dell'OCP lo pongono a $\Gamma \sim 170$ (cfr. /27/) tuttavia l'analisi della simulazione per Γ superiori fatta da De Witt (/28/) ed i risultati teorici di Ichimaru (29) conducono a ritenere che esistono stati di liquido sottoraffreddato fino ad almeno $\Gamma \sim 1000$. E' quindi possibile usare come struttura quella corrispondente ad un sistema comunque liquido anche se metastabile (ovviamente ^{te} non sarà la mistura elettroni - ioni). Mancando dati estensivi di simulazione per i Γ tipici degli alcalini al punto triplo ($180 \div 210$) è necessario far ricorso ad opportuna teoria per estrapolare (ed interpolare) i dati di simulazione esistenti.

Mentre le teorie tradizionali dello stato liquido (HNC, PY, MSA) portano a risultati insoddisfacenti sia a livello di struttura (disaccordo maggiore del 10% rispetto alla simulazione) sia a livello di termodinamica (inconsistenza tra le vari espressioni che connettono struttura e termodinamica), si sono rivelate utili teorie che partendo dalle equazioni integrali più semplici, le modificano in modo da soddisfare in misura più o meno completa, il requisito della consistenza termodinamica introducendo correzioni opportunamente parametrizzate a singole funzioni di struttura.

Probabilmente le teorie di maggior successo attualmente disponibili per l'OCP sono l'HNC modificata (MHNC) di Rosenfeld e Ashcroft /30/ ed il GMSA di Chaturvedi ed al. (/31/).

La prima è basata su una parametrizzazione "universale" delle funzioni che vengono trascurate in HNC, fissan-

do il parametro col requisito di massimizzare la consistenza termodinamica tra compressibilità ottenuta dalle fluttuazioni e quella ottenuta dall'equazione del viriale.

Rosenfeld ed Ashcroft affermano che i risultati della MHNC cadono all'interno dell'errore statistico relativo alla simulazione esistente.

Il GMSA invece modifica l' MSA di Gillan⁺(/32/) correggendone l'andamento della funzione di correlazione diretta $c(r)$ immediatamente al di fuori del diametro di sfera dura, proprio dell' MSA, con una Yukawiana i cui parametri sono fissati in modo da riprodurre la termodinamica della simulazione.

Un confronto tra fattore di struttura di simulazione (MC) e GMSA è mostrato in fig.3.

Nel caso dei calcoli fin qui eseguiti si è usato il GMSA per i seguenti motivi:

- 1- è computazionalmente più semplice ed essendo una teoria quasi completamente analitica è possibile ridurre gli errori numerici entro un livello di accuratezza prefissato con poco sforzo computazionale;
- 2- la consistenza termodinamica è esplicitamente costruita nella teoria;

⁺L' MSA è riassunto nelle richieste che $g(r)=0$ per $r < r_0$ e $c(r)=-\beta u(r)$ per $r > r_0$. Gillan ha mostrato che nel caso dell' OCP una scelta ottimale di r_0 è quella che rende continua la $g(r)$ in r_0 (cfr. anche /50/ per una dimostrazione che tale scelta estremizza energia ed en. libera).

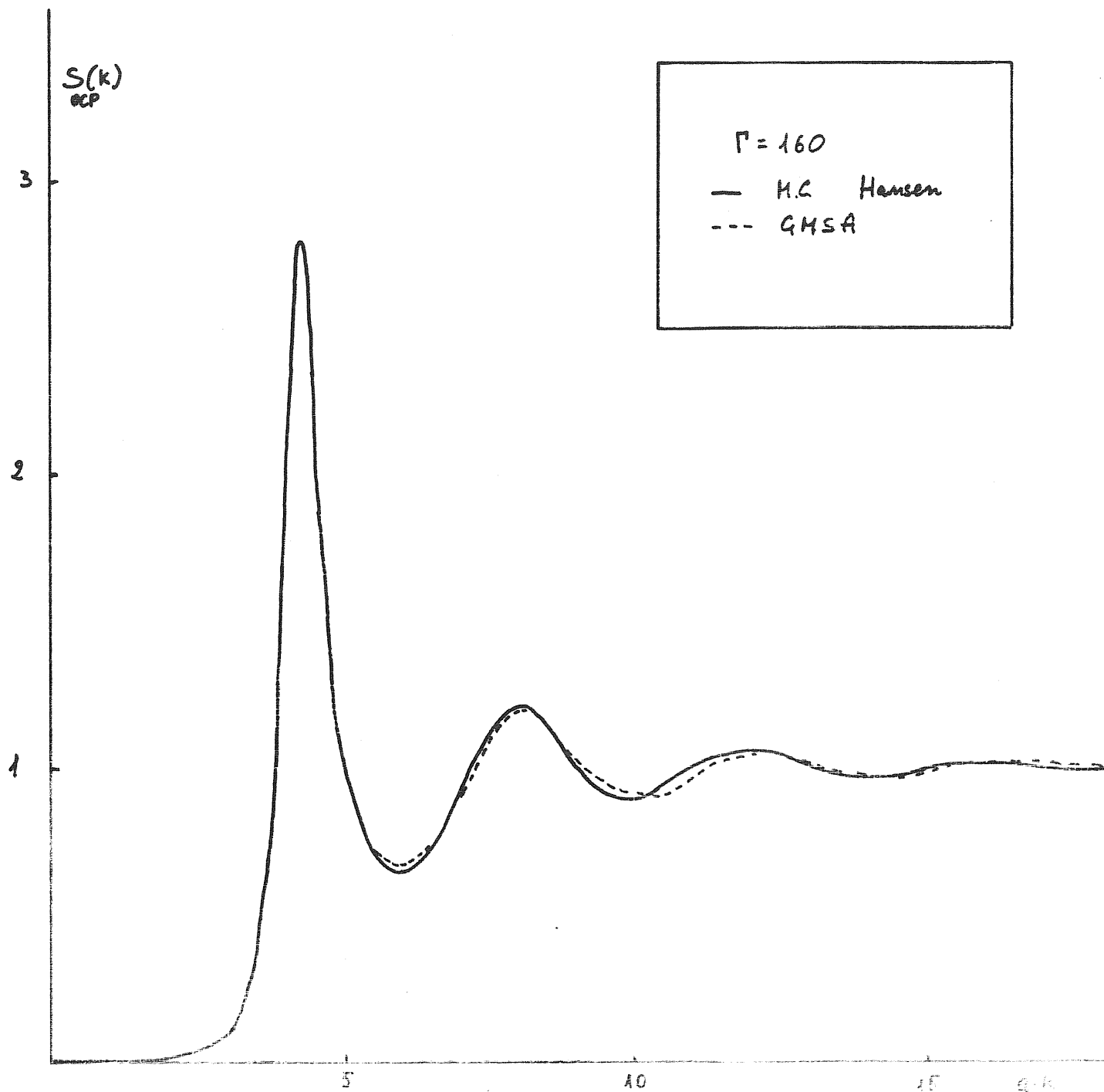


fig. 3

- 3- la termodinamica coincide per costruzione con quella della simulazione;
- 4- soprattutto a livello di $S(k)$ l'errore rispetto ai dati MC di Hansen (tabulati) è minore del 4% circa a $\Gamma = 160$ (massimo valore disponibile per il confronto) la discrepanza più evidente essendo costituita dallo sfasamento oltre il primo picco (cfr. discussione dei risultati ORPA nel seguito); differenze più piccole, pure esistenti, non sono distinguibili nella scala usata in fig.3.

Interazione elettrone-ione.

Anche nei liquidi l'interazione e-i può essere opportunamente riscritta in termini di uno pseudopotenziale in cui si tiene conto dell'ortogonalità tra stati di core e di conduzione degli elettroni.

Nel caso degli alcalini (con la probabile esclusione del Li) l'uso di pseudopotenziali locali è ben giustificato e porta a buoni risultati anche usando semplici potenziali modello con parametri liberi fissati ad opportune proprietà del metallo.

In particolare per la sua semplicità e per l'uso che ne è già stato fatto in letteratura a proposito degli alcalini liquidi (cfr./33/-/35/) è stato usato il potenziale "empty core" di Ashcroft definito come

$$V_{ps}(r) = \frac{e}{r} \quad r > r_c$$
$$= 0 \quad r < r_c$$

dove r_c è ricavato aggiustando ai dati sperimentali opportune grandezze (compressibilità, spettro fononico etc.).

Lo pseudopotenziale è un evidente elemento della teoria modificabile ai fini di migliorare il confronto con i sistemi reali ma, poichè, a questo stadio del lavoro, il punto centrale era costituito dal test della teoria statistica, ci si è limitati allo pseudopotenziale modello di Ashcroft.

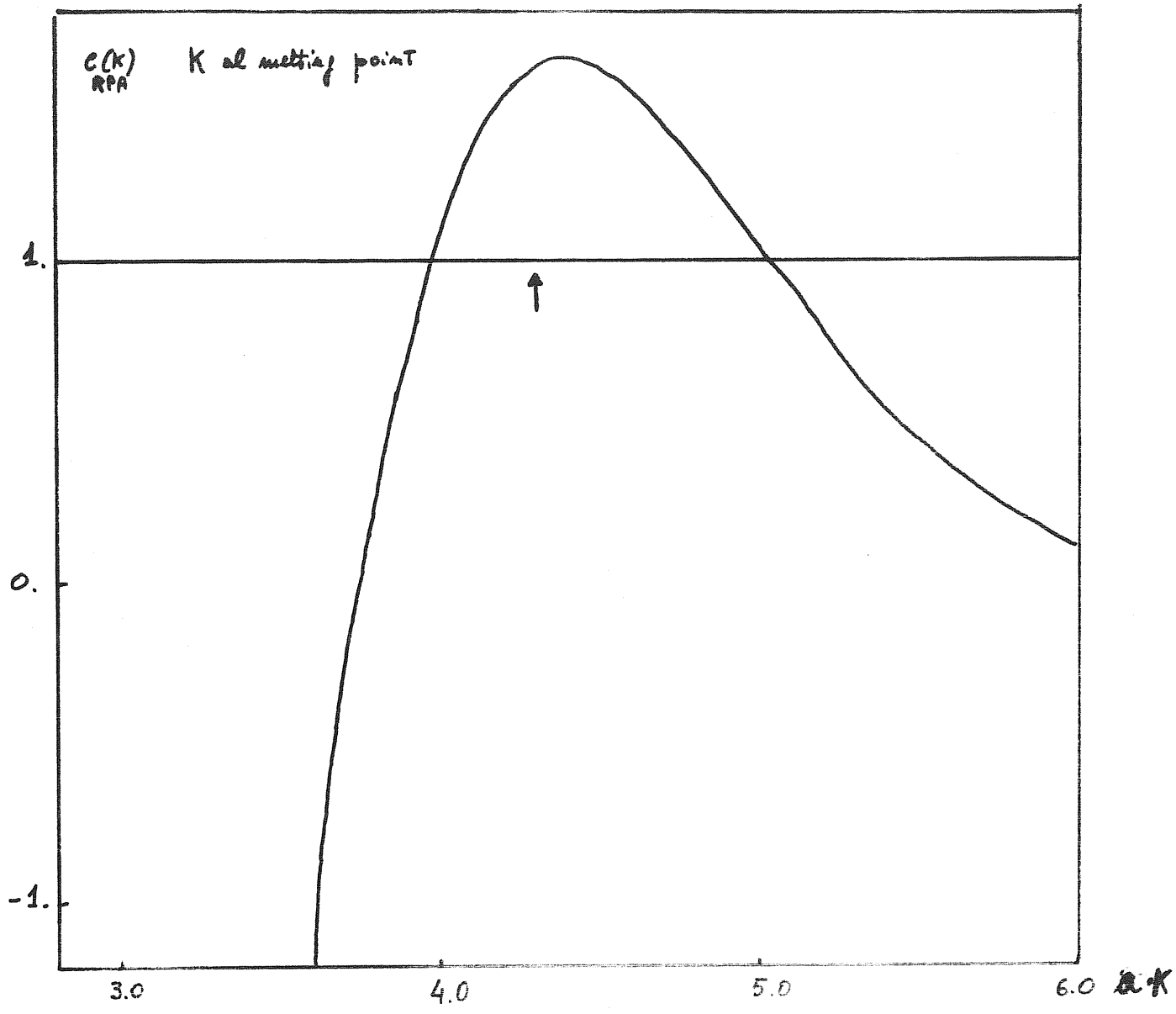
2.2 Implementazione della teoria.

Se costruiamo $c(k) = c_{ocp}(k) - \beta n \tilde{v}(k)$ con i parametri opportuni per gli alcalini al punto di fusione (cfr. fig. 4 per il K) troviamo che vi è una regione di k attorno al 1° picco della $S_{ocp}(k)$ in cui $c(k) > 1$ col risultato che la $S_{RPA}(k)$ avrebbe una coppia di divergenze e di cambi di segno assolutamente non fisici (per Li e Na, pur essendo $c(k) < 1$, la $S_{RPA}(k)$ sarebbe in completo disaccordo con gli esperimenti).

Questo andamento è un segnale di una qualche inadeguatezza della RPA per le situazioni in esame. Come usualmente accade (cfr. /36/) il comportamento della $S(k)$ corrisponde ad una cattiva trattazione delle correlazioni a corto range: il comportamento della $S(k)$ si riflette in una $g(r)$ che a piccoli r assume valori non fisici.

E' evidente quindi che è necessaria una qualche modifica alla formula RPA (14) per ottenere una $S(k)$ significativa.

Una possibile soluzione è quella proposta da Chaturvedi ed al. (/37/): in analogia con quanto si fa nello stato solido (cfr. /38/) lo pseudopotenziale viene troncato da un certo valore di \bar{k} in poi. Questo significa che la



$$c(k)_{RPA} = c_{OCP}(k) - m\beta u(k)$$

↑ : posizione picco principale $c_{OCP}(k)$

fig. 4

struttura differisce da quella OCP solo da $k=0$ a $k=\bar{k}$.
 In particolare troncando al primo nodo dello pseudopotenziale di Ashcroft il fattore di struttura sarà continuo ed il potenziale troncato, in spazio reale, differirà apprezzabilmente da quello non troncato solo a piccoli r dove comunque domina la repulsione coulombiana.

Il raggio r_c dello pseudopotenziale di Ashcroft è determinato dal limite a zero della $S(k)$ mediante la relazione

$$S(0) = m k_B T \chi_T = \left(\frac{k_D^2}{k_e^2} + \frac{k_0^2}{k_i^2} + k_D^2 r_c^2 \right)^{-1} \quad (21)$$

dove $k_D^2 = \frac{4\pi n m e^2}{k_B T}$, $\frac{k_0^2}{k_i^2} = 1 + \frac{u}{3} + \frac{\Gamma}{9} \frac{du}{d\Gamma}$, $\frac{k_D^2}{k_e^2} = \left(\frac{k_D}{k_{TF}} \right)^2 \left[1 - \gamma \left(\frac{k_{TF}}{k_F} \right)^2 \right]$

in cui $u(\Gamma)$, k_{TF} e γ sono rispettivamente l'energia interna dell'OCP, il vettore d'onda di Thomas-Fermi $\left(\frac{12Z}{\pi} \right)^{1/3} v_s^{1/2}$ ed il limite a zero di $G(q)/q^2$. In tal modo viene riprodotta la compressibilità sperimentale (o la $S(0)$ sperimentale).

Volendo riprodurre lo scaling con la densità quasi perfetto dei fattori di struttura sperimentali ed assumendo che i dati di Greenfield ed al. /11/ siano più affidabili degli altri, si può ipotizzare che il Γ relativo alla componente ionica degli alcalini scali in modo tale da essere $\Gamma = 155$ al punto di fusione (consistentemente con la stima di Hansen /23/ del punto di fusione dell'OCP)⁺.

L'altra possibilità è di far riferimento alla "Optimized Random Phase Approximation" (ORPA) di Weeks, Andersen e Chandler (/40/-/43/).

⁺I dati di ref. /10/ richiederebbero $\Gamma = 189$.

Come si vedrà in seguito, questa strada, anche se di più complessa implementazione, fornisce risultati quantitativamente migliori oltre a dare una giustificazione a posteriori del metodo del potenziale troncato come già suggerito in /44/.

Il metodo, nel caso della teoria di Weeks, Andersen e Chandler, è basato sull'osservazione che, se il potenziale di riferimento ha un core duro, ovvero se è infinito fino ad un certo r_0 , allora ogni potenziale del tipo $u + \Delta u$ con $\Delta u = 0$ per $r > r_0$ e finito per $r < r_0$ dà luogo alla stessa meccanica statistica (le proprietà termodinamiche del sistema sono le stesse) ma, a livello di teorie approssimate ed in particolare con riferimento alla espansione in modi di A.C.W., la velocità di convergenza della teoria ai vari ordini dipende da Δu e quindi una RPA ottimizzata dovrebbe introdurre un Δu tale da migliorare la RPA relativa al potenziale originale.

Praticamente la richiesta che vien fatta è di minimizzare la correzione all'energia libera del riferimento ovvero che

$$\frac{\delta a_{RPA}}{\delta(\Delta u)} = 0 \quad (21)$$

dove

$$a_{RPA} = \frac{1}{2(2\pi)^3} \int dk \left[\beta m \tilde{v}(k) S_0(k) - \log \left(S_0(k) [1 - \epsilon_0(k) + \beta m \tilde{v}(k)] \right) \right] \quad (22)$$

Questa scelta ha una interpretazione che la rende "naturale".

Infatti ricordando che $\Delta g = g_{RPA}(r) - g_0(r) = \delta a_{RPA} / \delta u(r)$, dove $g_0(r)$ è la funzione di coppia del riferimento, la (21) corrisponde a richiedere che la $g_{RPA}(r)$ sia zero fino a r_0 .

Nel caso in cui il riferimento è un sistema di sfere dure cariche che simula l'OCP vero r_0 è già fissato.

Se si disponesse dei fattori di struttura dell' OCP vero la procedura di ottimizzazione diverrebbe approssimata (in quanto mancherebbe una scelta precisa ed univoca per r_0).

Praticamente il calcolo è stato implementato nel seguente modo:

- si è considerata l' espansione di $\Delta u(r)$ in polinomi di Legendre

$$\Delta u(r) = \vartheta(r_0 - r) \left\{ Q - S \left(1 - \frac{r}{r_0} \right) + \left(1 + \frac{r}{r_0} \right)^2 \sum_{m=0}^{\infty} c_m P_m \left(\frac{2r}{r_0} - 1 \right) \right\} \quad (23)$$

(qui i termini in Q ed S raccolgono le discontinuità a r_0 della funzione e derivata prima);

- per ogni numero finito n di polinomi di Legendre la a_{RPA} relativa al potenziale $u + \Delta u$ è una funzione di $Q, S, c_0, c_1, \dots, c_m$ rispetto ai quali va minimizzata ad un grado prescelto di precisione relativa (per quasi tutti i risultati presentati nel seguito entro una distanza stimata dal minimo di 10^{-5});
- la scelta del n ottimale è fatta incrementando successivamente il numero dei termini finchè l'azzerramento della $g(r)$ nel core e la massima variazione tra fattori di struttura relativi ad n successivi divengono rispettivamente qualche per cento del picco della $g(r)$ e meno del 1%;
- per superare il problema di valori dei coefficienti in cui il funzionale a_{RPA} non è definito perchè $1 - \epsilon(k) < 0$ (di fatto il punto iniziale più semplice per il processo di minimizzazione è scegliere $Q=S=c_0=\dots=c_m=0$ che corrisponde appunto ad un caso

del genere; inoltre anche scegliendo per tentativi un punto iniziale in cui $1-c(k) > 0$ per ogni k , rimane sempre un'alta probabilità che, nel corso di ricerca del minimo, si esca dal dominio di definizione di a_{APA}) si è ricorso al metodo della funzione di penalità: l'integrando di (22) è ridefinito come

$$\beta_{m\ddot{v}}(k) S_0(k) - \log \left\{ S_0(k) [1 - c(k)] \right\} \quad \text{se } 1-c > 0$$
$$10^6 \quad \text{se } 1-c < 0$$

in tal modo i punti non fisici vengono "penalizzati" da un alto contributo al funzionale.

Il metodo si è dimostrato estremamente efficiente in tutti i calcoli svolti.

Un' ultima osservazione è sulla sempre maggiore attenzione che deve essere rivolta al controllo degli errori numerici nel calcolo della funzione Δu con n via via più grandi.

3. RISULTATI E COMMENTI

3.1 Test della RPA con il potenziale troncato: la resistività di alcalini e loro leghe.

Alla luce dei soddisfacenti confronti tra fattori di struttura sperimentali e calcolati (cfr. /37/) il calcolo dell' andamento della resistività rispetto al variare dello stato termodinamico degli alcalini e delle loro leghe ha costituito un controllo importante della qualità della struttura a piccoli k (essenzialmente attorno a $2k_F$).

Nella formula di Ziman (cfr. /45/)

$$\rho = \frac{12\pi m^2}{\hbar^3 m e^2 k_F^2} \int_0^1 |V_{Li}(k)|^2 S(k) \left(\frac{k}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{k}{2k_F}\right) \quad (24)$$

L'unica variazione non banale della resistività con la temperatura è nella dipendenza di $S(k)$ da questa.

Nei calcoli eseguiti (/46/) si è usato un Γ scalato rispetto ad un Γ_{ref} di riferimento al punto di fusione di 189 per riprodurre l'altezza dei picchi delle $S(k)$ sperimentali di Hujiben e van der Lugt (/10/) mediante la

$$\Gamma = \Gamma_{ref} \frac{T_{ref}}{T} \left(\frac{m}{m_{ref}}\right)^{1/3} \quad (25)$$

inoltre, essendo interessati alle variazioni di ρ con densità e temperatura, r_c in V_{Li} era fissato in modo da riprodurre il valore al punto di fusione di ρ_{exp} .

I risultati per i metalli puri sono mostrati in tab II e III ed in fig.5. L'accordo con i dati sperimentali appare buono per sodio e potassio mentre il peggioramento con Rb e Cs non sorprende.

Table II
Linear temperature coefficient of the resistivity at constant pressure ($\mu \Omega \text{ cm/K}$)

	$(\partial\rho/\partial T)_p$ at freezing		$(\partial\rho/\partial T)_p$ at $T = 100^\circ\text{C}$	
	Theory	Experiment	Theory	Experiment
Li	0.078	0.032 ^{a)}	-	-
Na	0.034	0.033 ^{b)}	0.034	0.034 ^{c)}
K	0.052	0.066 ^{b)}	0.055	0.053 ^{c)}
Rb	0.096	0.077 ^{b)}	0.108	0.079 ^{c)}
Cs	0.153	0.114 ^{b)}	0.173	0.105 ^{c)}

^{a)} From Ziman [9].

^{b)} From Endo [10].

^{c)} From Hennephof et al. [11].

Table III
Linear coefficients $(\partial \ln \rho / \partial \ln V)_T$ and $(\partial \ln \rho / \partial \ln T)_V$ at freezing

	$(\partial \ln \rho / \partial \ln V)_T$		$(\partial \ln \rho / \partial \ln T)_V$	
	Theory	Experiment	Theory	Experiment
Li	4.34	< 0	0.73	0.7 ^{b)}
Na	4.36	4.35	0.84	0.84 ^{c)} , 0.82 ^{d)}
K	4.27	4.75	0.83	0.77 ^{c)} , 0.77 ^{d)}
Rb	4.39	3.95	0.87	0.70 ^{c)} , 0.65 ^{d)}
Cs	4.16	1.8	0.83	0.69 ^{c)}

^{a)} From Dickey et al. [12].

^{b)} From Ziman [9].

^{c)} From Endo [10].

^{d)} From Lien and Sivertsen [13].

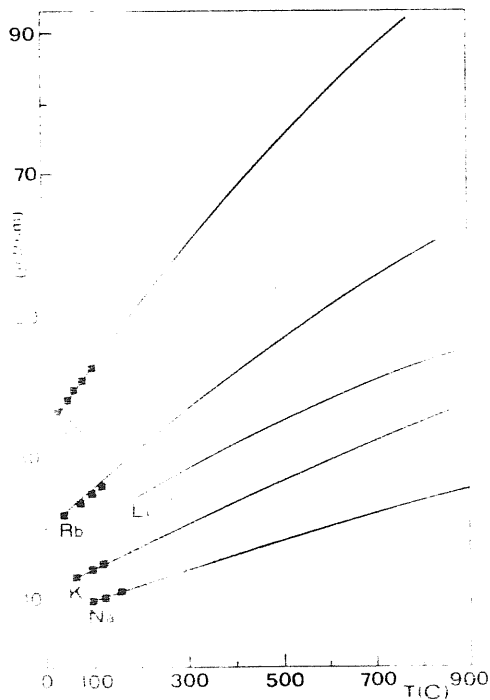


Fig. 5 - Linear temperature coefficient of resistivity of alkali metals versus temperature at constant density. The experimental results are from Endo [10] (squares) and from Lien and Sivertsen [13] (circles).

Nel caso delle leghe la generalizzazione della (24) in termini dei fattori di struttura parziali di Bathia e Thornton è espressa dalla (/47/)

$$\rho = \frac{12\pi m u^2}{h^3 m_e^2 k_F^2} \int_0^k \left[|V_{NN}(k)|^2 S_{NN}(k) + 2|V_{Ne}|^2 S_{Ne}(k) + |V_{cc}(k)|^2 S_{cc}(k) \right] \left(\frac{k}{2k_F} \right)^3 d\left(\frac{k}{2k_F} \right) \quad (26)$$

e la dipendenza dalla concentrazione di ρ diviene un ulteriore grado di libertà.

L'uso della RPA con potenziale troncato per i fattori di struttura parziali porta tuttavia alla comparsa di una

nuova divergenza in spazio k la cui origine probabilmente non è molto diversa da quella del caso RPA col potenziale "vero" nei puri.

Tuttavia già la sola analisi del comportamento a $k=0$ di S_{NV} , S_{NC} , S_{CC} , che permette un confronto con la termodinamica, mostra un insoddisfacente confronto della S_{CC} con le misure sperimentali.

A causa di queste insufficienze della teoria si è sostituita alla S_{CC} il valore relativo ad una miscela ideale: $S_{CC}^{id}(k) = X_1 X_2$. Evidentemente questa approssimazione è troppo drastica per dare risultati significativi nel caso di leghe dal comportamento altamente non ideale (tendenza a separazione di fase).

La lega di alcalini che mostra l'andamento più vicino a quello ideale è la Na-K di cui mostriamo l'andamento in funzione della con

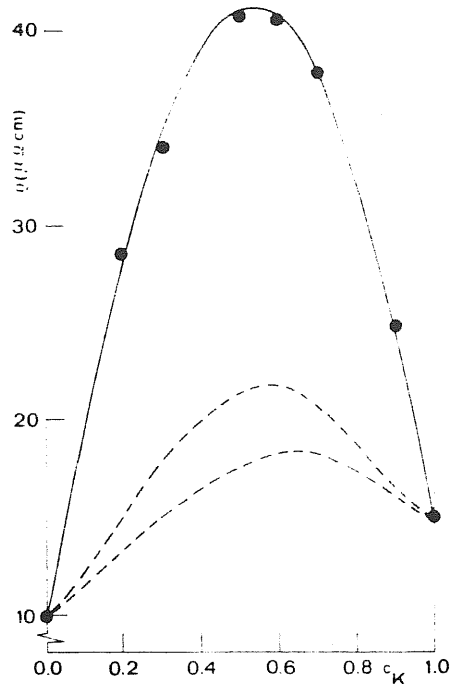


Fig 6. Electric resistivity of the Na-K alloy at 100°C versus K concentration (full curve: theoretical results; dots (●): experimental results from Hennephof et al. [22]). The broken curves give the theoretical results for the contributions from $S_{CC}(k)$ (lower curve) and from $S_{NV}(k)$ and $S_{NC}(k)$ (upper curve) in eq. (4.1).

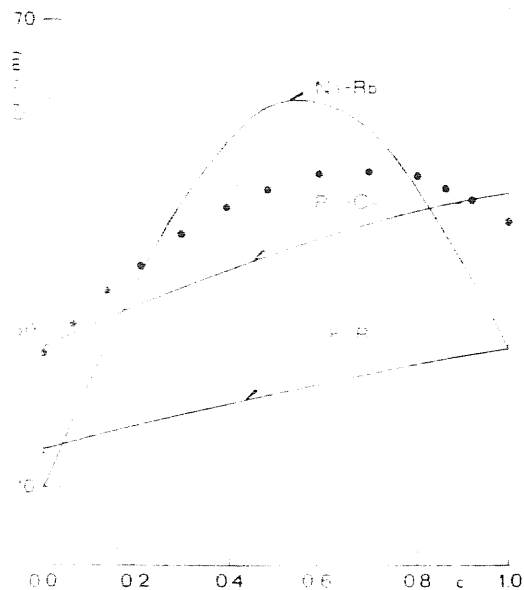


Fig 7. Electric resistivity of the systems K-Rb, Na-Rb and Rb-Cs at 100°C versus concentration c of the second component. Full curves, theoretical results; the experimental data (dots (●) for K-Rb, dots (●) for Rb-Cs and squares (□) for Na-Rb) are from Hennephof et al. [22-24].

centrazione della resistività a temperatura fissata in fig. 6. In fig. 7 sono riportati gli andamenti per Na-Rb Rb-Cs, K-Rb.

Il principale commento all'estensione del modello EIP al caso delle leghe è che, mentre è necessario un miglioramento del modello in cui probabilmente andrà tenuto conto degli effetti quasi-chimici connessi alla possibilità di un trasferimento di carica tra ioni diversi dipendente dalla concentrazione, i calcoli di variazione della resistività con la concentrazione non costituiscono un test particolarmente stringente sulla qualità della struttura.

3.2 ORPA.

Il confronto più significativo, come sempre in teoria dello stato liquido, è tra teoria statistica e simulazione con lo stesso potenziale. In tal modo ogni incertezza sulla forma esatta del potenziale o sulla precisione dei dati sperimentali scompare.⁺

Per gli alcalini liquidi non vi sono molte simulazioni con il potenziale di Price ed al. i cui risultati siano stati pubblicati. In più è spesso poco significativo un confronto con punti ricavati da letture di figure piuttosto che da tabulazioni numeriche.

Per ora è stato possibile ottenere solo i dati di Rahman per il Rb a $T=319$ °K e $\rho = 1.502$ g/cm³ (/34/).

⁺In realtà soprattutto a livello della $S(k)$ la procedura usata per estrapolare la $g(r)$ asintotica di simulazione introduce un certo grado di incertezza.

Usando gli stessi parametri termodinamici e lo stesso potenziale, senza parametri liberi, otteniamo i fattori di struttura mostrati in fig.8 (notare la scala espansa a piccoli k).

E' evidente come l'ottimizzazione costituisca un netto miglioramento sui risultati ottenuti col potenziale troncato soprattutto nelle regioni a piccoli k e per la posizione ed altezza del picco principale.

Le ragioni di questo risultato sono evidenti in fig.9 dove sono confrontati in spazio k gli andamenti del potenziale completo, del potenziale ottimizzato $u(k) + \Delta u(k)$ e di quello troncato (coincidente con la curva continua fino al primo zero e con l'asse delle ascisse da lì in poi).

Vediamo che la ottimizzazione del potenziale nel core corrisponde ad un potenziale effettivo in spazio k che, oltre il primo nodo, viene attenuato di oltre un ordine di grandezza.

In tal modo viene giustificata a posteriori la ricetta di troncare lo pseudopotenziale come modo approssimato di tener conto della buca di correlazione nel metallo. Mediante la procedura di ottimizzazione si evita inoltre di introdurre piccole ma finite distorsioni del potenziale in spazio r per $r > r_0$.

L'altro punto importante è la struttura del potenziale ottimizzato subito attorno alla posizione del picco principale della $S_{ocp}(k)$ che è responsabile dello shift nel verso giusto della posizione del primo picco nel metallo liquido.

L'altezza del picco è invece affetta in modo minore dal potenziale di perturbazione poichè questo assume valori molto piccoli in confronto alla $c_{ocp}(k)$.

Rb $T = 319 \text{ } ^\circ\text{K}$ $\rho = 1.502 \text{ g/cm}^3$

• MD (Rehmann)

— ORPA (senza parametri liberi)

--- RPA potenziale troncato

↑ posizione di modo pseudoptico

-(K)

3

2

1

$\times 10$

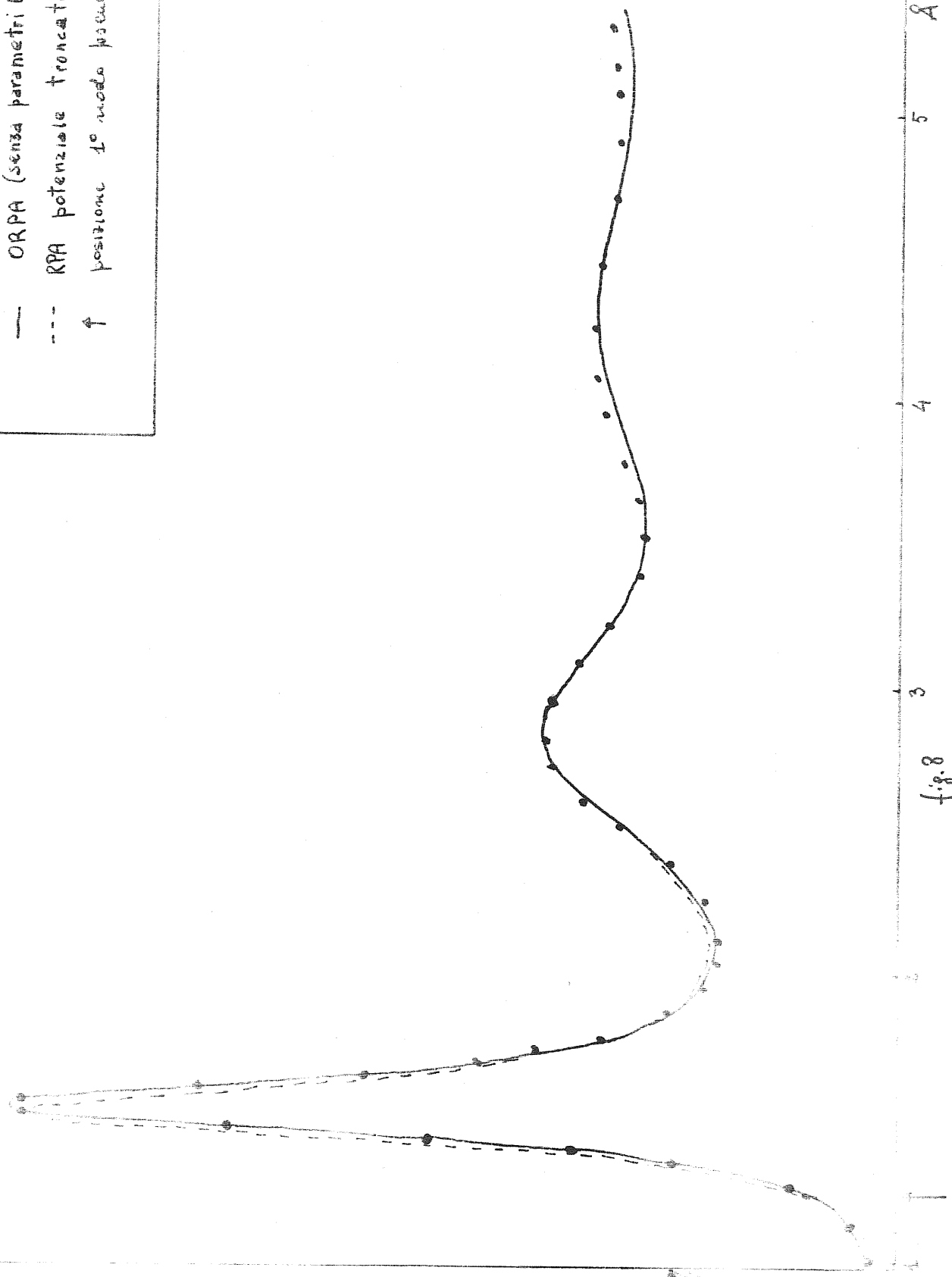
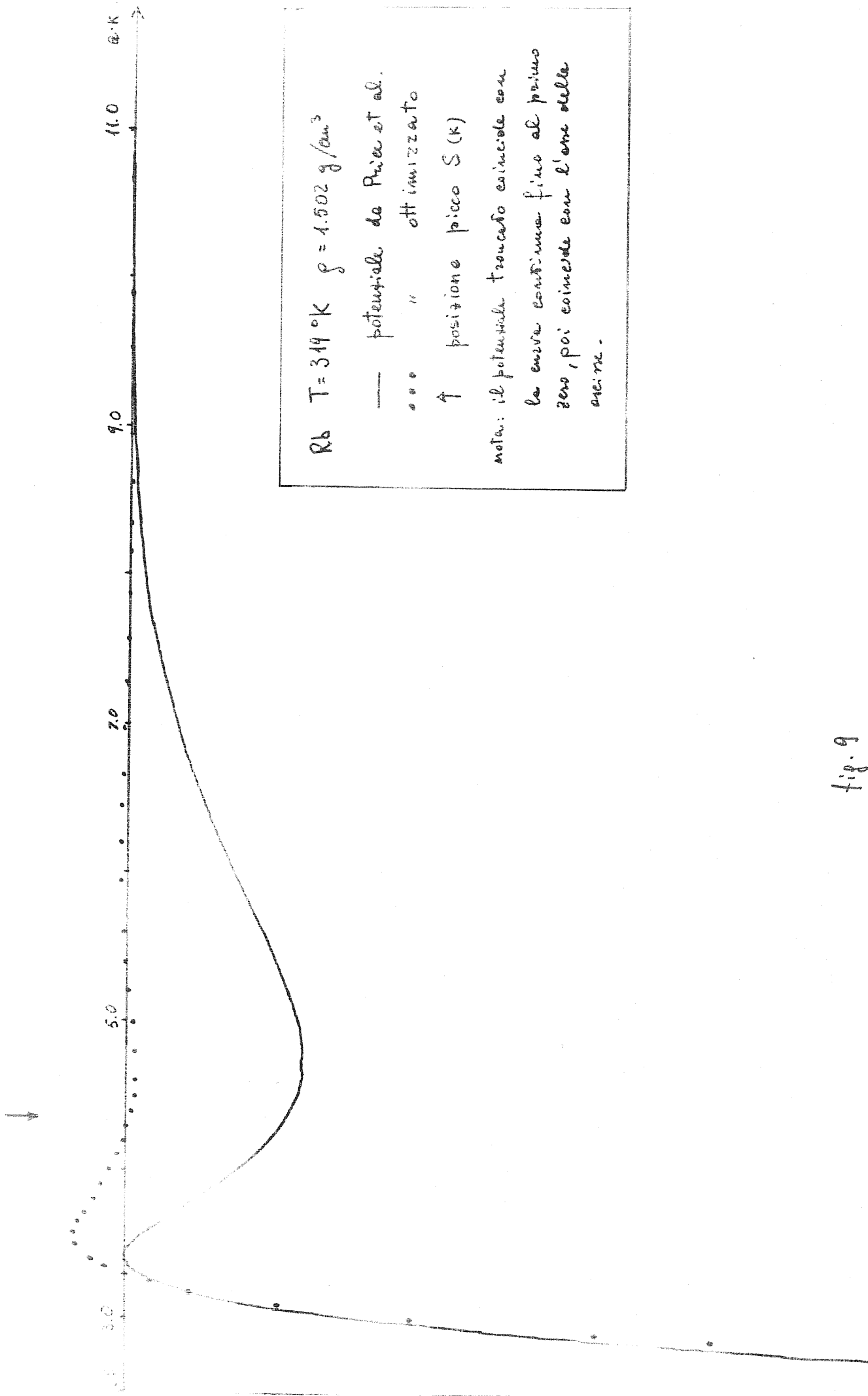


fig. 8

↑ p_u(K)



Rb $T = 319^{\circ}\text{K}$ $\rho = 1.502 \text{ g/cm}^3$

— potenziale de Pucci et al.

••• " ottimizzato

↑ posizione picco S(K)

nota: il potenziale troncato coincide con la curva continua fino al primo zero, poi coincide con l'asse delle ascisse.

fig. 9

L' altro effetto, non ben evidente in fig.9, è sull' andamento a piccoli k dove il fattore di struttura ORPA riduce del 50% circa la differenza tra $S_{MD}(k)$ e $S_{Tronc.}(k)$.

Una possibile interpretazione di questo andamento è che sia connesso ad una riduzione dell' inconsistenza termodinamica della RPA con potenziale troncato (tuttavia solo un calcolo di proprietà termodinamiche può confermare questa ipotesi).

Come già accennato a proposito del fattore di struttura del GMSA, vi è uno sfasamento oltre il primo picco tra questo ed i dati di simulazione. Questo difetto della struttura usata per l'OCP si riflette nel fattore di struttura del metallo.

Alla luce del confronto con la simulazione è possibile commentare i risultati ottenuti per gli altri alcalini in relazione ai dati sperimentali (ricordiamo che per il Rb vi era un buon accordo tra la simulazione di Rahman (/34/) ed i dati di scattering di neutroni di Copley e Rowe (/49/)).

In fig. 10-13 mostriamo il confronto tra fattore di struttura sperimentale e $S_{ORPA}(k)$ ottenute sia usando la ϵ_{SSTL} senza parametri liberi (r_c dal fit delle curve di dispersione fononica /33/) sia usando la ϵ_{LS} e fittando il valore sperimentale a $k=0$ della $S(k)$.

A parte l'effetto di sfasamento a grandi k comune a tutte le curve, va notato come, a parte il Li dove comunque il potenziale usato è più probabilmente inadeguato, vi è un buon accordo globale tra teoria ed esperimento.

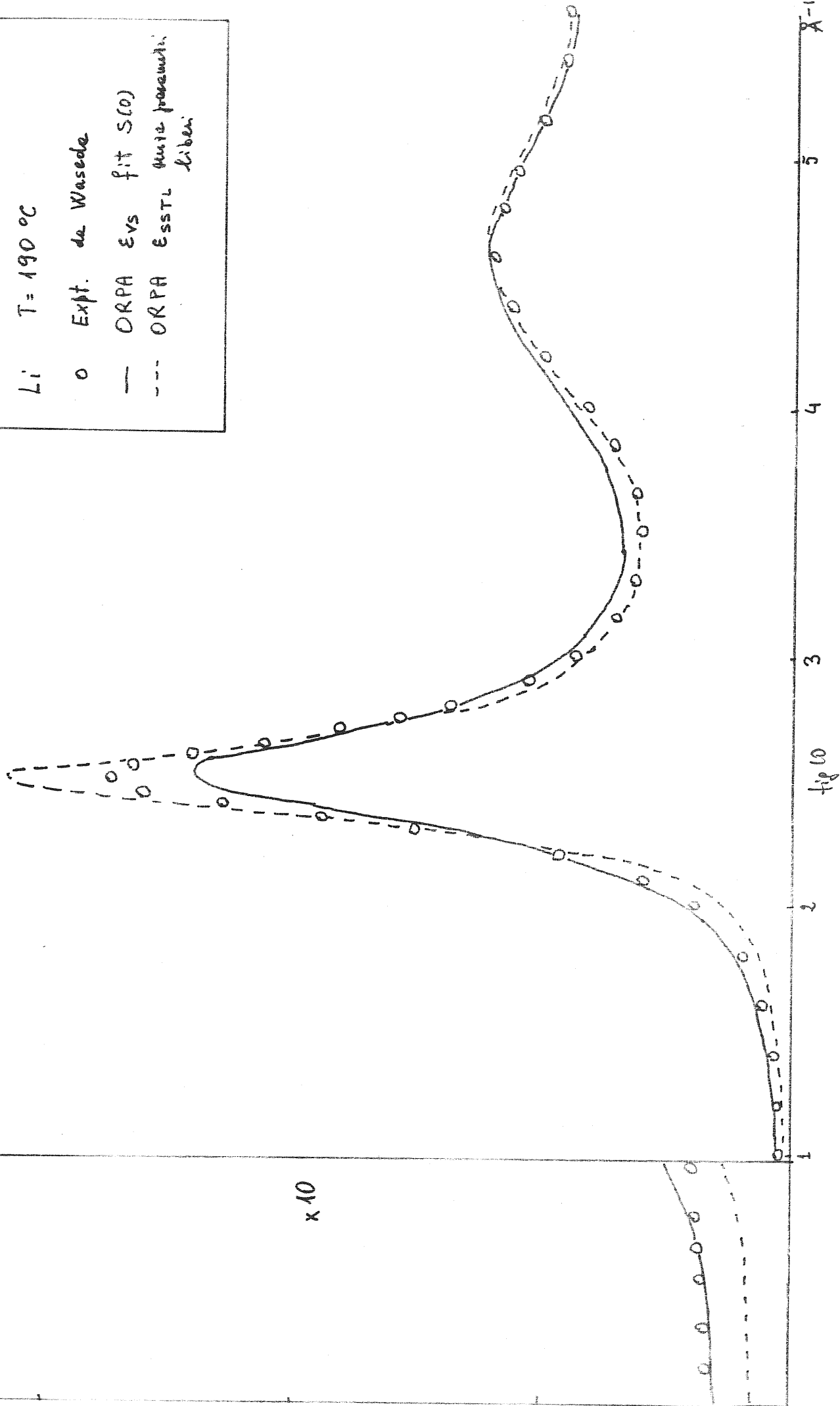
La differenza tra struttura teorica e sperimentale a piccoli k , maggiore che nel caso del Rb, persiste anche riproducendo il valore sperimentale di $S(0)$ segnalando

Li: T = 190 °C

o Expt. de Waseda

— ORPA Evs fit S(0)

--- ORPA Evs TL
Muniz procedimti.
Liben



Na₂ T = 100°C

- Expt. Hignberg - von der Luft
- Expt. Quersfeld et al.
- ORPA EVS fit S(0)
- ORPA EVS TL semiparametric fit

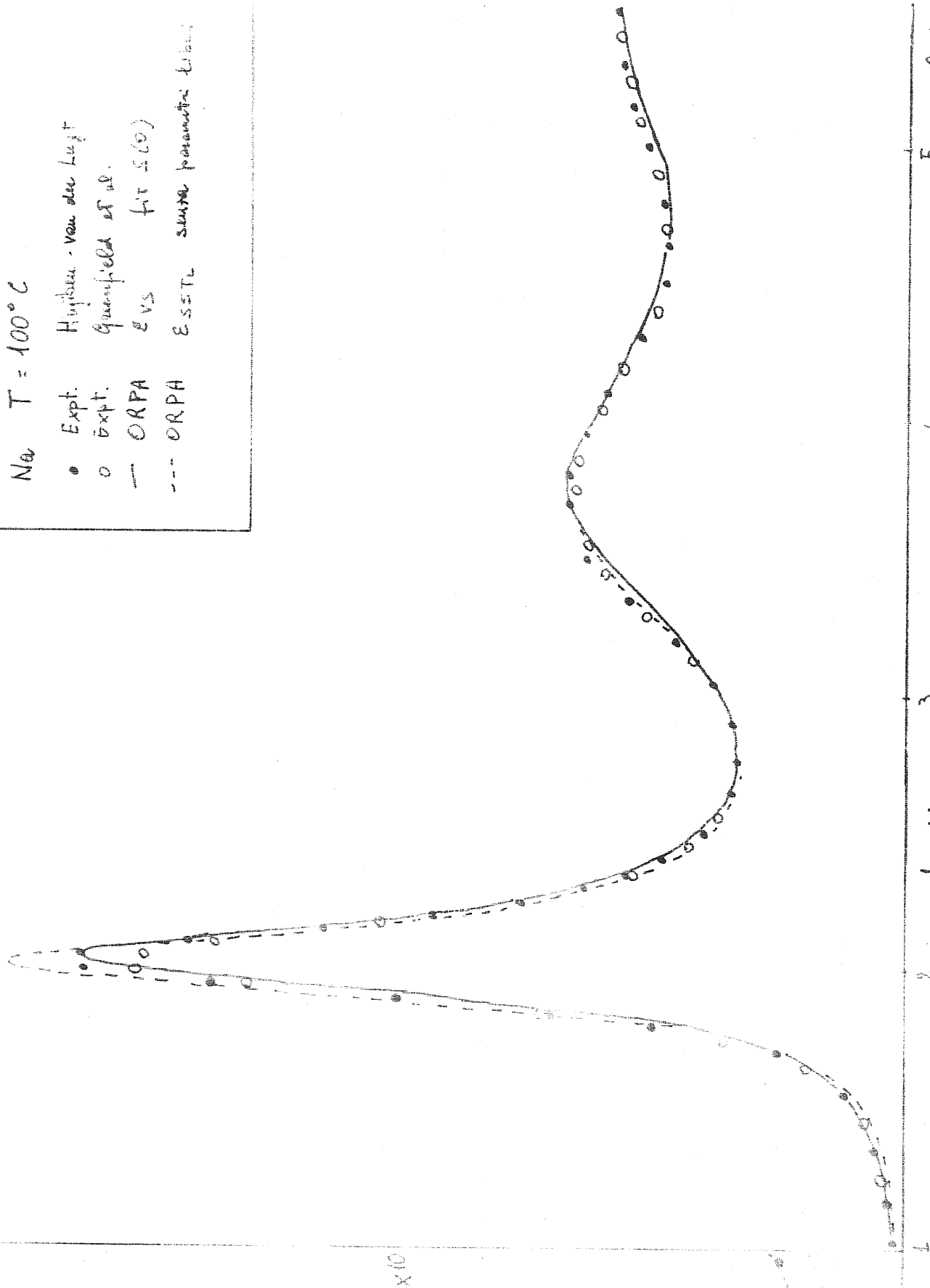


fig-11

3

4

5

A-1

$S(k)$

$T = 65^\circ\text{C}$

- Expt. Hujibou - van de lucht.
- Expt. Geomfiedel et al.
- ORPA Evs fit $S(\omega)$
- - - ORPA ESSTL Neven presentati
L'ierei.

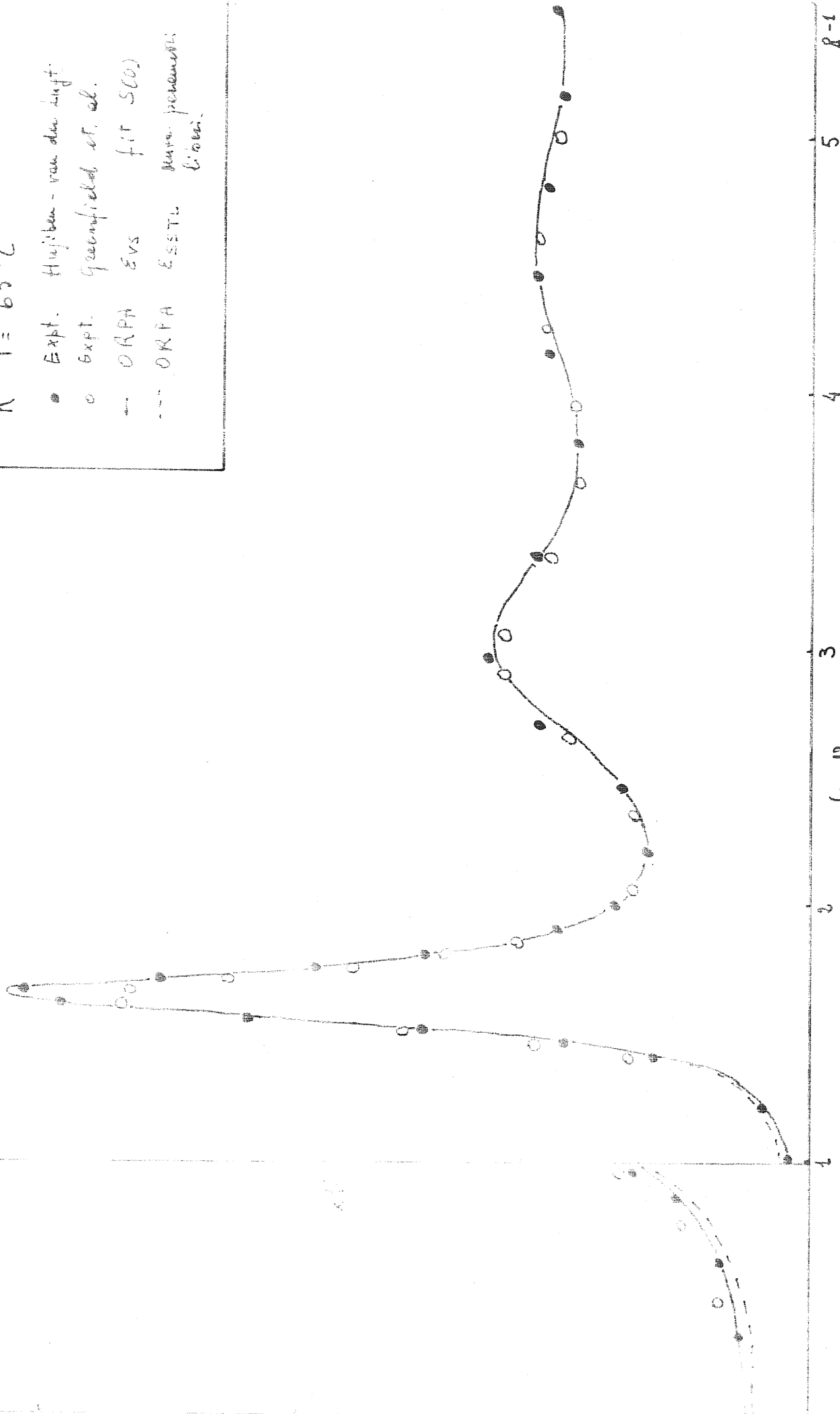
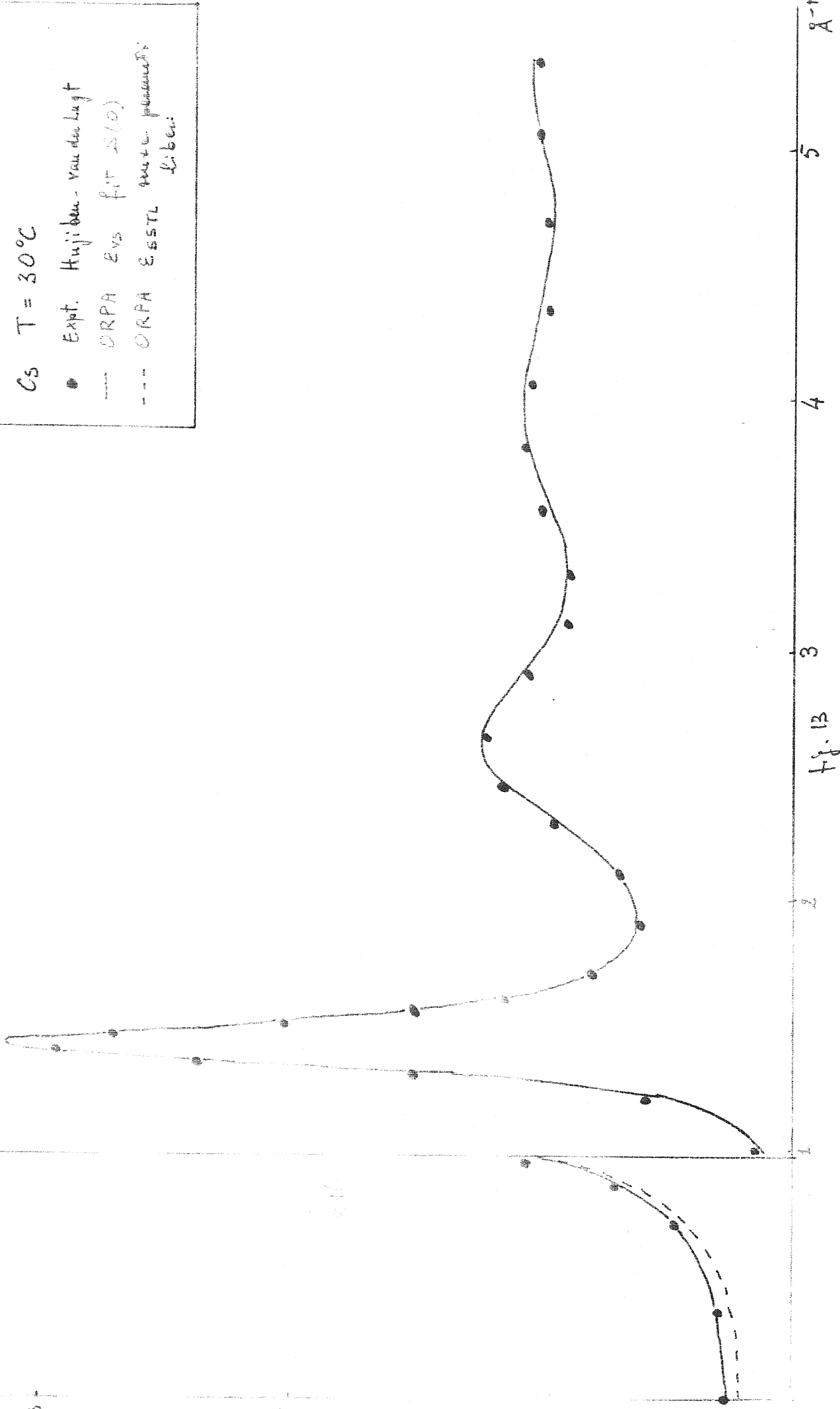


fig. 12

5/13

C_s $T = 30^\circ C$
 • Expt. Huijben - van der Lugt
 --- DRPA E vs fit SLD
 - - - DRPA E STL μ_{water} μ_{ben}



A^{-1}

5

4

3

2

1

H. B

probabilmente una inadeguatezza del potenziale usato.

Nel caso del sodio è evidente una peggiore qualità che nel caso di K e Cs inaspettata dal momento che, dai risultati sperimentali per molte proprietà strutturali e termodinamiche questo metallo è aspettato essere il meglio descrivibile in termini di un potenziale semplice come quello qui usato. Va notato tuttavia che un eventuale errore nelle misure a piccoli k di Hujiben e van der Lugt (/10/) (i loro dati per $S(0)$ sono sensibilmente diversi da quelli di Greenfield ed al. e di Waseda (/11/ e /13/)) potrebbe migliorare l' accordo tra teoria ed esperimento.

Ritornando sul problema della struttura a piccoli k attualmente in discussione in letteratura, notiamo che, per come è costruita, la procedura di ottimizzazione, pur alterando la struttura RPA a piccoli k , introduce esclusivamente potenze pari ($\Delta u(k)$ è analitica per la definizione di $\Delta u(r)$).

Un confronto tra i dati sperimentali a piccoli k di Waseda (/13/) ed i corrispondenti risultati ORPA ottenuti con la ϵ_{vs} e riproducendo il valore di $S(0)$ riportato da Waseda è mostrato in fig.14.

Il progressive peggioramento dell' accordo può essere ascritto ancora una volta alla corrispondente inadeguatezza del potenziale di Price ed al. (/33/). In particolare la regione a piccoli k dovrebbe dare informazioni sul potenziale a distanze grandi ed intermedie ovvero sulla parte attrattiva ed oscillante del potenziale di coppia.

La formula RPA per la $S(k)$, come già sottolineato, può introdurre andamenti lineari a piccoli k solo attraverso analoghi termini nell'espansione dello pseudopotenziale.

$S(k)$

Structure in parallel
— Expt. Wasada
- - - ORPA $E_{0.5}$ fit $S(0)$

Cs 30°C

Rb 40°C

K 70°C

Na 105°C

10

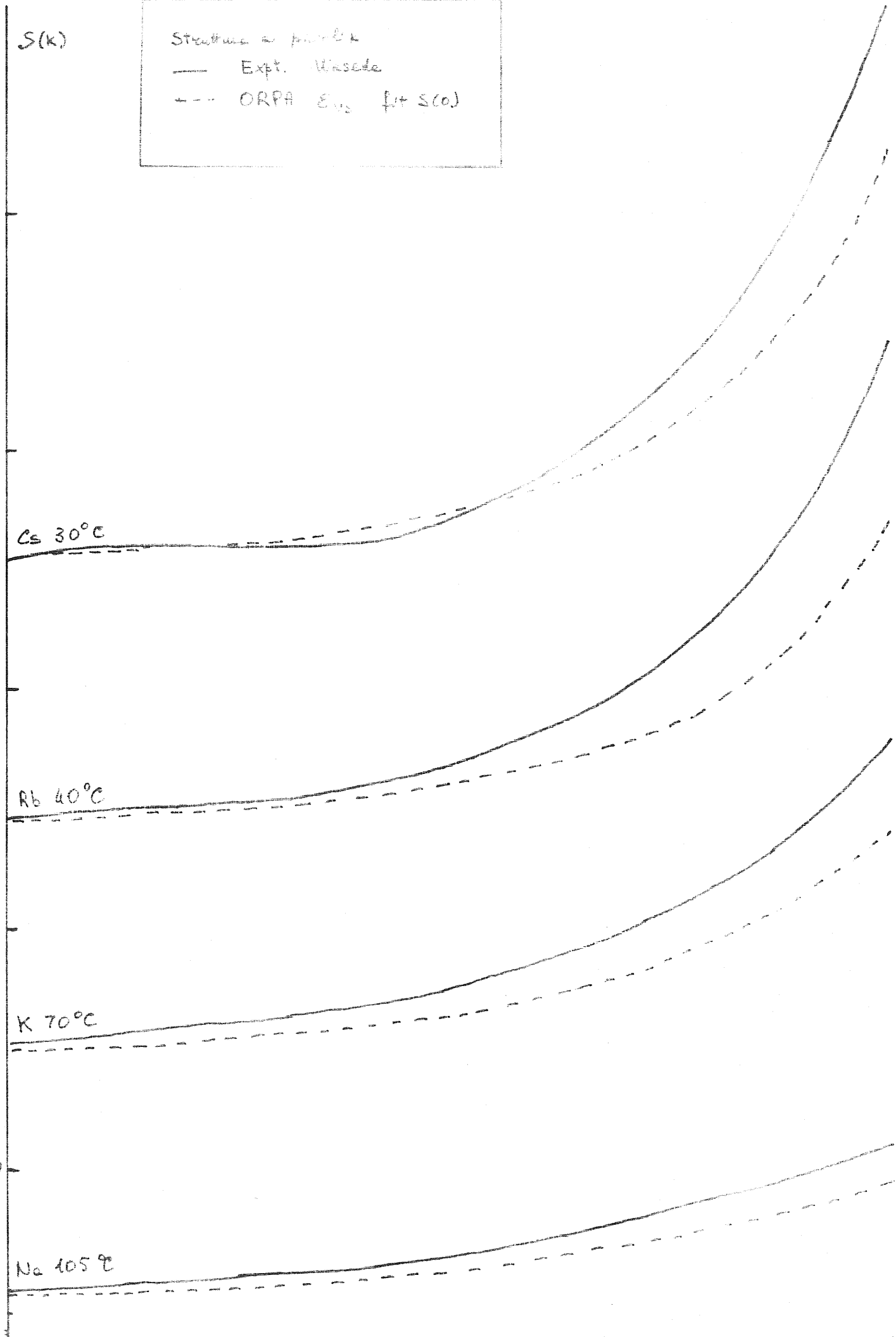
15

20

00

2.00

.02



4. LINEE DI SVILUPPO FUTURO.

I risultati per il Rb mostrano che il modello EIP a livello ORPA costituiscono un' eccellente teoria per gli alcalini, anzi, il livello di confronto tra simulazione è tale da indicare chiaramente la necessità di una trattazione dell'OCP più accurata di quella fornita dal GMSA.

Su questa strada è già in corso di implementazione, in collaborazione con P. Ballone, la MHNC di Rosenfeld e Ashcroft (e varianti) che dovrebbe dare una $S_{OCP}(k)$ in ac cordo con la simulazione entro l'1%.

Per quel che riguarda direttamente gli alcalini sembra emergere il bisogno di potenziali teorici più realistici; in tal senso sarebbe utile studiare la possibilità di procedure di inversione che consentano di estrarre dai dati sperimentali il potenziale di coppia.

Un'ovvia estensione di quanto fatto per i puri è di applicare l' ORPA alle leghe. Qui però non è ancora chiaro quanta parte giochino effetti di tipo chimico nella determinazione delle proprietà ~~strutturali~~ strutturali. Un modo di tenerne conto approssimativamente sarebbe di descrivere il plasma ionico nudo come un plasma classico a due componenti (di carica lievemente diversa). In questo caso è necessaria una teoria paragonabile come qualità al GMSA (calcoli per un' estensione del GMSA a più componenti sono in fase di completamento).

Sia per i metalli puri sia per le leghe sarebbe poi interessante comparare le predizioni del modello EIP con quelle della MHNC applicata al sistema di pseudoatomi neutri.

BIBLIOGRAFIA

- 1 -March, Tosi, "Atomic Dynamics in Liquids", McMillan, London (1976)
- 2 -Egelstaff, "An Introduction to the Liquid State", Acad. Press, London (1967)
- 3 -Waseda, "The Structure of Non-Crystalline Materials", McGraw-Hill, N.Y. (1980)
- 4 -Egelstaff et al., Can. J. Phys. 52, 1651, (1974)
- 5 -Dobson, J. Phys. C 11, L295, (1978)
- 6 -Silbert, Phys. Chem. Liq. 13, 75, (1983)
- 7 -Smithells, "Metal Reference Book", Butterworths, London (1978)
- 8 -Vargaftik, "Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases", Hemisphere, Washington (1975)
- 9 -Shimoji, "Liquid Metals", Academic Press, London (1977)
- 10-Hujiben, van der Lugt, Acta Cryst. A 35, 431, (1979)
- 11-Greenfield, Wellendorf, Wiser, Phys. Rev. A 4, 1607, (1971)
- 12-Matthai, March, Phys. Chem. Liq. 11, 207, (1982)
- 13-Waseda, Z. Natur. 38a, 509, (1983)
- 14-Evans, in "Microscopic Structure and Dynamics of Liquids" Ed. Dupuy, Plenum Press (1978)
- 15-Ashcroft, Stroud, Sol. State Phys. 33, 1, (1978)
- 16-Tosi, in "Electronic Correlations in Solids, Molecules and Atoms", Ed. Devreese, Plenum (1983)
- 17-Trigger, Phys. Lett. A 56, 325, (1976)
- 18-Singwi, Tosi, Land, Sjölander, Phys. Rev. 176, 589, (1968)
- 19-Singwi, Sjölander, Tosi, Land, Phys. Rev. B 1, 1044, (1970)
- 20-Vashishta, Singwi, Phys. Rev. B 6, 875, (1972)
- 21-Brush, Sahlin, Teller, J. Chem. Phys. 45, 2102, (1966)
- 22-Hansen, Phys. Rev. A 8, 3096, (1973)
- 23-Pollock, Hansen, Phys. Rev. A 8, 3110, (1973)
- 24-Galam, Hansen, Phys. Rev. A 14, 816, (1976)
- 25-De Witt, in "Strongly Coupled Plasmas" Ed. Kalman, Plenum, 1978
- 26-Baus, Hansen, Phys. Rep. 59, 1, 1980
- 27-Slattey, Doolen, De Witt, Phys. Rev. A 21, 2087, (1980)
- 28-Slattey, Doolen, De Witt, Phys. Rev. A 26, 2255, (1983)
- 29-Ichimarū, Phys. Rev. A 27, 1734, (1983)
- 30-Rosenfeld, Ashcroft, Phys. Rev. A 20, 1208, (1979)
- 31-Chaturvedi, Senatore, Tosi, N. Cimento, 62B, 375, (1981)
- 32-Gillan, J. Phys. C 7, L1, (1974)
- 33-Price, Singwi, Tosi, Phys. Rev. B 2, 2983, (1970)
- 34-Rahman, Phys. Rev. A 9, 1667, (1974)
- 35-Sigh, Holtz, Phys. Rev. A (1983)
- 36-Wheeler, Chandler, J. Chem. Phys. 53, 1645, (1971)
- 37-Chaturvedi, Rovere, Senatore, Tosi, Physica 111B, 11, (1981)
- 38-Cohen, Heine, Sol. St. Phys. 24, 37, (1970)

- 39-Ivanov, Makarenko, Nikolaenko, Stshov, Phys.Lett.A47,75,(1974)
- 40-Andersen, Chandler, J.Chem.Phys.53, 547,(1970)
- 41-Chandler, Andersen, J.Chem.Phys.54, 26,(1971)
- 42-Andersen, Chandler, J.Chem.Phys.55, 1497,(1971)
- 43-Andersen, Chandler, Weeks, J.Chem.Phys.56, 3812,(1972)
- 44-Senatore, Tosi, Phys.Chem.Liq.11, 365,(1982)
- 45-Baym, Phys.Rev.135A, 1691,(1964)
- 46-Pastore, Senatore, Tosi, Physica111B, 283,(1981)
- 47-Bathia, Thornthorn, Phys.Rev.B2, 3004,(1970)
- 48-Postogna, Tosi, N.Cimento, 55B, 399,(1980)
- 49-Copley, Rowe, Phys.Rev.A9, 1656,(1974)
- 50-Rosenfeld, J.Phys.C15, L125,(1982)

BIBLIOTECA S.I.S.S.A.



0 0000 00038326 5