



**ISAS - INTERNATIONAL SCHOOL
FOR ADVANCED STUDIES**

TESI

DIPLOMA DI PERFEZIONAMENTO

"MAGISTER PHYLOSOPHYAE"

FLUIDI COULOMBIANI

INOMOGENEI

Candidato: P. Ballone

Relatore: Prof. M. P. Tosi

Anno Accademico 82/83

**SISSA - SCUOLA
INTERNAZIONALE
SUPERIORE
DI STUDI AVANZATI**

**TRIESTE
Strada Costiera 11**

TRIESTE

I N D I C E

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	pag	1
CAPITOLO 2: RELAZIONI FORMALI PER I FLUIDI		
INOMOGENEI.	pag	6
2.1 Funzioni di correlazione	pag	7
2.2 Equazioni di Born-Green-Yvon	pag	9
2.3 Teoremi di contatto per elettroliti inomogenei	pag	10
2.4 Teorema di contatto per l'interfaccia parete dura / particelle cariche in presenza di un background	pag	12
2.5 Capacità interfacciale	pag	15
CAPITOLO 3: TEORIA DELLE INTERFACCE		
ELETTRIFICATE	pag	17
3.1 Termodinamica dei sistemi inomogenei	pag	18
3.2 Equazioni per il profilo di densità di liquidi carichi inomogenei	pag	22
3.3 Relazioni H.N.C. per le interfacce	pag	30
3.4 L'equazione di Ornstein-Zernike per un fluido in contatto con una pare- te dura	pag	34
CAPITOLO 4: PROPRIETA' DI SUPERFICIE		
DELL'O.C.P.	pag	36
4.1 Descrizione del sistema	pag	37
4.2 Simulazione di O.C.P. inomogeneo	pag	38

4.3	Relazioni esatte per l'O.C.P. non omogeneo	.	.	.	pag	40
4.4	O.C.P. / parete dura: calcolo dei profili di densità	.	.	.	pag	46
4.4.1	Calcolo dei profili di densità in M.H.N.C.	.	.	.	pag	47
4.4.2	Espansione funzionale di Alastuey e Weiss	.	.	.	pag	58
4.4.3	Soluzioni M.S.A. per i profili di densità del sistema sfere dure cariche / parete dura	.	.	.	pag	61
4.5	Calcolo dei profili di densità superficie libera	.	.	.	pag	65
CAPITOLO 5: PROPRIETA' INTERFACCIALI DEI SALI FUSI						
5.1	Termodinamica dell'interfaccia elettrodo / sale fuso	.	.	.	pag	82
5.2	Andamento della capacità interfacciale in funzione della temperatura	.	.	.	pag	85
5.3	Calcolo della capacità interfacciale in M.S.A.	.	.	.	pag	89
5.4	Approssimazione esponenziale e formule di interpolazione	.	.	.	pag	93
CAPITOLO 6: DISCUSSIONE CONCLUSIVA						
Appendice 5.1 Capacità al p.z.c. in M.S.A. pag 103						
Appendice 4.1 Soluzione dell'equazione per il profilo di densità in M.H.N.C. pag 105						

- 1 -

INTRODUZIONE

Mentre l'esame teorico degli ultimi dieci anni dei fluidi classici coulombiani omogenei ne ha chiarito, almeno nelle linee generali, le proprietà strutturali e termodinamiche, la conoscenza dei corrispondenti sistemi inomogenei non ha ancora raggiunto lo stesso grado di completezza ed approfondimento.⁽¹⁾

Il ritardo non è certo motivato da scarso interesse teorico ed applicativo ma solo dalle oggettive difficoltà nel trattare gli effetti del lungo raggio d'azione del potenziale coulombiano; storicamente è parallelo all'analogo ritardo registrato nello studio delle proprietà di bulk dei sistemi coulombiani rispetto a quelle dei sistemi neutri.

L'interesse rivolto a questo problema è giustificato dall'elevato numero di sistemi fisici per la comprensione dei quali è necessaria una teoria raffinata dei fluidi coulombiani inomogenei.⁽²⁾ Un elenco, lontano dall'essere completo, comprenderebbe una parte significativa dei problemi di superfici ed interfacce, molti problemi di elettrochimica, la fisica dei colloidi, molti problemi sui sistemi biologici.

L'importanza dell'argomento è testimoniata anche dalle origini remote degli studi attuali; i primi risultati importanti risalgono alla seconda metà del secolo scorso (cfr. capitolo 5); la teoria di Gouy-Chapman è dell'inizio del secolo; precede di parecchi anni la teoria di Debye-Huckel per i sistemi omogenei ed è usata ancora oggi per i sistemi debolmente interagenti.

Alla grande varietà dei sistemi fisici si contrappone il numero limitato dei modelli usati per rappresentarli.

Il più semplice di questi modelli è dato dal plasma classi-

co monocomponente (O.C.P.) costituito da ioni puntiformi di ugual carica, interagenti tramite il potenziale coulombiano ed immersi in un background neutralizzante rigido ed inerte. Le proprietà dell'O.C.P. omogeneo sono state intensivamente studiate mediante simulazione e teorie integrali (3); sono inoltre disponibili parametrizzazioni semplici e maneggevoli delle sue funzioni termodinamiche.

L'altro importante modello è dato dal fluido di sfere cariche interagenti mediante semplici potenziali di coppia. Anche in questo caso sono disponibili accurati risultati per il sistema omogeneo (4).

Nello studio delle proprietà di superficie di questi modelli sono stati seguiti due approcci principali.

Nel primo approccio, basato sulla density functional theory di Hohenberg, Kohn e Sham si pone l'accento sul funzionale energia libera del sistema. Da espansioni funzionali troncate dell'energia libera si ottengono equazioni approssimate per il profilo di densità e per le altre proprietà di superficie quali, ad esempio, l'energia e la tensione superficiali. E' accurato nel caso di sistemi con lente variazioni spaziali della densità.

Purtroppo per la maggior parte dei sistemi di interesse la densità varia di alcuni ordini di grandezza su distanze dell'ordine della distanza interatomica media (come ad esempio per le superfici libere di liquidi in prossimità del punto triplo) o addirittura presenta discontinuità (come ad esempio nel caso dell'interfaccia tra un fluido e una parete impenetrabile).

L'altro approccio, in linea di principio applicabile anche a

questi casi estremi, è basato su di una estensione ai fluidi inomogenei delle teorie integrali usate per i sistemi omogenei; iniziato con il lavoro di Henderson, Abraham e Barker (17), è attualmente il metodo più usato. Presenta inoltre il vantaggio di essere computazionalmente più semplice del primo approccio.

Questa tesi presenta una rapida rassegna dei principali risultati ottenuti nello studio delle proprietà di superficie dei modelli sopra citati ed inizia un lavoro sistematico di approfondimento delle teorie più promettenti e di confronto tra i risultati teorici e i risultati sperimentali o di simulazione.

Lo schema di presentazione seguito nella tesi è il seguente: nel capitolo 2 si introducono le principali grandezze usate per descrivere i sistemi inomogenei e le relazioni formali che le legano; nella parte finale del capitolo queste relazioni sono usate per dimostrare alcuni teoremi di interesse generale per i sistemi in esame.

Nel capitolo 3, dopo una breve introduzione alla descrizione termodinamica delle superfici, si espone la base teorica dei due approcci sopra menzionati: la density functional theory e la espansione in gradienti nel 3.2; l'estensione alle interfacce delle teorie integrali nei due ultimi paragrafi del capitolo.

Nel capitolo 4 si presentano i risultati ottenuti nello studio delle proprietà di superficie dell'O.C.P. e si discute il loro confronto con i risultati di simulazione.

I principali risultati originali presentati in questo capitolo sono:

- i) l'estensione dello schema M.H.N.C. ai sistemi inomogenei
- ii) il calcolo dei profili di densità nell'approssimazione in

gradienti per la superficie libera dell'O.C.P. ad accoppiamento moderato.

Il capitolo 5 presenta i risultati teorici finora ottenuti nello studio di alcune proprietà interfacciali dei sali fusi e discute il loro confronto con i risultati sperimentali. Il contributo originale della tesi è costituito dal calcolo della capacità differenziale secondo due teorie approssimate per un modello semplificato dell'interfaccia elettrodo / sale fuso.

Il capitolo 6 infine riporta una discussione conclusiva e presenta le principali direzioni lungo le quali si intende sviluppare il lavoro iniziato.

CAPITOLO 2

RELAZIONI FORMALI PER

I FLUIDI INOMOGENEI

2.1 FUNZIONI DI CORRELAZIONE

Scopo principale della teoria statistica di un sistema fluido a molti corpi è di determinare le funzioni di correlazione a più punti noto il potenziale mediante il quale le particelle del sistema interagiscono tra di loro. Dalle funzioni di correlazione è possibile risalire alle principali funzioni termodinamiche del sistema mediante il legame formale stabilito dalla funzione di partizione configurazionale Z_Q .

Dell'intera gerarchia di infinite funzioni di correlazione quelle di ordine più basso sono sufficienti a specificare una descrizione pressochè completa delle proprietà termodinamiche e strutturali del sistema.

In quanto segue considereremo un sistema classico di N particelle appartenenti ad n specie diverse. L'Hamiltoniana del sistema sia:

$$\mathcal{H}(\underline{r}^N, \underline{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \phi_N^{(I)}(\underline{r}^N) + \phi_N^{(E)}(\underline{r}^N) \quad (1)$$

$\phi_N^{(E)}(\underline{r}^N)$ è l'energia potenziale dovuta alla presenza di un eventuale campo esterno:

$$\phi_N^{(E)}(\underline{r}^N) = \sum_{i=1}^N \phi_i^{(E)}(r_i) \quad (2)$$

mentre $\phi_N^{(I)}(\underline{r}^N)$ è l'energia di interazione delle particelle del sistema. Si assume che $\phi_N^{(I)}$ sia somma di potenziali di coppia:

$$\phi_N^{(I)}(\underline{r}^N) = \sum_{i > j} \phi_{ij}^{(I)}(|r_{ij}|) \quad (3)$$

La funzione di distribuzione $f_N(\underline{r}^N, \underline{p}^N)$ nello spazio delle fasi è legata all'Hamiltoniana H da:

$$f_N(\underline{r}^N, \underline{p}^N) = \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta \mathcal{H}(\underline{r}^N, \underline{p}^N)) \quad (4)$$

dove Z_N è la funzione di partizione canonica.

La densità $\rho_{(m)}(r_1, \dots, r_m)$ di cluster di m atomi con coordinate (r_1, r_2, \dots, r_m) è ottenuta integrando $\int (r^N, p^N)$ sui momenti e su $(N-m)$ coordinate:

$$\rho_{(m)}(r_1, \dots, r_m) = \frac{1}{(N-m)!} \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp[-\beta \mathcal{H}] dp^N dr_{(m+1)} \dots dr_N \quad (5)$$

Di particolare interesse per quanto segue saranno la densità di singoletto $\rho_{(1)}(r)$ e la densità di coppia $\rho_{(2)}(r_1, r_2)$.

Definiamo le funzioni di correlazione ad m punti $g_{(m)}(r_1, r_2, \dots, r_m)$ mediante la relazione:

$$\rho_{(m)}(r_1, \dots, r_m) = \rho_{(1)}(r_1) \rho_{(1)}(r_2) \dots \rho_{(1)}(r_m) g_{(m)}(r_1, \dots, r_m)$$

dove Z_Q è:

$$Z_Q = \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp \left\{ - \frac{\Phi_N(r^N)}{k_B T} \right\} dr_1 \dots dr_N \quad (6)$$

Dalla (5) si deduce che le funzioni di correlazione sono legate tra loro dalle relazioni gerarchiche:

$$g_{(h)}(r_1, \dots, r_h) = \frac{1}{(N-h)} \int \rho_{(1)}(r_{h+1}) g_{(h+1)}(r_1, \dots, r_{h+1}) dr_{h+1} \quad (7)$$

La (7) specializzata alle funzioni di correlazione di singoletto e di coppia fornisce la relazione di autoconsistenza:

$$1 = \frac{1}{(N-1)} \int \rho_{(1)}(r_2) g_{(2)}(r_1, r_2) dr_2 \quad (8)$$

2.2 EQUAZIONI DI BORN - GREEN - YVON

Nel paragrafo precedente si è ottenuta l'espressione formale della densità di singoletto e di coppia di un sistema inomogeneo; scritte per un sistema non uniforme lungo la sola coordinata z sono:

$$\rho_{(1)}(z_1) = \frac{1}{(N-1)! Z_Q} \int \dots \int \exp[-\beta \bar{\Phi}_N(r^N)] dr_2 \dots dr_N \quad (1)$$

$$\rho_{(2)}(z_1, r_{12}) = \frac{1}{(N-2)! Z_Q} \int \dots \int \exp[-\beta \bar{\Phi}_N(r^N)] dr_3 \dots dr_N \quad (2)$$

Differenziando la (1) rispetto a z_1 si ottiene:

$$\vec{\nabla}_1 \rho_{(1)}(z_1) = -\frac{\beta}{Z_Q} \int \dots \int \sum_i \sum_j \nabla_i \phi(r_{ij}) \exp[-\beta \bar{\Phi}_N(r^N)] dr_2 \dots dr_N \quad (3)$$

ed usando la (2) :

$$\vec{\nabla}_1 \rho_{(1)}(z_1) = \beta \int \vec{\nabla}_1 \phi(r_{12}) \rho_{(2)}(z_1, r_{12}) \frac{z_{12}}{r_{12}} dr_{12} \quad (4)$$

La (4) costituisce la generalizzazione della usuale equazione Bogoliubov - Born - Green - Yvon ad un sistema inomogeneo.

E' esatta per sistemi con interazione di coppia.

Equazioni del tipo (4) possono essere scritte per ognuna delle coppie di funzioni $\{ \rho_{(m)}(z_1, \dots, z_m); \rho_{(m+1)}(z_1, \dots, z_{m+1}) \}$.

La gerarchia di funzioni così ottenuta necessita di una opportuna relazione di chiusura per essere di utilità pratica.

2.3 TEOREMI DI CONTATTO PER ELETTROLITI INOMOGENEI

Interesse crescente è stato rivolto in questi ultimi anni all'interfaccia fluido / parete impenetrabile. Nell'analisi di tale sistema si sono rivelate molto utili relazioni esatte che legano il valore della densità del fluido a contatto con la parete alla densità di carica superficiale del sistema e alle proprietà termodinamiche del fluido omogeneo.

Il prototipo di tali relazioni è fornito dal teorema di contatto di Henderson e Blum (5,6) che verrà discusso in questo paragrafo.

Consideriamo per semplicità un elettrolita descritto dal modello primitivo (ioni rappresentati da sfere dure cariche di ugual diametro σ e cariche $(+e, -e)$) limitato da una parete piana impenetrabile posta a $z = \sigma/2$ e avente carica superficiale di densità Q . Sia $\mathcal{V}_\alpha(z)$ l'interazione non schermata tra la parete e l'ione di specie α posto a z ; $\mathcal{V}_\alpha(z)$ sarà la somma del potenziale coulombiano e di un potenziale impulsivo a contatto con la parete. La prima equazione della gerarchia B.G.Y. fornisce:

$$k_B T \sum_{\alpha=1}^2 \frac{d p_\alpha(z)}{dz} + \sum_{\alpha\beta=1}^2 \int p_{\alpha\beta}^{(2)}(r_1, r_2) \frac{d u_{\alpha\beta}}{dz} dr_3 + \sum_{\alpha=1}^2 p_\alpha^{(1)}(z) \frac{d \mathcal{V}_\alpha(z)}{dz} = 0 \quad (1)$$

dove $u_{\alpha\beta}$ è il potenziale di interazione tra gli ioni.

Dalla usuale definizione in meccanica statistica del tensore della pressione P si possono identificare i primi due termini della (1) con la derivata rispetto a z della componente di P perpendicolare alla parete. La (1) può quindi essere riscritta:

$$\frac{dP(z)}{dz} + \sum_{\alpha=1}^2 \rho_{\alpha}(z) \frac{dW_{\alpha}(z)}{dz} = 0 \quad (2)$$

Integrando la (2) da 0 a $+\infty$ ed usando la relazione di neutralità del sistema:

$$\sigma + \sum_{\alpha=1}^2 z_{\alpha} e \int_0^{\infty} \rho_{\alpha}(z) dz = 0 \quad (3)$$

si ottiene la relazione:

$$P(\text{bulk}) - P(0) = \frac{E^2(0)}{8\pi} \quad (4)$$

dove $E(0)$ è il campo elettrico all'interfaccia ed è legato alla densità di carica superficiale Q da:

$$E(0) = 4\pi Q \quad (5)$$

$P(0)$ è dato dal solo contributo cinetico della pressione per effetto della forza impulsiva di repulsione a diretto contatto con la parete:

$$P(0) = k_B T \sum_{\alpha=1}^2 \rho_{\alpha}(0) \quad (6)$$

Si ottiene così la relazione cercata:

$$k_B T \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(0) - \frac{E^2(0)}{8\pi} = P(\text{bulk}) \quad (7)$$

che esprime il bilanciamento della pressione del fluido omogeneo da parte della pressione cinetica del fluido a contatto con la parete più la componente del tensore degli sforzi di Maxwell perpendicolare alla interfaccia.

2.4 TEOREMA DI CONTATTO PER L'INTERFACCIA PARETE DURA /
PARTICELLE CARICHE IN PRESENZA DI UN BACKGROUND UNIFORME.

L'estensione del teorema di contatto di Henderson e Blum al caso di un sistema composto da particelle cariche immerse in un background neutralizzante ed in contatto con una parete impenetrabile presenta un notevole interesse in vista del largo uso che si farà dell' O.C.P. come sistema test delle teorie dell'interfaccia (7).

Consideriamo quindi un sistema classico di particelle cariche di specie $\alpha = 1, \dots, m$ in equilibrio termico con un background uniforme. Il potenziale di interazione tra le particelle sia la somma del potenziale coulombiano $\mathcal{V}_{\alpha\beta}^l(|\underline{r}|) = e_\alpha e_\beta / |\underline{r}|$ e di un potenziale a corto raggio $\mathcal{V}_{\alpha\beta}^s(|\underline{r}|)$.

Il sistema sia confinato tra due superfici piane parallele poste a $z = 0$ e a $z = 2L$ e neutralizzato dalla presenza del background. Le pareti abbiano carica superficiale σ (a $z = 0$) e $-\sigma$ (a $z = 2L$). Supponiamo che L sia macroscopico così che le due interfacce siano indipendenti.

La prima equazione della gerarchia BBGY fornisce la relazione

$$k_B T \vec{\nabla}_\alpha \rho_\alpha(\underline{r}) = \left[\vec{F}_\alpha^w(\underline{r}) + e_\alpha \vec{E}^{ext}(\underline{r}) \right] \rho_\alpha(\underline{r}) + \sum_\beta \int d\underline{r}' \rho_{\alpha\beta}(\underline{r}, \underline{r}') \left[\vec{F}_{\alpha\beta}^l(\underline{r} - \underline{r}') + \vec{F}_{\alpha\beta}^s(\underline{r} - \underline{r}') \right] \quad (1)$$

dove $F_\alpha^w(\underline{r})$ è la forza a corto raggio esercitata dalla parete sulla componente α , $\vec{E}^{ext}(\underline{r})$ è il campo elettrico dovuto alla carica sulle pareti e al background;

$$F_{\alpha\beta}^{l,s}(\underline{r} - \underline{r}') = - \vec{\nabla} \mathcal{V}_{\alpha\beta}^{l,s}(|\underline{r}|) \quad (2)$$

Introducendo la funzione di correlazione troncata:

$$\rho_{\alpha\beta}^{\pi}(\tau, \tau_2) = \rho_{\alpha\beta}(\tau_1, \tau_2) - \rho_{\alpha}(\tau_1) \rho_{\beta}(\tau_2) \quad (3)$$

l'equazione (1) si riscrive:

$$\begin{aligned} k_B \pi \vec{\nabla} \rho_{\alpha}(\tau) = & \left[\vec{F}_{\alpha}^{\psi}(\tau) + e_{\alpha} \vec{E}(\tau) \right] \rho_{\alpha}(\tau) + \\ & + \sum_{\beta} \int d\tau' \rho_{\alpha\beta}^{\pi}(\tau, \tau') \vec{F}_{\alpha\beta}^{\ell}(\tau - \tau') + \\ & + \sum_{\beta} \int d\tau' \rho_{\alpha\beta}(\tau, \tau') \vec{F}_{\alpha\beta}^s(\tau - \tau') \end{aligned} \quad (4)$$

dove $\vec{E}(\tau)$ è il campo elettrico totale del sistema.

Sfruttando la simmetria piana del sistema, la neutralità globale, l'equazione (4) è facilmente integrata da $z = 0$ a $z = L$:

$$\begin{aligned} k_B \pi \sum_{\alpha} [\rho_{\alpha}(0) - \rho_{\alpha}(L)] = & [E^z(0) - E^z(L)] / 8\pi - e b \int_0^L E(z) dz \\ & - \int_0^L dz \int_0^{2L} dz' \int d(\tau - \tau')_{\perp} \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}^{\pi}(\tau, \tau') \vec{F}_{\alpha\beta}^{\ell}(\tau - \tau') \cdot \hat{z} + \\ & - \int_0^L dz \int_0^{2L} dz' \int d(\tau - \tau')_{\perp} \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}(\tau, \tau') \vec{F}_{\alpha\beta}^s(\tau - \tau') \cdot \hat{z} \end{aligned} \quad (5)$$

dove b è la densità del background; per L macroscopico si ha:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(L) &= b \\ \vec{E}(L) &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Per regioni di simmetria e senza dover introdurre approssimazioni il termine coulombiano al secondo membro della (5) si ri-

duce a:

$$\int_0^L dz \int_0^{2L} dz' \int d(\tau - \tau')_{\perp} \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}^{L(k)\pi}(\tau, \tau') \vec{F}_{\alpha\beta}^{\ell}(\tau - \tau') \cdot \hat{z} =$$

$$= -\frac{1}{6} \int dk \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}^{(bulk)\pi}(1k) \mathcal{N}_{\alpha\beta}^L(1k) = -\frac{E_c}{3} \quad (7)$$

dove E_c è l'energia di correlazione coulombiana per unità di volume del fluido lontano dall'interfaccia. Il termine contenente le forze a corto raggio rappresenta il flusso di momento trasmesso per unità di superficie attraverso il piano $z = L$ per effetto dell'interazione a corto raggio:

$$\int_0^L dz \int_0^{2L} dz' \int d(k-k')_{\perp} \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}(1k-k') F_{\alpha\beta}^S(k-k') \cdot \hat{z} = -P^z \quad (8)$$

Si ottiene così la relazione cercata:

$$k_B T \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(0) = \frac{E_c(0)}{3\pi} - e\bar{b}[\psi(0) - \psi(L)] + P^{(bulk)} \quad (9)$$

Se la densità del background si annulla la relazione (9) si riduce alla ben nota relazione di Henderson e Blum.

2.5 CAPACITA' INTERFACCIALE

Consideriamo un sistema semiinfinito di particelle cariche, limitato nel semipiano $z > 0$ dalla presenza di una parete piana impenetrabile posta a $z = 0$. Sulla parete sia distribuita carica elettrica con densità superficiale σ . Il sistema sia globalmente neutro:

$$\sigma + \int_0^{\infty} dz \sum_{\alpha=1}^m e_{\alpha} \rho_{\alpha}(z) = 0 \quad (1)$$

La \sum_{α} è estesa alle specie ioniche presenti. Lontano dalla parete ($z \gg 0$) il sistema è omogeneo e la densità di carica si annulla. La caduta di potenziale tra la parete e l'infinito è:

$$\Delta\psi = \psi(0) - \psi(\infty) = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_0^{\infty} dz z \sum_{\alpha=1}^m e_{\alpha} \rho_{\alpha}(z) \quad (2)$$

La capacità interfacciale per unità di superficie del sistema è definita dalla relazione:

$$\frac{1}{C_D} = \frac{\partial \Delta\psi}{\partial \sigma} = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_0^{\infty} dz z \sum_{\alpha=1}^m e_{\alpha} \frac{\partial \rho_{\alpha}(z)}{\partial \sigma} \quad (3)$$

La capacità differenziale C_D è una grandezza particolarmente interessante in quanto per alcuni sistemi quali l'interfaccia elettrodo / soluzione elettrolitica ed elettrodo / sale fuso può essere misurata sperimentalmente. Presenta inoltre interesse applicativo (2). Verrà discussa ampiamente nel capitolo 5.

In questo paragrafo verrà discussa una relazione che lega C_D non alle $\partial \rho_{\alpha} / \partial \sigma$ ma alle funzioni di correlazione di coppia del sistema. Tale relazione, dimostrata da Blum et al. (8), può essere molto utile nel calcolo di C_D mediante simulazione.

L'energia potenziale del sistema sopra descritto sia:

$$U = \sum_{i,\alpha} \psi_{\alpha}(k_i^{\alpha}; \sigma) + \sum'_{\alpha,\gamma} \frac{e_{\alpha} e_{\gamma}}{|r_{\alpha} - r_{\gamma}|} + \hat{U}(N) \quad (4)$$

r_i^{α} è la coordinata dell' i -esima particella di specie α .

$\hat{U}(N)$ è l'energia di interazione non coulombiana del sistema e

$\psi_{\alpha}(r; \sigma)$ è il potenziale elettrostatico in r dovuto alla carica σ sulla parete:

$$\psi_{\alpha}(r, \sigma) = \psi_{\alpha}(z; \sigma) = -4\pi\sigma e_{\alpha} z = -\vec{E}^{\psi_{\alpha}} e_{\alpha} z \quad (5)$$

Dalla definizione delle funzioni densità di singoletto e di coppia si ha:

$$\frac{\partial p_{\alpha}(z)}{\partial \sigma} = -\beta \frac{\partial \psi_{\alpha}(z; \sigma)}{\partial \sigma} p_{\alpha}(z) - \beta \sum_{\gamma} \int \frac{\partial \psi_{\gamma}(z_2; \sigma)}{\partial \sigma} p_{\alpha\gamma}^{\pi}(z, z_2) dz_2 \quad (6)$$

dove $p_{\alpha\gamma}^{\pi}(z, z')$ è la funzione di correlazione di coppia troncata

$$p_{\alpha\gamma}^{\pi}(z, z') = p_{\alpha\gamma}(z, z') - p_{\alpha}(z) p_{\gamma}(z') \quad (7)$$

Dalla (6) combinata con la (5) si ottiene allora:

$$\frac{\partial p_{\alpha}(z)}{\partial E^{\psi_{\alpha}}} = \beta \sum_{\gamma} e_{\gamma} \int_{z_2 > 0} (z_2 - z) p_{\alpha\gamma}^{\pi}(z, z_2) dz_2 \quad (8)$$

Sostituendo la (8) nella definizione di capacità differenziale si ottiene la relazione voluta:

$$\frac{1}{C_{\Delta}} = \frac{8\pi^2 \beta}{\epsilon^2} \sum_{\alpha\gamma} e_{\alpha} e_{\gamma} \int (z_2 - z_1)^2 p_{\alpha\gamma}^{\pi}(z_1, z_2) dz_1 dz_2 \quad (9)$$

Il vantaggio della (9) rispetto alla (3) è evidente: la precisa determinazione di $\frac{\partial p_{\alpha}(z)}{\partial \sigma}$ mediante simulazione è estremamente difficile, mentre è sicuramente più accessibile il calcolo delle funzioni di distribuzione di coppia del sistema inhomogeneo.

CAPITOLO 3

TEORIA DELLE INTERFACCE

ELETTIFICATE

3.1 TERMODINAMICA DEI SISTEMI INOMOGENEI

Il tipo di disomogeneità al quale siamo interessati è quello prodotto dalla coesistenza di due fasi della stessa sostanza a densità diversa o dalla presenza di una interfaccia fluido / fluido o fluido / solido. Nel caso dell'interfaccia fluido / solido supporremo che il solido non porti carica superficiale. Il caso particolare del contatto tra un elettrodo ed un fluido coulombiano sarà esaminato nel capitolo 5.

La regione di disomogeneità, per sistemi lontani da punti critici, si estende su lunghezze dell'ordine di una o poche distanze interatomiche. Nonostante le dimensioni microscopiche della regione in esame è possibile ed utile una descrizione termodinamica del sistema.

Tale descrizione si attua in due modi tra loro complementari:

- i) definendo nella regione disomogenea grandezze termodinamiche funzioni della posizione; le grandezze così ottenute non sono quantità locali ma dipendono, soprattutto per i fluidi coulombiani, da tutta la distribuzione di densità del sistema.
- ii) considerando la superficie da un punto di vista macroscopico ed introducendo opportune funzioni di eccesso che rappresentano la variazione di grandezze termodinamiche nel passaggio dal sistema omogeneo al sistema inomogeneo.

Nel calcolo di queste grandezze di eccesso è utile definire una superficie geometrica di separazione tra le fasi. Tale superficie dividerà il volume V del sistema in due parti V_I e V_{II} . Siano ρ_I e ρ_{II} le densità del fluido lontano dall'interfaccia rispettivamente nelle regioni I e II. La richiesta che oltre a:

$$V_I + V_{II} = V$$

sia soddisfatta anche la relazione:

$$\int_{V_I} d\kappa [p(\kappa) - p_I] = \int_{V_{II}} d\kappa [p(\kappa) - p_{II}]$$

individua univocamente una superficie nota come "superficie di Gibbs".

Le grandezze di eccesso sono ora calcolate come differenza tra il valore assunto da una funzione termodinamica per il sistema inomogeneo reale ed un sistema fittizio nel quale le fasi presenti si estendono omogenee fino alla superficie di Gibbs.

Consideriamo un sistema classico multicomponente avente una interfaccia piana di area Q e frazioni molari n_1, \dots, n_ν . L'energia libera di Helmholtz è data da:

$$F = F(T, V, Q, n_1, \dots, n_\nu) \quad (1)$$

Per una variazione infinitesima della temperatura T , del volume V , della superficie Q e della composizione chimica $\{n_\lambda\}$ la variazione di F è:

$$dF = -S dT - P dV + \gamma dQ + \sum_\lambda \mu_\lambda dn_\lambda \quad (2)$$

dove S è l'entropia del sistema, P la pressione, μ_λ il potenziale chimico della componente λ e γ la tensione superficiale che risulta definita da questa relazione come:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial Q} \right)_{T, V, \{n_\lambda\}}$$

Per un sistema macroscopico per il quale le proprietà della regione omogenea siano indipendenti dalla presenza della superficie si

può esprimere la (1) intermini delle sole grandezze di eccesso:

$$dF_s = - \sum_s d\pi + \gamma d\Omega + \sum_\lambda \mu_\lambda dn_\lambda \quad (3)$$

L'equazione (3) è la relazione fondamentale di Gibbs per le interfacce.

E' poi facilmente dimostrabile la relazione:

$$\sum_s = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \pi} \right)_{v, a, n_\lambda} \quad (4)$$

che lega l'entropia di eccesso alla tensione interfacciale.

L'eccesso di energia superficiale per unità di area è:

$$U_s = \gamma - \pi \frac{\partial \gamma}{\partial \pi}$$

Il legame con la descrizione microscopica del sistema in termini di funzioni di correlazione è stabilito mediante la relazione:

$$u(r) = \frac{1}{2} \int_V d\tau' \phi(|r-r'|) \rho_{(1)}(r') \rho_{(2)}(r, r') \quad (5)$$

che definisce l'energia potenziale $u(r)$ per particella posta ad r . Se il sistema ha interfaccia piana con superficie di Gibbs coincidente con il piano $z = 0$ l'energia di eccesso U_s è espressa da:

$$U_s(\pi) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^0 dz_1 \int_V [\rho_{(2)}(z_1, r_{12}) - \rho_{(2)}^I(r_{12})] \phi(r_{12}) dr_{12} + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dz_1 \int_V [\rho_{(2)}(z_1, r_{12}) - \rho_{(2)}^{II}(r_{12})] \phi(r_{12}) dr_{12} \quad (6)$$

$\rho_{(2)}^I(r_{12})$ e $\rho_{(2)}^{II}(r_{12})$ sono le funzioni di distribuzione di coppia delle due fasi omogenee.

Un ruolo centrale nella descrizione del sistema è assunto dal potenziale chimico $\mu(z)$ e dalla componente normale all'interfaccia della pressione $P_\perp(z)$.

Il potenziale chimico è espresso da una relazione analoga all'equazione di Kirkwood per il fluido omogeneo:

$$\mu(z_1) = K_B T \ln \rho_{(1)}(z_1) \Lambda^3 + \int_0^1 d\xi \int d\mathbf{r}_{12} \phi(r_{12}) \rho_{(1)}(z_2) g_{(2)}(z_1, \mathbf{r}_{12}, \xi) \quad (7)$$

dove:

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi m K_B T)^{1/2}} \quad (8)$$

e ξ è un parametro che accende l'interazione tra la particella posta in \mathbf{r} e le altre particelle del sistema.

La pressione $P_{\perp}(z)$ è data da:

$$P_{\perp}(z_1) = K_B T \rho_{(1)}(z_1) - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \nabla \phi(r_{12}) g_{(2)}(z_1, \mathbf{r}_{12}) \frac{z_{12}^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_{12} \quad (9)$$

mentre la componente $P_{\parallel}(z)$ della pressione parallela alla superficie è data da:

$$P_{\parallel}(z_1) = K_B T \rho_{(1)}(z_1) - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \nabla \phi(r_{12}) g_{(2)}(z_1, \mathbf{r}_{12}) \frac{\kappa_{12}^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_{12} \quad (10)$$

Il profilo di densità nella regione disomogenea è soggetto ai vincoli di equilibrio termodinamico e meccanico del sistema, espressi rispettivamente da:

$$\begin{aligned} \mu(z) &= \text{costante} \\ P_{\perp}(z) &= \text{costante} \end{aligned} \quad (11)$$

La tensione superficiale σ infine è esprimibile come integrale del difetto tangenziale di pressione (9):

$$\begin{aligned} \sigma &= \int_{-\infty}^{+\infty} [P_{\perp} - P_{\parallel}(z)] dz = \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \nabla_{\parallel} \phi(r_{12}) \rho_{(2)}(z_1; \mathbf{r}_{12}) \frac{\kappa_{12}^2 - z_{12}^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_{12} dz_1 \end{aligned} \quad (12)$$

3.2 EQUAZIONI PER IL PROFILO DI DENSITA' DI LIQUIDI CARICHI INOMOGENEI

Le moderne teorie della regione interfacciale di un fluido si possono dividere in due categorie principali: la prima, iniziata dal lavoro di Kirkwood e Buff ⁽⁹⁾ focalizza l'attenzione sul ruolo del tensore degli sforzi. La seconda ha origini più lontane, risalendo ai lavori di van der Waals ed è stata riformulata recentemente da Triezenberg e Zwanzig ⁽¹⁰⁾; è basata sui risultati della teoria delle fluttuazioni in sistemi inomogenei.

In quanto segue saremo principalmente interessati all'applicazione del secondo metodo allo studio della superficie di un fluido coulombiano ^(11,12).

Consideriamo un fluido bicomponente composto di particelle di carica $Z_i e$ e densità $\rho_i(r)$ ($i = 1, 2$).

Il sistema sia globalmente neutro:

$$\sum_{i=1} Z_i \int dx \rho_i(x) = 0 \quad (1)$$

e presenti una superficie piana di separazione liquido - vapore perpendicolare all'asse z . Allontanandosi dalla regione inomogenea la densità di carica netta si annulla; l'eventuale separazione di carica è localizzata nella regione superficiale dove si avrà la formazione di un doppio stato dipolare.

Seguendo l'argomento esposto da Lovett et al. ⁽¹³⁾ per i sistemi monocomponenti ed esteso da Bhatia et al. per le misture si esprimono le equazioni di equilibrio per il profilo in termini delle funzioni di risposta del sistema inomogeneo.

Dal teorema di Hohenberg, Kohn e Mermin ⁽¹⁵⁾ sappiamo che

l'energia libera F del sistema è un funzionale univoco della distribuzione di densità.

La richiesta che all'equilibrio l'energia libera del sistema abbia un minimo condizionato alla costanza del numero totale di particelle porta alla relazione:

$$\mu_i = \frac{\delta F}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} \quad (2)$$

dove μ_i è il potenziale chimico della specie i .

Una traslazione uniforme di tutto il sistema di una piccola ampiezza \vec{d} provoca una variazione dei due membri della (2) data da

$$\Delta \mu_i = \Delta \left(\frac{\delta F}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} \right) = \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 F}{\delta \rho_j(\mathbf{r}') \delta \rho_i(\mathbf{r})} \vec{d} \cdot \vec{\nabla} \rho_j(\mathbf{r}') \quad (3)$$

All'equilibrio tale variazione deve essere nulla per la costanza del potenziale chimico lungo il sistema.

La derivata funzionale seconda $\delta^2 F / \delta \rho_j(\mathbf{r}') \delta \rho_i(\mathbf{r})$ descrive la variazione di energia libera per effetto di una piccola variazione della densità del sistema. E' quindi da identificare con l'inverso della matrice di risposta del sistema inhomogeneo:

$$\frac{\delta^2 F}{\delta \rho_i(\mathbf{r}) \delta \rho_j(\mathbf{r}')} = - \chi_{ij}^{-1}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \quad (4)$$

Dalle relazioni scritte sopra si ottiene:

$$\vec{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = - \sum_j \int d\mathbf{r}' \chi_{ij}^{-1}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \vec{\nabla} \rho_j(\mathbf{r}') = 0 \quad (5)$$

che è l'equazione cercata per il profilo di densità del sistema.

E' opportuno a questo punto operare un cambio di variabili introducendo la densità totale di particelle $\rho_N(\mathbf{r})$:

$$\rho_N(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r}) \quad (6)$$

e la densità di carica $\rho_Q(\mathbf{r})$:

$$\rho_Q = z_1 \rho_1(k) + z_2 \rho_2(k) \quad (7)$$

I potenziali chimici appropriati per le nuove variabili sono

$$\begin{aligned} \mu_W &= (z_1 \mu_2 - z_2 \mu_1) / (z_1 - z_2) \\ \mu_Q &= (z_1 \mu_1 + z_2 \mu_2) / (z_1 - z_2) \end{aligned} \quad (8)$$

e le equazioni per il profilo di densità diventano:

$$\int dk' [\chi_{WW}^{-1}(k, k') \vec{\nabla} \rho_W(k') + \chi_{WQ}^{-1}(k, k') \vec{\nabla} \rho_Q(k')] = 0 \quad (9)$$

e:

$$\int dk' [\chi_{QW}^{-1}(k, k') \vec{\nabla} \rho_W(k') + \chi_{QQ}^{-1}(k, k') \vec{\nabla} \rho_Q(k')] = 0 \quad (10)$$

dove le $\chi_{QQ}^{-1}, \chi_{QW}^{-1}$ ecc. sono opportune combinazioni lineari delle χ_{ij}^{-1} .

Sottraendo l'andamento asintotico della $\chi_{QQ}^{-1}(k, k')$ mediante l'introduzione della funzione di risposta $\tilde{\chi}_{QQ}^{-1}(k, k')$:

$$\tilde{\chi}_{QQ}^{-1}(k, k') = \chi_{QQ}^{-1}(k, k') + \frac{e^2}{|k-k'|} \quad (11)$$

l'equazione (10) diviene:

$$\int dk' [\chi_{QW}^{-1}(k, k') \vec{\nabla} \rho_W(k') + \tilde{\chi}_{QQ}^{-1}(k, k') \vec{\nabla} \rho_Q(k')] = \int dk' \frac{e^2}{|k-k'|} \vec{\nabla} \rho_Q(k') \quad (12)$$

Al secondo membro è stato isolato il contributo "di Hartree" alle interazioni del sistema mentre il primo membro contiene gli effetti di correlazione tra le particelle e gli effetti di interazione a corto raggio.

Tensione superficiale. L'energia libera F del sistema in esame può essere espressa come l'integrale di una densità di energia libera $\Psi(z)$ dipendente dalla posizione:

$$F = A \int dz \Psi(z)$$

dove A è l'area della superficie.

Per un sistema carico è opportuno esprimere $\Psi(z)$ come:

$$\Psi(z) = \frac{1}{2} e \rho_0(z) \varphi(z) + \tilde{\Psi}(z) \quad (13)$$

dove il primo termine rappresenta il contributo di Hartree e il secondo rappresenta la densità di energia libera di un fluido inomogeneo neutralizzato dalla sovrapposizione di un background di densità di carica $-\rho_Q(z)$.

$\tilde{\Psi}(z)$ è un funzionale univoco della densità ρ_N e ρ_Q .

Il potenziale elettrostatico è dato da:

$$\varphi(z) = \varphi(\infty) + 4\pi e \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \rho_Q(z') (z-z') \quad (14)$$

L'energia libera del sistema è così data da:

$$F = A \int_H + \int dz \tilde{\Psi}(z) \quad (15)$$

dove:

$$\int_H = \frac{e}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \rho_Q(z) \varphi(z) = \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dz E^2(z) \quad (16)$$

Il primo termine della (15) è già un termine "di superficie" e contribuisce quindi alla tensione interfacciale σ . Per completare la separazione di F in contributi di volume e di superficie sottraiamo dalla (15) l'energia libera F_0 del sistema fittizio nel quale il liquido e il vapore si estendono omogenei fino alla superficie di Gibbs:

$$F_0 = -PV + \mu_N N \quad (17)$$

si ottiene così:

$$\sigma = \int_H + \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[\tilde{\Psi}(z) + P - \mu_N \rho_N(z) \right] \quad (18)$$

Equilibrio della pressione. L'espressione dell'energia libera F in funzione della densità $\psi(\underline{r})$ può essere usata per mostrare che le condizioni di costanza dei potenziali chimici espresse dalle (9) e (10) implicano il bilanciamento lungo tutto il profilo delle pressioni normali alla superficie.

In termini di $\psi(\underline{r})$ i potenziali chimici μ_Q e μ_N sono dati da:

$$\mu_N = A \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{\delta \tilde{\psi}(z)}{\delta p_N(z')} \quad (19)$$

$$\mu_Q = e\psi(z) + \tilde{\mu}_Q(z) = e\psi(z) + A \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{\delta \tilde{\psi}(z)}{\delta p_Q(z')} \quad (20)$$

Se si moltiplica l'equazione (19) per $dp_N(z)/dz$ e l'equazione (20) per $dp_Q(z)/dz$ e si integra da z all'infinito si ottiene:

$$\left\{ \mu_N p_N(z) + \tilde{\mu}_Q(z) p_Q(z) - A \int_{+\infty}^z dz'' \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \left[\frac{\delta \tilde{\psi}(z')}{\delta p_N(z'')} \frac{dp_N(z'')}{dz''} + \frac{\delta \tilde{\psi}(z')}{\delta p_Q(z'')} \frac{dp_Q(z'')}{dz''} \right] - \psi_N \right\} + \left\{ p_Q(z) \phi(z) - \int_{+\infty}^z dz' \phi(z') \frac{dp_Q(z')}{dz'} \right\} =$$

$$= \mu_N p_N - \psi_N \quad (21)$$

dove si è sottratto ad entrambi i membri la densità di energia libera del vapore ψ_N . Il secondo membro della (21) va identificato con la pressione del vapore. I due termini tra parentesi graffa della (21) vanno identificati rispettivamente con la pressione $\tilde{P}(z)$ di un fluido neutralizzato definita da:

$$\tilde{P}(z) = p(z) \tilde{\mu}(z) - \tilde{\psi}(z) \quad (22)$$

e con la pressione di Hartree $P_H(z)$ definita da:

$$P_H(z) = - \frac{E^2(z)}{8\pi} \quad (23)$$

Si è così riottenuta la condizione di equilibrio meccanico:

$$P = \tilde{P}(z) + P_H(z) = \text{costante} \quad (24)$$

$P_H(z)$ è, a parte la scelta convenzionale del segno, la pressione associata al tensore degli sforzi di Maxwell, le cui componenti nella geometria del sistema in esame sono:

$$\begin{cases} \sigma_{xx}(z) = \frac{1}{8\pi} E^2(z) \\ \sigma_{yy}(z) = \sigma_{zz}(z) = -\frac{1}{8\pi} E^2(z) \\ \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0 \end{cases} \quad (25)$$

La (18) può quindi essere riscritta come:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \left\{ [\tilde{P}(z) - \sigma_{xx}(z)] - [\mu_N P_N(z) + \tilde{\mu}_Q(z) P_Q(z) - \tilde{\psi}(z) - \sigma_{yy}(z)] \right\} \quad (26)$$

che è facilmente riconosciuta essere l'espressione della tensione superficiale di Kirkwood e Buff (cfr. § 3.1)

Espansione in gradienti della densità. Le equazioni scritte sopra per il profilo di densità e per la tensione interfacciale coinvolgono le funzioni di risposta del fluido inomogeneo. Tali funzioni non sono note e quindi per usare le (9) e (12) nel calcolo dettagliato delle proprietà superficiali del sistema occorre introdurre delle approssimazioni, la più usata delle quali è l'espansione in gradienti della densità.

La densità di energia libera $\tilde{\psi}(z)$ del fluido inomogeneo è approssimata mediante:

$$\tilde{\psi}(z) = \tilde{\psi}(\rho) + \frac{1}{2} A_{NN}(\rho) (\rho'_N)^2 + A_{NQ}(\rho) \rho'_N \rho'_Q + \frac{1}{2} A_{QQ}(\rho) (\rho'_Q)^2 \quad (27)$$

dove $\tilde{\Psi}(\{p\})$ è il contributo locale pari alla densità di energia libera di un fluido omogeneo e neutralizzato a densità $\rho_N(z)$.

Le altre grandezze sono definite in termini delle trasformate di Fourier delle funzioni di risposta del sistema:

$$\begin{cases} A_{NN}(\{p\}) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dk^2} \chi_{NN}^{-1}(k; \{p\}) \Big|_{k=0} \\ A_{NQ}(\{p\}) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dk^2} \chi_{NQ}^{-1}(k; \{p\}) \Big|_{k=0} \\ A_{QQ}(\{p\}) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dk^2} \tilde{\chi}_{QQ}^{-1}(k; \{p\}) \Big|_{k=0} \end{cases} \quad (28)$$

Per un fluido classico vale l'identità:

$$\chi^{-1}(z, z') = K_B T \left[c(z, z') - \frac{\delta(z, z')}{\rho(z)} \right] \quad (29)$$

e le grandezze A risultano essere legate ai momenti secondi delle corrispondenti funzioni di correlazione diretta:

$$\begin{cases} A_{NN}(\{p\}) = \frac{K_B T}{6} \int dz r^2 c_{NN}(r) \\ A_{NQ}(\{p\}) = \frac{K_B T}{6} \int dz r^2 c_{NQ}(r) \\ A_{QQ}(\{p\}) = \frac{K_B T}{6} \int dz r^2 \left[c_{QQ}(r) + \frac{\beta e^2}{r} \right] \end{cases} \quad (30)$$

Le equazioni per il profilo di densità diventano:

$$\begin{aligned} \mu_N = \frac{\partial \tilde{\Psi}(\{p\})}{\partial \rho_N(z)} - A_{NN} \rho_N'' - \frac{1}{2} \frac{\partial A_{NN}}{\partial \rho_N} (\rho_N')^2 - \frac{\partial A_{NN}}{\partial \rho_Q} \rho_N' \rho_Q' + \\ - A_{NQ} \rho_Q'' + \left(\frac{1}{2} \frac{\partial A_{NN}}{\partial \rho_N} - \frac{\partial A_{NQ}}{\partial \rho_Q} \right) (\rho_Q')^2 \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_Q(z) = \frac{\partial \tilde{\Psi}(\{p\})}{\partial \rho_Q(z)} - A_{QQ} \rho_Q'' - \frac{1}{2} \frac{\partial A_{QQ}}{\partial \rho_Q} (\rho_Q')^2 - \frac{\partial A_{QQ}}{\partial \rho_N} \rho_N' \rho_Q' + \\ - A_{NQ} \rho_N'' + \left(\frac{1}{2} \frac{\partial A_{QQ}}{\partial \rho_Q} - \frac{\partial A_{NQ}}{\partial \rho_N} \right) (\rho_N')^2 \end{aligned} \quad (32)$$

e l'equazione di equilibrio della pressione è data da:

$$P = P_H(z) + \mu_N p_N(z) + \mu_Q(z) p_Q(z) - \tilde{\varphi}(p) + \frac{1}{2} A_{NN} (p'_N)^2 + A_{NQ} p'_N p'_Q + \frac{1}{2} A_{QQ} (p'_Q)^2 \quad (33)$$

La tensione superficiale σ infine è espressa da:

$$\sigma = -2 \int_H + \int_{-\infty}^{+\infty} dz [A_{NN} (p'_N)^2 + 2A_{NQ} p'_N p'_Q + A_{QQ} (p'_Q)^2] \quad (34)$$

ϕ 3.3 RELAZIONI H.N.C. PER LE INTERFACCE

Nei paragrafi precedenti si è descritto un approccio "quasi termodinamico" al problema dell'interfaccia dei liquidi carichi.

In questo paragrafo lo stesso problema sarà considerato da un punto di vista più vicino alla usuale descrizione strutturale delle proprietà dei fluidi omogenei. In particolare si discuterà una equazione per la densità di singola particella in un sistema inomogeneo equivalente all'approssimazione H.N.C. per i fluidi omogenei (16).

Consideriamo un sistema di particelle cariche appartenenti ad m specie diverse. L'Hamiltoniana del sistema in un campo esterno è data da:

$$\mathcal{H}(\lambda) = \mathcal{H}_0(\lambda=0) + \lambda \int d\mathbf{r} \sum_{j=1}^m \phi_j(\mathbf{r}) \hat{\rho}_j(\mathbf{r}) \quad (1)$$

dove ϕ_j è l'interazione tra una particella di specie j posta ad \mathbf{r} con il campo esterno. $\phi_j(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ per $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$. L'operatore $\hat{\rho}_j(\mathbf{r})$ è l'operatore densità per la componente j -esima:

$$\hat{\rho}_j(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha^{(j)}) \quad (2)$$

λ è un parametro formale che permette di variare con continuità l'accoppiamento con il campo esterno. $\lambda = 0$ corrisponde al sistema omogeneo imperturbato.

Se il sistema è in equilibrio con una fase omogenea con concentrazioni ρ_i e potenziali chimici μ_i ($i=1, \dots, m$) il potenziale termodinamico $\Omega(\lambda)$ del sistema è dato da:

$$\exp[-\beta \Omega(\lambda)] = \sum_{\{N_i\}} \frac{h^{-3 \sum N_i}}{\pi_i N_i!} \exp\left(\beta \sum_i \mu_i N_i\right) \times \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp[-\beta \mathcal{H}(\lambda)] \quad (3)$$

Differenziando rispetto a λ si mostra che:

$$\frac{\partial \mathcal{Z}(\lambda)}{\partial \lambda} = \int d\mathbf{r} \sum_i \rho_i(\mathbf{r}|\lambda) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (4)$$

e:

$$\frac{\partial \rho_i(\mathbf{r}|\lambda)}{\partial \lambda} = -\beta \int d\mathbf{s} \sum_j \phi_j(\mathbf{s}) \left[\langle \hat{\rho}_j(\mathbf{s}) \hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \rangle - \langle \hat{\rho}_j(\mathbf{s}) \rangle \langle \rho_i(\mathbf{r}) \rangle \right] \quad (5)$$

dove:

$$\rho_i(\mathbf{r}|\lambda) = \langle \rho_i(\mathbf{r}) \rangle_{\lambda}$$

Ricordando la definizione di funzione di distribuzione di coppia:

$$\rho_i(\mathbf{r}|\lambda) g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{s}|\lambda) \rho_j(\mathbf{s}|\lambda) = \langle \hat{\rho}_i(\mathbf{r}) \hat{\rho}_j(\mathbf{s}) \rangle - \rho_i(\mathbf{r}|\lambda) \delta_{ij} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{s}) \quad (6)$$

si può riscrivere la (5) come:

$$\frac{\partial \ln \rho_i(\mathbf{r}|\lambda)}{\partial \lambda} = -\beta (\phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{s} \sum_j \phi_j(\mathbf{s}) \rho_j(\mathbf{s}|\lambda) h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{s}|\lambda)) \quad (7)$$

dove $h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{s}|\lambda) = g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{s}|\lambda) - 1$.

Si definisce la funzione di correlazione diretta $c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{s}|\lambda)$ mediante l'equazione di Ornstein-Zernike non uniforme:

$$h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{s}|\lambda) = c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{s}|\lambda) + \sum_k \int d\mathbf{t} c_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{t}|\lambda) \rho_k(\mathbf{t}|\lambda) h_{kj}(\mathbf{t}, \mathbf{s}|\lambda) \quad (8)$$

e si ottiene:

$$\ln \frac{\rho_i(\mathbf{r})}{\rho_i} = -\beta \phi_i(\mathbf{r}) + \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{s} \sum_j c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{s}|\lambda) \frac{\partial \rho_j(\mathbf{s}|\lambda)}{\partial \lambda} \quad (9)$$

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i(\mathbf{r}|\lambda)_{\lambda=1}$$

L'equazione (9) è stata ottenuta senza introdurre approssimazioni.

Entrambe le funzioni $\rho_i(\mathbf{r})$ e $c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{s}|\lambda)$ sono incognite e per procedere oltre occorre introdurre una opportuna relazione di chiusura. La funzione $c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{s}|\lambda)$ è funzione a corto raggio di \mathbf{r} ed \mathbf{s} ed è più facilmente approssimabile con buona precisione di quanto non lo sia la funzione $\rho_i(\mathbf{r})$. Se il campo esterno $\phi_i(\mathbf{r})$ non

è troppo intenso una approssimazione plausibile è data da:

$$c_{ij}(k, \xi | \lambda) \cong c_{ij}(k, \xi | \lambda=0) = c_{ij}^{\text{bulk}}(1k-\xi) \quad (10)$$

Sostituendo la (10) nella (9) si ottiene:

$$\ln\left(\frac{\rho_i(k)}{\rho_i}\right) = -\beta\phi_i(k) + \int d\xi \sum_j c_{ij}^{\text{bulk}}(1k-\xi) [\rho_j(\xi) - \rho_j] \quad (11)$$

Per il problema dell'interfaccia fluido carico / parete rigida il campo esterno ϕ_i è quello dovuto alla presenza di una superficie piana carica, trattata come il limite per $R \rightarrow \infty$ di una particella sferica di raggio R posta nell'origine (cfr. ϕ 3.4). Partendo da questo punto di vista si può identificare l'equazione (11) come l'equazione di Ornstein - Zernike per la funzione di distribuzione di coppia parete - ione con una chiusura H.N.C. per la funzione di correlazione diretta parete - ione.

Sempre per il sistema fluido carico / parete rigida è utile separare la coda coulombiana di $c(r)$ dall'andamento a corto raggio ponendo:

$$c_{ij}^0(r) = c_{ij}(r) + \frac{\beta e^2 z_i z_j}{|r|} \quad (12)$$

Con semplici manipolazioni algebriche si può riscrivere la (11) in termini della funzione $c^0(r)$:

$$\ln\left(\frac{\rho_i(z)}{\rho_i}\right) = -\beta e z_i \Psi(z) + \sum_j \rho_j \int_{-\infty}^{+\infty} dy c_{ij}^0(1x-y) h_j(y) \quad z > 0 \quad (13)$$

dove $\Psi(z)$ è il potenziale elettrostatico a distanza z dalla parete dovuto a tutte le cariche del sistema (ioni + densità di carica superficiale):

$$\Psi(z) = 4\pi \int_0^{\infty} dy (z-y) \sum_j \rho_j z_j e h_j(y) \quad (14)$$

mentre $c_{ij}^0(z)$ è dato da:

$$\mathcal{E}_{ij}^0(z) = 2\pi \int_z^{\infty} ds S c_{ij}^0(s) \quad (15)$$

$\Psi(z)$ soddisfa l'equazione di Poisson unidimensionale con le condizioni al contorno:

$$\begin{aligned} -E(0) &= \left. \frac{d\Psi(z)}{dz} \right|_{z=0} = -4\pi\sigma \\ \lim_{z \rightarrow \infty} \Psi(z) &= 0 \end{aligned} \quad (16)$$

σ è la densità di carica superficiale.

È possibile dimostrare una relazione tra la densità di contatto e le funzioni termodinamiche del sistema omogeneo:

$$k_B T \sum_i \rho_i(0) = \frac{1}{2} \left(k_B T \sum_i \rho_i + \chi_{\pi}^{-1} \right) + \frac{E^2(0)}{8\pi} \quad (17)$$

da confrontare con la relazione esatta (7) del § 2.3.

χ_{π} è la compressibilità isoterma del sistema omogeneo:

$$\chi_{\pi} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\pi} = \beta \left(\sum_i \rho_i - \sum_{ij} \rho_i \rho_j \int db c_{ij}(r) \right)^{-1} \quad (18)$$

ϕ 3.4 L'EQUAZIONE DI ORNSTEIN - ZERNIKE PER UN FLUIDO
IN CONTATTO CON UNA PARETE DURA

Trattando nel paragrafo precedente il problema dell'interfaccia fluido / parete dura si sono introdotte le funzioni di correlazione parete / ione e si sono trattate le equazioni per la struttura dell'interfaccia in piena analogia con quanto si fa per il caso dei fluidi omogenei.

Questo modo di procedere non ha solo un fondamento intuitivo ma è basato sulla dimostrazione formale di Henderson et al. (17) dell'equivalenza dell'interfaccia fluido / parete con il caso limite di un sistema omogeneo multicomponente nel quale una delle componenti abbia raggio macroscopico e concentrazione infinitesima.

Esamineremo per semplicità il caso di un fluido neutro monocomponente in contatto con una parete dura.

Il sistema di partenza è una miscela omogenea bicomponente per la quale l'equazione di Ornstein-Zernike si scrive:

$$h_{ij}(r_{12}) = c_{ij}(r_{12}) + \rho \sum_{\ell=1}^2 x_{\ell} \int h_{i\ell}(r_{12}) c_{\ell j}(r_{23}) dr_{23}$$

dove $i, j = 1, 2$ ed x_{ℓ} sono le frazioni molari della miscela.

Nel caso particolare in cui la concentrazione di una delle due specie (per esempio la 2) sia trascurabile si ha:

$$h_{11}(r_{12}) = c_{11}(r_{12}) + \rho \int dr_{23} h_{11}(r_{13}) c_{11}(r_{23}) \quad (1)$$

$$h_{12}(r_{12}) = c_{12}(r_{12}) + \rho \int dr_{23} h_{12}(r_{13}) c_{11}(r_{23}) \quad (2)$$

L'equazione (1) è l'equazione di O. Z. per un fluido monocomponente omogeneo. Il problema della correlazione tra le particelle di

specie diversa è così disaccoppiato dal problema della correlazione tra le particelle della stessa specie; questo ultimo problema può quindi essere risolto a parte.

Usando coordinate bipolari l'equazione (2) diventa:

$$h_{12}(r) = c_{12}(r) + \frac{2\pi\rho}{r} \int_0^{\infty} t h_{11}(t) dt \int_{|r-t|}^{r+t} s c_{12}(s) ds \quad (3)$$

Se ora il diametro R della componente diluita tende all'infinito è possibile ottenere la forma limite della (3) purchè contemporaneamente la densità ρ_2 si annulli abbastanza rapidamente perchè:

$$\rho_2 R^3 \rightarrow 0 \quad (4)$$

Con tale prescrizione si ottiene:

$$h'_{12}(z) = c'_{12}(z) + 2\pi\rho \int_{-\infty}^{+\infty} h'_{12}(t') dt' \int_{|x-t'|}^{\infty} s c_{11}(s) ds \quad (5)$$

dove si è operata una traslazione che ha portato l'origine delle coordinate a coincidere con l'interfaccia piana del sistema.

L'equazione (5) è già stata scritta nel paragrafo 3.3 ed è stata ampiamente usata nei calcoli della struttura delle interfacce.

CAPITOLO 4

PROPRIETA' DI

SUPERFICIE DELL'O. C. P.

4.1 DESCRIZIONE DEL SISTEMA

Come già accennato nell'introduzione il plasma classico monocomponente (O.C.P.) costituisce il modello più semplice di fluido classico coulombiano.

La sua semplicità e la dettagliata conoscenza delle proprietà strutturali e termodinamiche del fluido omogeneo fanno dell'O.C.P. il naturale prototipo dei sistemi carichi non omogenei.

Nei prossimi paragrafi esamineremo due classi di sistemi inomogenei:

- 1) interfaccia O.C.P. /parete rigida - la disomogeneità è prodotta dalla presenza di una parete impenetrabile alla componente attiva.
- 2) superficie libera dell'O.C.P. - la disomogeneità è prodotta dalla variazione spaziale della densità del background.

Le due situazioni possono essere viste come una idealizzazione di un fluido di particelle cariche in presenza di un elettrodo polarizzabile (sistema 1) e di un elettrodo reversibile ⁽¹⁸⁾ (sistema 2).

La superficie libera dell'O.C.P. presenta interesse anche come primo passo nello studio delle proprietà di superficie dei metalli alcalini liquidi ^(19,20). Tuttavia la primitività del modello impedisce di considerare i risultati per l'O.C.P. qualcosa di più che semplici indicazioni qualitative.

L'interesse nello studio dell'O.C.P. è dovuto soprattutto alla sua attitudine a servire come test per le teorie dei fluidi carichi inomogenei. Sotto questo aspetto l'importanza dell'O.C.P.

è stata accresciuta dalla recente pubblicazione ⁽²¹⁾ di risultati di simulazione relativi sia al sistema O.C.P. / parete rigida che al sistema con la superficie libera.

Nel prossimo paragrafo tali risultati verranno ampiamente illustrati e commentati, in vista del largo uso che ne verrà fatto nella parte rimanente del capitolo.

4.2 SIMULAZIONE DI O.C.P. INOMOGENEO

Gli unici risultati di simulazione di O.C.P. tridimensionale non omogeneo apparsi finora in letteratura sono contenuti nel già citato lavoro di Badiali et al. ⁽²¹⁾.

Nel loro lavoro considerano un sistema di N ioni puntiformi di carica Ze racchiusi in un volume sferico V di raggio R da una parete impenetrabile alla componente attiva. La geometria del background può assumere una delle tre configurazioni:

- a) il background ha densità uniforme ed occupa tutto il volume V .
- b) il background ha ancora densità uniforme ma occupa un volume $V_0 < V$.
- c) il background si estende all'infinito ed è della forma:

$$b(r) = b_0 (1 - A e^{\alpha(r-R_0)}) \quad r \leq R_0$$
$$b(r) = b_0 (1 - A) e^{-\beta(r-R_0)} \quad r > R_0$$

Il numero di particelle del sistema e la densità del background sono tali da garantire la neutralità del sistema.

Nel limite $R \rightarrow \infty$ la situazione a) corrisponde al sistema O.C.P. / parete piana e le situazioni b) e c) corrispondono en-

trambe al caso della superficie libera.

La simulazione dei tre sistemi sopra descritti è stata effettuata per valori del parametro di accoppiamento $\Gamma = \frac{(ze)^2}{k_B T a}$ pari a 1, 10, 30 e 70 e con numero N di particelle nel sistema variabile da 329 a 679.

Per $\Gamma = 1, 10, 30$ tale numero di particelle è sufficiente a fare sì che le particelle in prossimità del centro della sfera abbiano energie e funzioni di correlazione indistinguibili da quelle ottenute nella simulazione del fluido omogeneo. Questo, secondo Radiali et al., è sufficiente a far ritenere che il sistema finito considerato ha proprietà di superficie indistinguibili da quelle del corrispondente sistema nel limite $R \rightarrow \infty$.

Per il sistema O.C.P. / parete rigida i profili di densità mostrano per $\Gamma \gg 10$ importanti oscillazioni nella regione interfacciale. Il valore di contatto della densità si annulla per $\Gamma \cong 30$.

Allontanando la parete rigida dal bordo del background per simulare il sistema con superficie libera i profili di densità rimangono praticamente inalterati per $\Gamma \gg 10$. La forza di richiamo del background è sufficientemente forte da vincolare gli ioni al suo interno. Per Γ minori gli ioni attraversano invece la superficie del background.

Tali risultati di simulazione si sono rivelati di grande utilità nel nostro studio teorico dell'O.C.P. inhomogeneo. E' però opportuno rilevare alcuni limiti nella validità di tali risultati.

A $\Gamma = 70$ il numero di particelle usato ($N = 329$) è insufficiente a fornire al sistema una regione "omogenea": anche al centro della sfera la densità degli ioni è sensibilmente diversa da quella del background.

Per tutti i sistemi considerati non è sufficientemente chiarita la dipendenza dei profili di densità dalle dimensioni del sistema e dalla particolare geometria scelta: a tutti i Γ , tranne forse $\Gamma = 1$, la dimensione della regione "omogenea" è decisamente limitata essendo costituita da meno del 10% degli ioni totali. Ancora più importante può essere la dipendenza dei profili di densità dalla geometria del sistema, soprattutto in considerazione del lungo raggio del potenziale coulombiano. Questo particolare aspetto verrà esaminato in dettaglio nel paragrafo 4.4

ϕ 4.3 RELAZIONI ESATTE PER L'O.C.P. NON OMOGENEO

Dalle equazioni di equilibrio ricavate nel ϕ 3.2 è possibile ottenere alcune relazioni esatte tra le grandezze macroscopiche che caratterizzano il sistema indipendenti dai dettagli dei profili di densità.

Esaminiamo prima il caso della superficie libera.

Il primo problema che sorge nello studio di un sistema inhomogeneo che presenti una superficie libera è quello della coesistenza di due fasi a densità diversa. Tale problema è particolarmente importante nel caso dell'O.C.P. per il quale l'equazione di stato del sistema omogeneo manifesta patologie dovute al comportamento anomalo del background .

Per l'O.C.P. omogeneo la simulazione mostra infatti che la compressibilità e la pressione termodinamica diventano negative al crescere dell'intensità dell'interazione. Tale comportamento dell'equazione di stato è illustrato in figura (4.1).

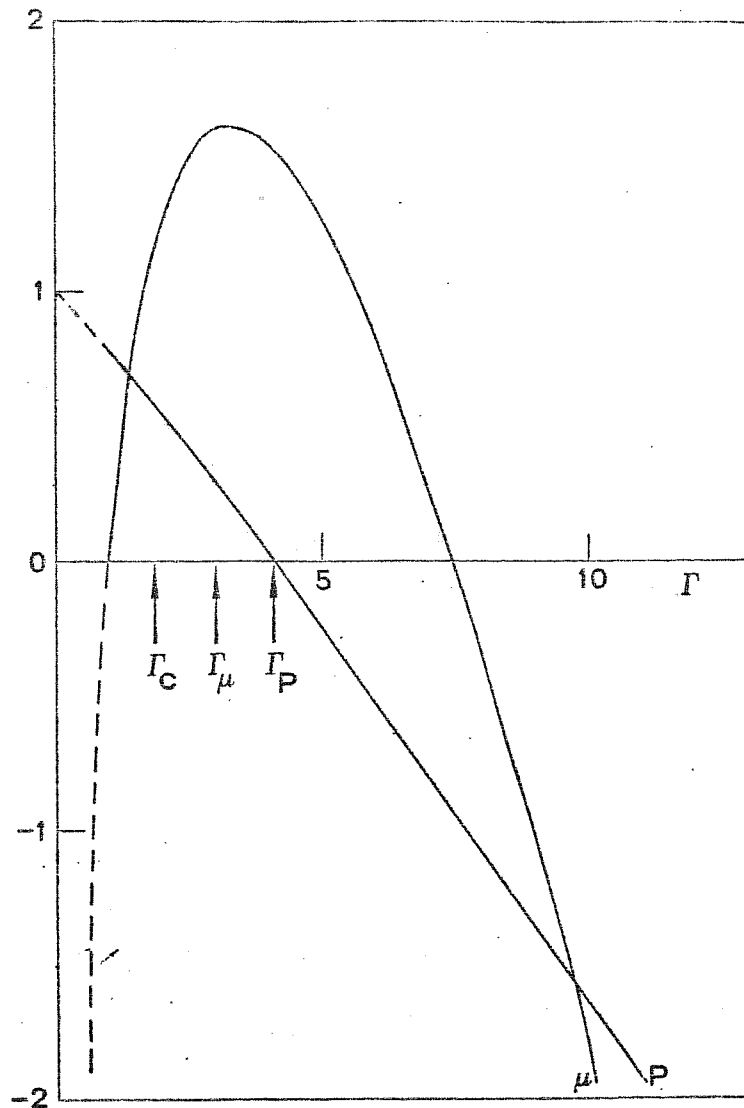


Figura 4.1 - Potenziale chimico μ (in unità $K_B T$) e pressione P (in unità $\rho K_B T$) per l'O.C.P. in funzione di Γ . Per $\Gamma \geq 1$ si sono usati i risultati di simulazione con una estrapolazione a Γ intermedi tale da congiungersi al comportamento di gas perfetto per $\Gamma \rightarrow 0$.

Si consideri per semplicità il sistema inomogeneo con superficie piana perpendicolare all'asse z caratterizzato dal profilo del background:

$$b(z) = \begin{cases} \rho_e & z < 0 \\ \rho_v & z > 0 \end{cases} \quad (1)$$

Gli indici l e v sono stati scelti avendo in mente il problema dell'equilibrio liquido - vapore.

E' evidente dalla figura (4.1) che la dipendenza di μ dalla densità è tale da ammettere la coesistenza di due fasi con differente densità allo stesso potenziale chimico. La possibilità di tale coesistenza sembra però esclusa dall'andamento della pressione in funzione di ρ .

Abbiamo dimostrato che la stabilità meccanica del sistema è garantita da termini elettrostatici assenti nei sistemi senza background inerte (22). La costanza del potenziale chimico lungo il profilo di densità è espressa dalla relazione (20) del § 3.2

$$\mu = \tilde{\mu}(z) + e\varphi(z) \quad (2)$$

dove μ è il potenziale chimico costante delle particelle, $\tilde{\mu}(z)$ è il potenziale chimico del sistema inomogeneo "neutralizzato":

$$\tilde{\mu}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \frac{\delta \tilde{\Psi}(z')}{\delta \rho(z')} \quad (3)$$

e $\varphi(z)$ è il potenziale elettrostatico :

$$\varphi(z) = -4\pi e \int_{-\infty}^z dz' z' \rho_Q(z') \quad (4)$$

$$\rho_Q(z) = \rho(z) - b(z)$$

Lo zero del potenziale è stato scelto in modo che:

$$\lim_{z \rightarrow -\infty} \varphi(z) = 0 \quad (5)$$

La relazione (2), scritta per due punti ben all'interno delle due fasi, fornisce la relazione:

$$\tilde{\mu}(p_e) = \tilde{\mu}(p_r) + e\varphi(\infty) = \tilde{\mu}(p_r) - 4\pi e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dz z f_Q(z) \quad (6)$$

che lega il momento di dipolo per unità di superficie del sistema alla differenza di potenziale chimico delle due fasi omogenee.

Esaminiamo ora il bilancio delle pressioni; moltiplicando la (2) per $(df_Q(z)/dz)$ ed integrando una volta da $-\infty$ a z ed una volta da z ad ∞ si ottiene:

$$\mu f_Q(z) = f_Q(z) e\varphi(z) + \frac{E(z)}{8\pi} + \int_{-\infty}^z dz'' \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \frac{\delta \tilde{\Psi}(z')}{\delta p(z'')} \frac{dp(z'')}{dz''} \quad z < 0 \quad (7)$$

$$\mu f_Q(z) = f_Q(z) e\varphi(z) + \frac{E(z)}{8\pi} + \int_{+\infty}^z dz'' \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \frac{\delta \tilde{\Psi}(z')}{\delta p(z'')} \frac{dp(z'')}{dz''} \quad z > 0$$

Per il sistema considerato vale l'identità:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz'' \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \frac{\delta \tilde{\Psi}(z')}{\delta p(z'')} \frac{dp(z'')}{dz''} = \tilde{\Psi}_r - \tilde{\Psi}_e \quad (8)$$

dove: $\tilde{\Psi}_r = p_r \mu(p_r) - P(p_r)$; $\tilde{\Psi}_e = p_e \mu(p_e) - P(p_e)$ sono le densità di energia libera dell'O.C.P. omogeneo a densità rispettivamente p_r e p_e . La richiesta che le due relazioni (7) siano consistenti tra loro e con l'ipotesi di continuità di $f(z)$ ed $E(z)$ per $z = 0$ fornisce la relazione cercata:

$$P(p_e) - P(p_r) = e(p_e - p_r)\varphi(0) + ep_r \varphi(\infty) \quad (9)$$

dove $\varphi(0)$ è determinato dal momento di dipolo totale della fase ad alta densità. Nel caso particolare di equilibrio:

$$\mu(p_e) = \mu(p_r) \quad (10)$$

$\psi(\infty)$ si annulla e la differenza tra le pressioni termodinamiche $P(p_e)$ e $P(p_w)$ è bilanciata all'equilibrio dal potenziale $\psi(0)$ alla discontinuità del background.

L'identica relazione (9) è stata riottenuta successivamente da Rosinberg, Badiali e Goodisman (23) seguendo una strada diversa. Nel loro lavoro considerano il funzionale Ω :

$$\Omega[p] = G[p] + \frac{e}{2} \int dx \phi(x) [p(x) - b(x)] - \mu \int dx p(x) \quad (11)$$

dove si sono separati i contributi coulombiani e non coulombiani all'energia libera. La condizione di equilibrio, data dall'annullarsi di $\delta\Omega/\delta p$ porta all'equazione:

$$\mu = \frac{\delta G[p]}{\delta p(x)} + e\phi(x) = \tilde{\mu}(x) + e\phi(x) \quad (2')$$

Si considera poi una variazione infinitesima $\delta b(x)$ del profilo del background che lasci invariato il numero totale di particelle. Tale variazione provocherà una variazione $\delta p(x)$ del profilo della componente attiva ed uno shift $\delta\mu$ del potenziale chimico. La variazione di Ω , al primo ordine, è data da:

$$\delta\Omega = \int \frac{\delta G}{\delta p} \delta p(x) dx + e \int dx \phi(x) [\delta p(x) - \delta b(x)] - N\delta\mu$$

$$N = \int dx p(x) \quad (12)$$

Usando il fatto che $\int dx \delta p(x) = 0$ e l'equazione di equilibrio (2') si ottiene:

$$\delta\Omega = -e \int dx \phi(x) \delta b(x) - N\delta\mu \quad (13)$$

All'equilibrio si ha:

$$\Omega = F_0 + \gamma A - \mu N \quad (14)$$

Per il sistema descritto da (1) con $p_w = 0$, operando una particolare trasformazione $b \rightarrow b + \delta b$ si ottiene facilmente:

$$\begin{aligned} V e [\varphi(0) - \varphi(-\infty)] - 2 e A \int_{-\infty}^0 [\varphi(z) - \varphi(-\infty)] dz = \\ = \frac{V P}{P_L} + 2 A \left(\frac{\partial K}{\partial P_L} \right)_{\pi} \end{aligned} \quad (16)$$

V è il volume del sistema.

Ognuno dei due membri è composto da un termine di superficie e da un termine di volume che devono quindi essere separatamente uguali. Si ottiene così:

$$P = P(p_L) = P_L e [\varphi(0) - \varphi(-\infty)] = 2 \pi e^2 P_L \int_{-\infty}^0 z [\varphi(z) - p_L] dz \quad (9')$$

che è la (9) per $p_w = 0$, e la nuova relazione:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial P_L} \right)_{\pi} = - e \int_{-\infty}^0 [\varphi(z) - \varphi(-\infty)] dz \quad (17)$$

Usando l'equazione di Poisson la (17) può essere riscritta:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial P_L} \right)_{\pi} = 2 \pi e^2 \int_{-\infty}^0 z^2 [p(z) - P_L] dz \quad (18)$$

che fornisce una relazione utile per calcolare la tensione superficiale direttamente dal profilo di densità.

Le relazioni (9) e (18) sono valide nella forma scritta sopra solo per background a gradino. Si possono però ottenere risultati simili per profili più generali del background.

ϕ4.4 O.C.P. / PARETE DURA : CALCOLO DEI PROFILI DI DENSITA'

A causa della discontinuità della densità a contatto con la parete dura ci si aspetta che l'espansione in gradienti nella forma esposta nel ϕ3.2 non sia applicabile al calcolo dei profili di densità e delle altre proprietà interfacciali per il sistema O.C.P. / parete dura.

In questo paragrafo si discuterà il calcolo dei profili di densità secondo tre diversi metodi: il M.H.N.C. (28), l'espansione funzionale modificata di Alastuey e Levesque (29,30), e l'M.S.A. (21,31,32).

L'accento è posto soprattutto sull'estensione della M.H.N.C. ai sistemi inhomogenei che costituisce uno dei principali risultati originali della tesi. Tale estensione, perseguita nello stesso spirito dei lavori di Ashcroft, Foiles e Nieminen (33), è attuata secondo uno schema completamente nuovo.

ϕ4.4.1 CALCOLO DEI PROFILI DI DENSITA' IN M.H.N.C.

Le equazioni base dell'approssimazione H.N.C. per l'interfaccia fluido ionico / parete piana rigida discusse nel ϕ 3.3 sono facilmente specializzate al caso dell'O.C.P.

In particolare, per il sistema schematizzato in figura 4.2

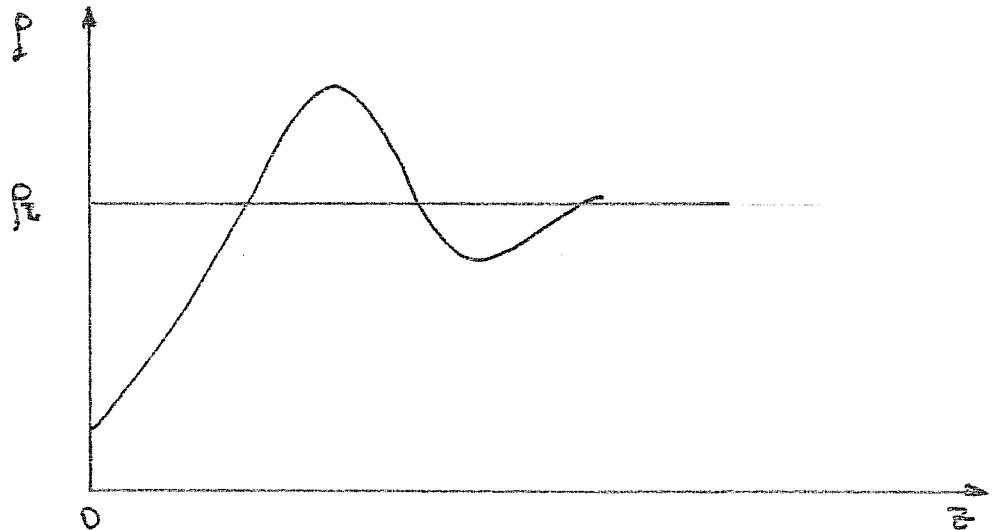


Figura 4.2

L'equazione (13) del ϕ 3.3 diventa:

$$\ln \frac{\rho(z)}{\rho_0} = -\beta e \varphi(z) + 2\pi \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy h(y)}{|x-y|} \int_0^{\infty} ds s [c^{bulk}(s) + \frac{\beta e^2}{s}] \quad (1)$$

da risolvere in modo autoconsistente con l'equazione di Poisson:

$$\frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} = -4\pi e \rho_0 h(z) \quad (2)$$

$$h(z) = \frac{\rho(z)}{\rho_0} - 1$$

e con le condizioni al contorno:

$$\frac{d\varphi(z)}{dz} \Big|_{z=0} = -4\pi\sigma \quad \text{e} \quad \lim_{z \rightarrow \infty} \varphi(z) = 0$$

$c^{bulk}(s)$ è la funzione di correlazione diretta dell'O.C.P. omogeneo a densità ρ_0 . Può essere ottenuta dai risultati di simulazio-

ne o calcolata per mezzo di qualche teoria integrale affidabile (H.N.C., M.S.A., G.M.S.A.). Nei calcoli riportati in questa sezione $c(r)$ è calcolata secondo lo schema della M.H.N.C. di Rosenfeld ed Ashcroft ⁽²⁴⁾. La funzione di correlazione così calcolata riproduce la $c(r)$ ottenuta da simulazione ⁽²⁵⁾ entro l'incertezza dovuta alle fluttuazioni statistiche e alla procedura di inversione della Ornstein - Zernike che da $g(r)$ porta a $c(r)$.

La relazione di contatto analoga alla (17) del § 3.3 è ora:

$$\frac{\rho(0)}{\rho} = \frac{1}{2} \left[1 + \beta \frac{\chi^{-1}}{\rho} \right] - \beta \epsilon \psi(0) + \frac{\epsilon^2(0)}{8\pi} \quad (3)$$

mentre la relazione esatta è la relazione (9) del § 2.4 dimostrata da Totsuji.

Le equazioni H.N.C. per l'interfaccia O.C.P. / parete piana sono risolte da Badiali et al. ⁽²¹⁾ usando la $c(r)$ dell'O.C.P. fornita dalla simulazione. I risultati (cfr. figura 4.4) riproducono qualitativamente la struttura oscillante dei profili di densità simulati ma ne sottostimano considerevolmente l'ampiezza. Anche la caduta di potenziale alla parete $\psi(0)$ e, per i Γ bassi, la densità di contatto $\rho(0)$ sono considerevolmente diversi da quelli della simulazione.

M.H.N.C. per la parete piana Per ovviare a queste deficienze abbiamo proposto un opportuno adattamento al caso del sistema inhomogeneo della M.H.N.C. sviluppata da Lado ⁽²⁶⁾ e da Rosenfeld ed Ashcroft ⁽²⁴⁾ per i fluidi omogenei. ⁽²⁸⁾

In questo approccio introduciamo funzioni di bridge approssimate nella chiusura H.N.C. che lega la $\rho(z)$ alla funzione di correlazione diretta parete - ioni. L'equazione (1) è sostituita dalla relazione:

$$\ln \frac{p(z)}{p_0} = -\beta e\varphi(z) + 2\pi\rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dy h(y) \int_{|x-y|}^{\infty} ds ds' [c^{bulk}(s) + \frac{\beta e^2}{s}] - b_{wi}(z) \quad (4)$$

La funzione di bridge $b_{wi}(z)$ per il sistema in esame non è nota. La approssimiamo con le funzioni di bridge $b^{PY}(z)$ calcolate in approssimazione Percus - Yevick per un fluido di sfere dure neutre confinate da una parete rigida.

Nei fluidi omogenei tale procedura è giustificata sulla base dell'universalità delle funzioni di bridge verificata da Rosenfeld ed Ashcroft analizzando i risultati di simulazione relativi a numerosi liquidi semplici monocomponenti. Nel nostro caso una accurata verifica di una relazione di universalità che avvalorerebbe l'approssimazione usata è stata finora impedita dalla scarsità di risultati di simulazione disponibili. Da un esame preliminare dei dati reperibili in letteratura non è però emersa alcuna indicazione contraria. Giudicheremo a posteriori la validità dell'approssimazione sulla base dei risultati ottenuti.

L'approssimazione Percus - Yevick per un fluido di sfere dure di diametro σ e densità ρ in contatto con una parete dura impenetrabile posta a $z = 0$ fornisce l'espressione esplicita per le funzioni di bridge:

$$b^{PY}(z) = \begin{cases} -c^{PY}(z) - 1 - \ln [-c^{PY}(z)] & -\frac{\sigma}{2} < z < \frac{\sigma}{2} \\ h^{PY}(z) - \ln [1 + h^{PY}(z)] & z > \frac{\sigma}{2} \end{cases} \quad (5)$$

$c^{PY}(z)$ ed $h^{PY}(z)$ sono le funzioni di correlazione parete / sfera dura; sono calcolate esplicitamente da Lebowitz (27).

Oltre che di z b^{PY} è funzione del parametro di impacchettamento $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3$ del fluido di sfere dure.

L'andamento di $b^{PY}(z)$ per alcuni valori di η è illustrato in fi-

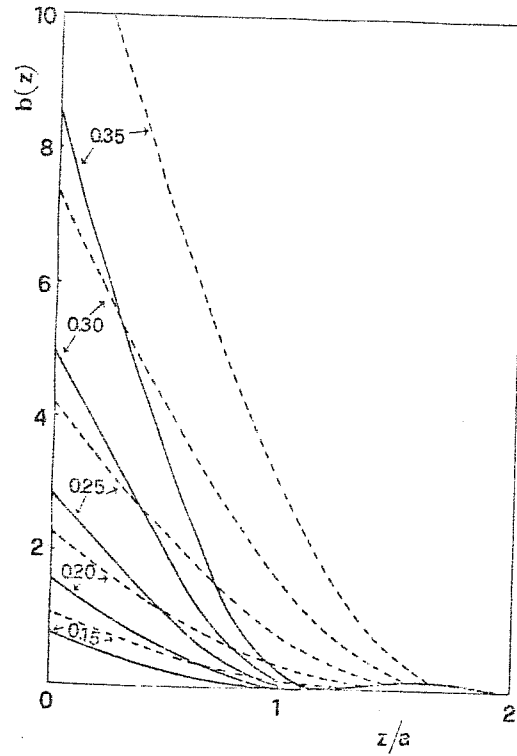


Figura 4.3 - Funzioni di bridge $b(z)$ per l'interfaccia (tratto continuo) e per il sistema omogeneo (tratteggiato) per i valori indicati del parametro γ .

gura 4.3. La correzione introdotta da b^{PY} nella (4) è equivalente ad un potenziale repulsivo tra la parete ed il fluido ed è fortemente localizzato in prossimità della parete. Nel nostro schema M.H.N.C. il valore di η è fissato dalla richiesta che la soluzione dell'equazione (4) soddisfi il teorema di contatto:

$$k_B T \rho(0) = P(\text{bulk}) - p_c e^{\varphi(0)} + \frac{E^2(0)}{8\pi} \quad (6)$$

Il metodo di soluzione è quindi il seguente: per un dato valore del parametro di accoppiamento Γ dell'O.C.P. lontano dalla parete si sceglie un valore iniziale di η . Si calcola $b^{PY}(z; \eta)$ e si risolve il sistema costituito dalla (4) e dall'equazione di Poisson iterativamente. Se la soluzione soddisfa la (6) il procedimento ha termine, altrimenti si sceglie un nuovo valore di η e si ripete tutta la procedura. Per i profili da noi calcolati sono stati sufficienti $3 \frac{1}{2}$ tentativi per individuare il valore finale di η . Il metodo di soluzione iterativa della (4) unita all'equazione di Poisson è descritto nell'appendice 4.1.

I risultati per il profilo di densità a $\Gamma = 30$ sono illustrati in figura 4.4 e sono indicativi dei risultati ottenuti a tutti i Γ calcolati. L'inclusione delle funzioni di bridge modifica il profilo calcolato migliorandone l'accordo con le curve ottenute da simulazione. Il valore di contatto $\rho(0)$ della densità è in buon accordo con quello della simulazione; l'ampiezza delle oscillazioni è ancora sottostimata e la fase non è esatta. Discuteremo l'origine di queste discrepanze nella parte finale di questo paragrafo nella quale esamineremo l'effetto di aver racchiuso il plasma della simulazione in una scatola sferica.

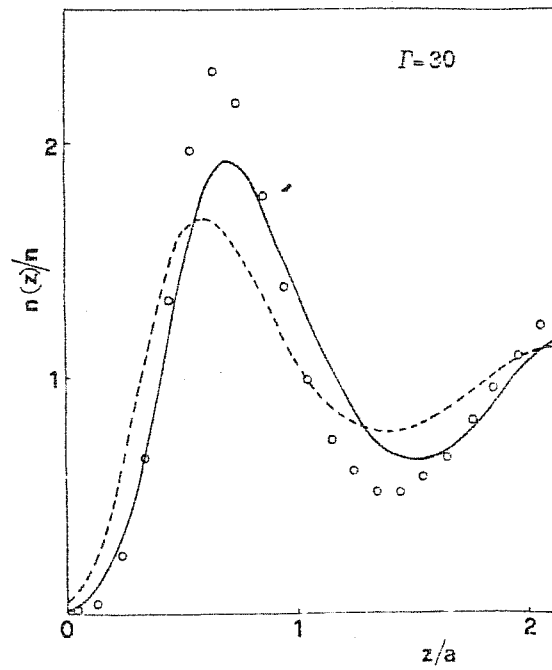


Figura 4.4 - Profili di densità interfacciale $a = 30$ in M.H.N.C. (tratto continuo) e in H.N.C. (tratteggiato) per una parete piana. I cerchi sono i dati di simulazione di Badiali et al.

Rilevanza pratica del teorema di contatto - E' opportuno a questo punto discutere brevemente la scelta del teorema di Totsuji come relazione base di autoconsistenza da soddisfare nello schema M. H.N.C. La capacità della relazione di Totsuji di vincol^are in modo significativo l'andamento del profilo di densità è efficacemente illustrata dai risultati di una semplice approssimazione (cfr. tabella 4.1). Si assume che il profilo di densità abbia la forma (cfr. §4.5):

$$\rho(z) = \rho_0 + a_1 \exp(-\lambda_1 z) + a_2 \exp(-\lambda_2 z) \quad (7)$$

per $\Gamma \leq 1.8$ e:

$$\rho(z) = \rho_0 + A \exp(-\lambda_1 z) \cos(\lambda_2 z + \theta) \quad (8)$$

per $\Gamma \geq 1.8$

Le grandezze λ_1 e λ_2 sono determinate dalle proprietà dell'O.C.P. omogeneo e le grandezze a_1 ed a_2 (o A e θ) sono determinate imponendo la condizione di neutralità e la relazione di Totsuji tra $\rho(0)$ e $\psi(0)$. Si ottiene facilmente:

$$\frac{\rho(0)}{\rho_0} = 1 + \frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2}{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + K_D^2} \cdot \frac{U}{3 K_D \Gamma^2} \quad (9)$$

e:

$$\Delta\psi = \Delta\pi e \frac{\rho(0) - \rho_0}{\lambda_1^2 + \lambda_2^2}$$

valide per $\Gamma > 1.8$; U è l'energia potenziale per particella nella fase omogenea a densità ρ_0 e K_D è l'inverso della lunghezza di schermo di Debye. Gli eccellenti risultati per $\rho(0)$ e $\psi(0)$ ottenuti in questo schema sottolineano l'importanza pratica del teorema di contatto, soprattutto nel regime di forti accoppiamenti per i quali l'andamento del potenziale elettrostatico mostra una

brusca caduta in prossimità della parete seguita da una regione estesa di oscillazioni; così che la caduta di potenziale totale dipende in modo predominante dalle condizioni nelle immediate vicinanze della parete.

Come ultima osservazione è opportuno ~~notare che~~ il semplice approccio sopra descritto può essere facilmente esteso al caso della parete carica, fornendo così una stima della capacità interfacciale del sistema in funzione dell'accoppiamento Γ e della densità di carica superficiale. Al punto di carica zero la capacità cresce in modo monotono al crescere di Γ mostrando un andamento diverso da quello dell'interfaccia metallo / sale fuso esaminato nel capitolo 5. Sfortunatamente non sono disponibili risultati di simulazione per la capacità interfacciale di questo sistema.

Plasma racchiuso in una cavità sferica - Si è visto come l'introduzione dei bridge Percus - Yevick nello schema M.H.N.C. porti ad un miglior accordo con i risultati della simulazione.

La parte rimanente della discrepanza è attribuibile almeno in parte all'effetto di finitezza del sistema simulato. Come si ricorderà dal ϕ 4.2, la simulazione è stata eseguita considerando un plasma confinato in una regione sferica di raggio R ragionevolmente grande ($R = 6.9 \div 8.8$) ma finito. Per rendere più decisivo il confronto tra teoria e simulazione si è applicato lo schema M.H.N.C. ad un plasma globalmente neutro e racchiuso in una cavità sferica di raggio R . Per tale sistema si parte nuovamente dall'equazione per il profilo di densità $\rho(r)$ nella forma:

$$\ln \frac{\rho(r)}{\rho_0} = \int dr' c^{\text{bulk}}(r-r') [\rho(r') - \rho_0] - b_{wi}(r) \quad (10)$$

per $R > r \gg 0$ con $\rho(r) = 0$ per $r > R$.

Dopo la separazione della coda coulombiana della $c(r)$ si può scrivere l'analogo dell'equazione (4):

$$\ln \frac{\rho(r)}{\rho_0} = -\beta e \varphi(r) + \psi(r) - b_{wi}(r) \quad (4')$$

dove:

$$\psi(r) = \frac{2\pi\rho_0}{r} \int_0^\infty s ds \left[\frac{\rho(s)}{\rho_0} - 1 \right] \int_{|r-s|}^{r+s} du \left[u c^{\text{bulk}}(u) + \beta e^2 \right] \quad (11)$$

e $\varphi(r)$ è legato alla distribuzione della densità di carica dall'equazione di Poisson in coordinate sferiche:

$$\frac{d^2 \varphi(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi(r)}{dr} = -4\pi e [\rho(r) - \rho_0] \quad (12)$$

La modifica indotta dall'effetto di curvatura del sistema in $b_{wi}(r)$ e nel teorema di contatto non è nota.

Per un primo calcolo abbiamo usato nuovamente le funzioni di bridge per il caso dell'interfaccia piana.

Il metodo di soluzione iterativa descritto nell'appendice 4.1 è facilmente adattato al caso della parete curva. Il raggio R è uguale a quello usato nella simulazione. I risultati sono mostrati nelle figure (4.5), (4.6), (4.7) per valori di Γ nel regime dei profili oscillanti.

Vi è una variazione apprezzabile dei profili di densità rispetto a quelli ottenuti per l'interfaccia piana ed un ulteriore avvicinamento della curva teorica ai profili di densità simulati. Le variazioni sono dovute soprattutto al fatto che si sta risolvendo l'equazione di Poisson in geometria sferica anziché in geometria piana.

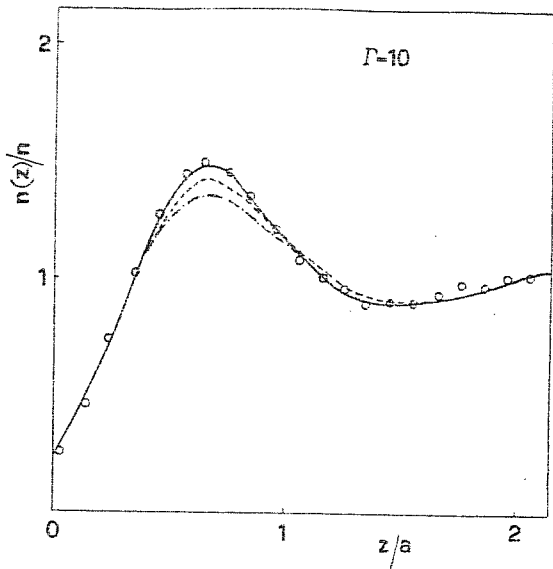


Figura 4.5

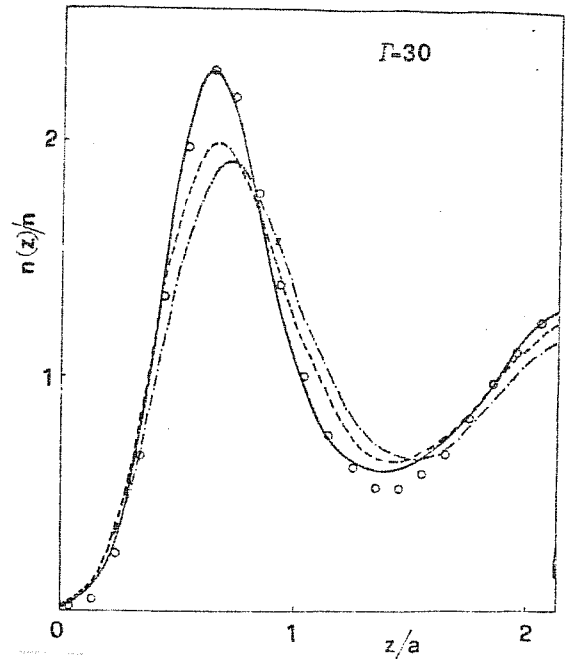


Figura 4.6

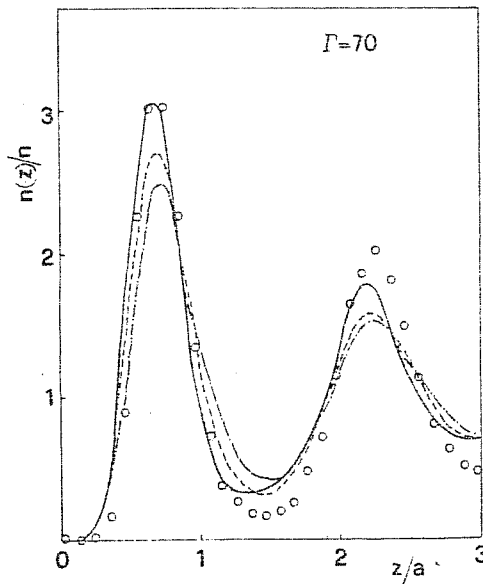


Figura 4.7

Profili di densità interfacciale a tre diversi valori di Γ in M.H.N.C. per l'interfaccia piana (tratto-punto) e per l'interfaccia curva prima (tratteggiato) e dopo (curva continua) il riscaldamento delle funzioni di bridge. I cerchi sono i dati di simulazione di Badiali et al.

Table A.1 Contact density $n(0)/n$ and potential drop $\Delta\phi$ at various coupling strengths

Γ	$n(0)/n$				$\beta e\Delta\phi$							
	$M_C^{(a)}$	HNC/NC (a)	MSA/MSA (a)	MHNC/MHNC (a) flat curved wall wall	MC (a)	HNC/NC (a)	MSA/MSA (a)	MHNC/MHNC (a) flat curved wall wall	Asymptotic formula			
1	0.85	0.909	0.95	0.86	0.87	0.86	0.04	0.043	0.011	0.06	0.07	0.047
10	0.20	0.344	0.025	0.23	0.24	0.24	1.86	1.154	1.402	1.90	1.93	1.91
30	0.01	0.037	-1.603	0.01	0.01	0.00	7.48	4.74	7.76	7.49	7.49	7.48
70	-	-	-4.064	0.00	0.00	0.01	19.28 ^(b)	12.59 ^(b)	25.59	19.28	19.28	19.29

(a) From Badiali et al., Ref. 2.

(b) Values determined by assuming $n(0) = 0$.

Le densità di contatte sono ancora in buon accordo con i valori simulati e la fase delle oscillazioni è ora indistinguibile da quella vera.

La parte rimanente del disaccordo tra teoria e simulazione è probabilmente attribuibile in buona parte all'uso dei bridge del sistema con parete piana al caso dell'interfaccia curva. Avendo presente il confronto tra le funzioni di bridge per il fluido omogeneo di sfere dure e quelle per l'interfaccia parete piana / sfere dure abbiamo tentato un riscaldamento dei bridge usa ti per accentuarne la localizzazione a contatto con la parete pia na. Tale riscaldamento permette un fit pressochè perfetto delle curve di simulazione (figure 4.5 e 4.6)

4.4.2 ESPANSIONE FUNZIONALE DI ALASTUEY E LEVESQUE

Per sopperire all'inadeguatezza dell'espansione in gradienti nel descrivere situazioni nelle quali la densità mostra variazioni rapide e addirittura discontinuità, Alastuey e Levesque (29) hanno sviluppato una nuova espansione funzionale dell'energia libera. Dai primi termini di tale espansione ottengono una equazione approssimata per il profilo di densità adatta anche per sistemi con densità discontinua purchè non troppo lontani dall'omogeneità.

Nel loro lavoro considerano un O.C.P. non omogeneo descritto dalla densità del background $b(\underline{r})$ e dalla densità $\rho(\underline{r})$ della componente attiva. L'energia libera del sistema è espressa come espansione funzionale negli effetti non locali legati alla non omogeneità del sistema. L'espansione è effettuata prendendo come riferimento un sistema omogeneo con densità opportuna ρ_0

Si considera l'energia libera $G[\rho(\underline{r})]$. G è un funzionale univoco della densità $\rho(\underline{r})$ e viene suddiviso in un contributo di correlazione $F[\rho(\underline{r})]$ e in un contributo coulombiano:

$$G[\rho(\underline{r})] = F[\rho(\underline{r})] - \frac{e^2}{2} \int d\underline{r} d\underline{r}' \frac{[b(\underline{r}) - \rho(\underline{r})][b(\underline{r}') - \rho(\underline{r}')]}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \quad (1)$$

Introdotta la funzione "disomogeneità" $n(\underline{r}, \underline{r}')$ definita da:

$$n(\underline{r}, \underline{r}') = \rho(\underline{r}) - \rho(\underline{r}') \quad (2)$$

si espande G attorno al valore assunto nel caso del fluido omogeneo di riferimento:

$$G[\rho(\underline{r})] = G[\rho_0] - \int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 n(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \rho(\underline{r}_1) \int_0^1 du u c_{1e} [u \rho(\underline{r}_1); |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|] + \\ - \sum_{l=2}^{\infty} \frac{1}{l!} \int d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_{l+1} n(\underline{r}_1; \underline{r}_2) \dots n(\underline{r}_l; \underline{r}_{l+1}) \rho(\underline{r}_1) \times \\ \times \int_0^1 du u^l c^{(l+1)} [u \rho(\underline{r}_1); \underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{l+1}] \quad (3)$$

$c_{sr}[u\rho(k); |k|]$ è la parte a corto raggio $(c + \beta e^2/r)$ della funzione di correlazione diretta del sistema omogeneo a densità $u\rho(k)$; $K^e(u\rho(k); \underline{r}, \dots, \underline{r})$ è la funzione di correlazione ad l punti sempre del sistema omogeneo a densità $u\rho(\underline{r})$.

La condizione di equilibrio è data dall'equazione di Eulero Lagrange:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(k)} - \beta \mu = 0 \quad (4)$$

Assumendo una lenta variazione spaziale del profilo di densità si tronca l'espansione funzionale al termine contenente una sola funzione di disomogeneità $n(\underline{r}; \underline{r}')$. L'equazione (4) si scrive allora:

$$\begin{aligned} & \beta \left\{ \mu_0[\rho(k)] - \mu \right\} + \beta e^2 \int dk' \frac{[\rho(k') - b(k')]}{|k-k'|} + \\ & - \int dk' [\rho(k') - \rho(k)] c_{sr}[\rho(k); |k'-k|] + \\ & - \int dk' \rho(k') \int_0^1 u du \left\{ c_{sr}[u\rho(k'); |k'-k|] + \right. \\ & \left. - c_{sr}[u\rho(k); |k'-k|] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Il primo termine è dovuto al contributo locale all'energia libera del sistema; il secondo è il potenziale elettrostatico macroscopico dovuto alla densità di carica $e[\rho(\underline{r}) - b(\underline{r})]$. I due ultimi termini rappresentano il contributo dominante degli effetti non locali, almeno per sistemi non troppe lontani dall'omogeneità.

L'equazione (4) è applicata da Alastuey e Weiss (30) al calcolo dei profili di densità dell'O.C.P. in contatto con una parete dura piana. Il background ha densità costante ρ_0 per $z > 0$ e nulla per $z < 0$. Per tale geometria la (5) è riscrivibile come:

$$\begin{aligned} & \beta \mu_0(\rho(z)) - \beta \mu_0(\rho_a) + e \varphi(z) = \\ & = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dz' [\rho(z') - \rho(z)] \Psi[\rho(z'); |z-z'|] + \\ & + 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dz' [\rho(z') - \rho_a] \int_0^1 du u \left\{ \Psi[\rho_a + u(\rho(z') - \rho_a); |z-z'|] + \right. \\ & \quad \left. - \Psi[\rho_a + u(\rho(z) - \rho_a); |z-z'|] \right\} \end{aligned}$$

dove:

$$\Psi[\rho; |z|] = \int_{|z|}^{\infty} ds s c_{sr}(\rho; s)$$

e $\varphi(z)$ è il potenziale elettrostatico.

Il potenziale chimico μ_0 dell'O.C.P. omogeneo è ricavabile dalla simulazione. La funzione di correlazione diretta è calcolata in Mean Spherical Approximation. La densità del sistema di riferimento è scelta in modo tale che la soluzione soddisfi la relazione di Totsuji. Con tale scelta ρ_a risulta essere pari a $0.5 \div 0.6 \rho_c$. I profili di densità sono calcolati per $\Gamma = 10$ e 30; in prossimità della parete la densità oscilla con ampiezza paragonabile a quella della simulazione. Vi sono però notevoli difetti: sebbene l'altezza del primo picco della densità sia ripredotta con buona precisione, la sua larghezza è decisamente sottostimata. Al di là del primo picco la densità è circa costante con lievi oscillazioni, in evidente disaccordo con la simulazione. Tali difetti, già presenti a $\Gamma = 10$ sono esaltati a $\Gamma = 30$ e rendono privo di significato il calcolo a $\Gamma = 70$. Il risultato è interpretato da Alastuey e Weiss come una chiara indicazione che, per alti valori dell'accoppiamento non è lecito trascurare i termini di ordine superiore per la disomogeneità nell'espansione (3).

ϕ 4.4.3 SOLUZIONI M.S.A. PER I PROFILI DI DENSITA' DEL
SISTEMA SFERE DURE CARICHE / PARETE DURA.

La capacità dell'M.S.A. di fornire risultati significativi per l'interfaccia parete dura / fluidi neutri, per la struttura di fluidi omogenei carichi e i vantaggi di una soluzione analitica hanno suggerito a Badiali e Rosinberg (31,32) l'opportunità di risolvere equazioni del tipo M.S.A. per l'interfaccia sfere dure cariche / parete piana.

Consideriamo un sistema fluido monocomponente composto da ioni carichi con densità $\rho(z)$ immersi in un background neutralizzante inhomogeneo di densità $b(z)$, dove z è la coordinata perpendicolare alla superficie.

Il potenziale di interazione tra gli ioni è:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ \frac{e^2}{r} & r > \sigma \end{cases} \quad (1)$$

Una parete piana impenetrabile è posta a $z = -\sigma/2$ così che $\rho(z)$ sia zero per $z < 0$. Il background può invece penetrare la parete.

L'equazione di Ornstein-Zernike per l'interfaccia è data da:

$$h(z) = c(z) + \rho_L \int dz' c^{\text{bulk}}(|z-z'|) h(z') \quad (2)$$

dove ρ_L è la densità del fluido lontano dall'interfaccia, $c(z)$ è la funzione di correlazione diretta ione - parete, $h(z) = \rho(z)/\rho_L - 1$ e $c^{\text{bulk}}(r)$ è la funzione di correlazione diretta ione - ione del fluido omogeneo a densità ρ_L . Le relazioni di chiusura di tipo M.S.A. sono allora:

$$\begin{cases} c^{\circ}(z) = c(z) + \beta e \hat{\psi}(z) = 0 & z > 0 \\ h(z) = -1 & z < 0 \end{cases} \quad (3)$$

dove $\hat{\psi}(z)$ è il potenziale elettrostatico dovuto al solo background

Dopo alcune semplici manipolazioni l'equazione (2) diviene:

$$h(z) = -\beta e \varphi(z) + c^{\circ}(z) + 2\pi \rho_{\pm} \int_{-\infty}^{+\infty} dt t \left[c^{\text{bulk}}(t) + \frac{\beta e^2}{t} \right] \int_{-t}^{z+t} du h(u) \quad (4)$$

dove $\varphi(z)$ è ora il potenziale elettrostatico dovuto a tutte le cariche del sistema. L'approssimazione:

$$\frac{\beta e^2}{r} + c^{\text{bulk}}(r) = 0 \quad \forall r \quad (5)$$

porta all'equazione di Poisson - Boltzmann linearizzata per l'interfaccia; una approssimazione migliore è:

$$c^{\text{bulk}}(r) + \frac{\beta e^2}{r} = 0 \quad r > \sigma \quad (6)$$

La soluzione è ora ottenibile sfruttando l'usuale tecnica della fattorizzazione di Baxter. Le espressioni analitiche per $c^{\circ}(r)$, per la trasformata di Laplace di $h(z)$ e per la caduta di potenziale $\varphi(0) - \varphi(\infty)$ sono riportate nel riferimento (31) per il sistema avente background:

$$b(z) = \rho_{\pm} \Theta(z - a) \quad (7)$$

dove $\Theta(z)$ è la usuale funzione a gradino.

In particolare la densità di contatto è espressa da:

$$\frac{\rho(0)}{\rho_{\pm}} = \frac{1+2\eta}{2(1-\eta)^2} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{2K\sigma(1-\eta)^2}{(1+2\eta)} \right]^{1/2} \right\} - K \left(a + \frac{\sigma}{2} \right) \quad (8)$$

dove $\eta = \frac{K\rho_{\pm}\sigma^3}{\epsilon}$ e K è l'inverso della lunghezza di schermo di Debye. $\varphi(0)$ è dato da una espressione un pò più complicata.

I profili di densità sono ottenibili numericamente oppure anali-

ticamente con espressioni diverse valide in intervalli di ampiezza σ . In prossimità della parete presentano un andamento fortemente oscillante.

Il contatto con l'O.C.P. nel quale gli ioni sono puntiformi è stabilito scegliendo σ in modo tale che la funzione di correlazione ione - ione $g(r)$ del fluido omogeneo a densità ρ_u sia continua ad $r = \sigma$ (cfr. Gillan ⁽³⁴⁾). I profili di densità così ottenuti per l'interfaccia non sono qualitativamente peggiori dei risultati H.N.C. / H.N.C. tranne che in prossimità della parete dove, per accoppiamenti sufficientemente elevati la densità diviene negativa. I valori di contatto $\rho(0)/\rho_u$ e di $\psi(0)$ per l'M.S.A. / M.S.A. sono riassunti nella tabella 4.1. $\rho(0)/\rho_u$ e $\psi(0)$ non soddisfano l'equazione di Totsuji ma in questa approssimazione sono legati tra loro dalla relazione:

$$\left(\frac{\rho(0)}{\rho_u}\right)^2 - 2\beta e \psi(0) = \frac{\beta}{\rho_u \chi_T} \quad (9)$$

dove χ_T è la compressibilità isoterma dell'O.C.P. omogeneo.

E' interessante notare a questo punto il legame tra le approssimazioni H.N.C. ed M.S.A. per l'interfaccia.

La densità $\rho(z)$ del sistema inomogeneo soddisfa l'equazione esatta: (35)

$$k_B T \frac{d}{dz} \ln \rho(z) = -\frac{d}{dz} V_{ext}(z) + k_B T \int dx' c(x, x') \nabla \rho(x') \quad (10)$$

dove $c(x, x')$ è la funzione di correlazione diretta del sistema inomogeneo e $V_{ext}(z)$ è il campo esterno.

Separata la coda coulombiana ponendo:

$$c(x, x') = c^0(x, x') - \frac{\beta e^2}{|x-x'|} \quad (11)$$

si ottiene:

$$\frac{d}{dz} \ln[1 + h(z)] = -\beta e \frac{d\varphi(z)}{dz} + \beta \int_{\mathbb{R}^3} dk' c^{\circ}(k, k') \frac{dh(z')}{dz'} \quad (12)$$

$\varphi(z)$ è il potenziale coulombiano.

La chiusura H.N.C. corrisponde allora ad approssimare:

$$c^{\circ}(k, k') \cong c^{\circ}(|k - k'|) \quad (13)$$

mentre la chiusura M.S.A. introduce l'ulteriore linearizzazione:

$$\ln(1 + h(z)) \cong h(z) \quad (14)$$

ϕ 4.5 CALCOLO DEI PROFILI DI DENSITA' - SUPERFICIE LIBERA

Sebbene il problema della superficie libera presenti interesse certamente non minore del caso dell'interfaccia O.C.P. / parete dura i risultati teorici per le proprietà superficiali di quest'ultimo sistema sono ancora scarsi e soprattutto limitati a valori moderati del parametro di accoppiamento Γ ($\Gamma \leq 10$).

Con l'unica eccezione delle soluzioni M.S.A. di Badiali e Rosinberg (32) discussi alla fine di questo paragrafo, tutti i calcoli finora eseguiti si basano sull'espansione dell'energia libera in gradienti della densità esposta nel ϕ 3.2

In quanto segue considereremo sempre un sistema con superficie libera piana perpendicolare all'asse z e background dato da:

$$b(z) = \begin{cases} \rho_L & z < 0 \\ \rho_R & z > 0 \end{cases} \quad (1)$$

Nell'approssimazione di espansione in gradienti troncata ai primi termini la densità di energia libera del sistema è espressa da:

$$f_e \psi(z) = \frac{1}{2} e [\rho(z) - b(z)] \varphi(z) + \tilde{\mathcal{F}}(\rho(z)) + \frac{1}{2} A(\rho(z)) (\rho'(z))^2 \quad (2)$$

dove $\varphi(z)$ è il potenziale elettrostatico, $\tilde{\mathcal{F}}(\rho(z))$ è la densità di energia libera di un O.C.P. omogeneo a densità $\rho(z)$ e la grandezza $A(\rho(z))$ è data da:

$$A(\rho(z)) = \frac{k_B T}{6} \int dk^3 r^2 \left[c_{bulk}(k; \rho(z)) + \frac{\beta e^2}{r} \right] \quad (3)$$

$c_{bulk}(r; \rho(z))$ è la funzione di correlazione diretta ione - ione sempre per l'O.C.P. omogeneo a densità $\rho(z)$. L'equazione di Eulero - Lagrange (4 ϕ 4.4.2) specializzata al caso dell'O.C.P. fornisce:

$$\bar{\mu} = \tilde{\mu}(\rho(z)) + e\varphi(z) - \frac{1}{2} \frac{\partial A(\rho(z))}{\partial \rho} \rho'^2 - A(\rho(z)) \rho''(z) \quad (4)$$

$\tilde{\mu}(\rho(z))$ è il potenziale chimico locale; scegliendo lo zero del potenziale elettrostatico in modo che :

$$\lim_{z \rightarrow -\infty} \varphi(z) = 0$$

si ha che:

$$\bar{\mu} = \tilde{\mu}(\rho_L)$$

(5)

L'equazione (33) § 3.2) della pressione diviene:

$$P \equiv P(\rho_L) = P_H(z) + \tilde{P}(\rho(z)) + \frac{1}{2} A \rho'^2 - A \rho \rho'' - \frac{1}{2} \frac{\partial A}{\partial \rho} \rho \rho'^2 \quad (6)$$

dove:

$$P_H(z) = \begin{cases} -\frac{E^2(z)}{8\pi} + \rho_L \varphi(z) & z \leq 0 \\ -\frac{E^2(z)}{8\pi} + (\rho_L - \rho_V) e\varphi(0) + \rho_V \varphi(z) & z > 0 \end{cases} \quad (7)$$

e:

$$\tilde{P}(\rho(z)) = \rho(z) \tilde{\mu}(\rho(z)) - \tilde{\Psi}(\rho(z)) \quad (8)$$

La tensione superficiale σ in approssimazione in gradienti è data da:

$$\sigma = -2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{E^2(z)}{8\pi} dz + \int_{-\infty}^{+\infty} A \rho'(z)^2 dz \quad (9)$$

In questo paragrafo si esaminerà l'andamento dei profili di densità lontano dall'interfaccia, si discuteranno i risultati della più semplice teoria basata sull'espansione in gradienti e successivamente si discuteranno le soluzioni dell'equazione (4) per alcuni valori di Γ .

Andamento asintotico dei profili di densità - Lontano dalla superficie del sistema la densità della componente attiva si avvicina rapidamente alla densità del background. In tale regione tutte le derivate della densità tendono a zero e l'approssimazione espressa dalla (4) tende a diventare esatta. Per $\rho_Q = \rho(z) - b(z)$ sufficientemente piccolo è lecito linearizzare l'equazione (4) espandendo le grandezze $\tilde{\mu}$, φ ed A attorno al valore assunto infinitamente lontano dalla superficie.

Pensando al lato della fase ad alta densità si ha:

$$A(\rho_Q) \rho_Q''(z) - \left[\left(\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_Q} + \left(\frac{d\varphi}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_Q} \right] \rho_Q(z) = 0 \quad (10)$$

Equazioni e risultati analoghi si ottengono per il lato del vapore. Accanto all'equazione (10) consideriamo una analoga linearizzazione dell'equazione di Poisson:

$$\left(\frac{d\varphi}{d\rho} \right)_{\rho_Q=0} \rho_Q''(z) = -4\pi e \rho_Q(z) \quad (11)$$

Dalle equazioni (10) e (11) si vede che, asintoticamente la soluzione della (4) è data da combinazioni lineari di funzioni che soddisfano la relazione:

$$\rho_Q''(z)/\rho_Q(z) = \left\{ \frac{1}{2A} \left[\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \rho} \pm \left(\left(\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \rho} \right)^2 - 16\pi e^2 A \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (12)$$

Le grandezze che compaiono al secondo membro della (12) sono state valutate usando la M.S.A. Si trova che l'argomento della radice quadrata diviene negativo a densità corrispondenti a $\rho_c \approx 1.88$, inferiore quindi al valore $\rho_{\mu} \approx 3$ per il quale la compressibilità cambia segno.

L'andamento asintotico assume quindi una delle due forme:

a) per $\rho < \rho_c$ $\rho(z)$ è monotona e si avvicina esponenzialmente alla

densità del background:

$$\lim_{z \rightarrow -\infty} \rho_0(z) = a_+ \exp[\lambda_+ z] + a_- \exp[\lambda_- z] \quad (13)$$

dove a_{\pm} sono costanti di integrazione e:

$$\lambda_{\pm} = \left(\frac{1}{2A} \left\{ \frac{\partial \tilde{u}}{\partial p} \pm \left[\left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial p} \right)^2 - 16\pi e^2 A \right]^{1/2} \right\} \right)_{p=p_{\pm}} \quad (14)$$

b) per $\Gamma > \Gamma_c$ $\rho(z)$ ha andamento oscillante:

$$\lim_{z \rightarrow -\infty} \rho_0(z) = a \exp[\operatorname{Re} \lambda_i z] \cos[\operatorname{Im} \lambda_i z + \phi] \quad (15)$$

dove a e ϕ sono costanti di integrazione e λ_i deve essere scelto tra le costanti:

$$\lambda_i = \pm \left(\frac{1}{2A} \left\{ \frac{\partial \tilde{u}}{\partial p} \pm i \left[16\pi e^2 A - \left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial p} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \right)_{p=p_{\pm}} \quad (16)$$

in modo da avere parte reale positiva.

Approssimazione locale - Le equazioni (4) e (6) possono essere ulteriormente approssimate trascurando tutti i termini in gradiente e conservando solo i contributi locali alle grandezze termodinamiche:

$$\bar{\mu} = \tilde{\mu}(p(z)) + e\varphi(z) \quad (17)$$

$$P = P_H(z) + \tilde{P}(p(z)) \quad (18)$$

ottenendo così una teoria molto semplice da trattare e valida nel limite di accoppiamenti molto deboli.

Per semplicità poniamo $P_V = 0$.

Derivando la (17) rispetto a z si ottiene:

$$e E(z) = \left(\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial p} \right)_{p=p(z)} P'(z) \quad (19)$$

che sostituita nella (18) porta a:

$$E^2 = \begin{cases} 8\pi [\tilde{F}(\rho(z)) - \rho_e \tilde{\mu}(\rho(z)) + \tilde{V}(\rho_e)] & z < 0 \\ 8\pi \tilde{F}(\rho(z)) & z > 0 \end{cases} \quad (20)$$

E^2 è quindi funzione della sola $\rho(z)$; per $z < 0$ si annulla per $\rho = \rho_e$ ed ha estremi per $\rho = \rho_e$ e $\rho = \rho_\mu$ (ρ_μ è la densità alla quale si annulla $\left(\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \rho}\right)$); la sua derivata è negativa se ρ è minore sia di ρ_e che di ρ_μ . Queste proprietà implicano che è impossibile trovare una soluzione della (17) che soddisfi la condizione al contorno:

$$\lim_{z \rightarrow -\infty} E(z) = 0 \quad (21)$$

se $\rho_e > \rho_\mu$.

Assumendo quindi che ρ_e sia $< \rho_\mu$ si possono combinare le equazioni (19) e (20) per ottenere la soluzione formale: ⁽³⁶⁾

$$\begin{cases} \int_{\rho_e}^{\rho(z)} d\rho \frac{\partial \tilde{\mu}(\rho)}{\partial \rho} [\tilde{F}(\rho) - \rho_e \tilde{\mu}(\rho) + \tilde{V}(\rho)]^{-1/2} = -(8\pi e^2)^{1/2} z & (z < 0) \\ \int_{\rho_e}^{\rho(z)} d\rho \frac{\partial \tilde{\mu}(\rho)}{\partial \rho} [\tilde{F}(\rho)]^{-1/2} = -(8\pi e^2)^{1/2} z & (z > 0) \end{cases} \quad (22)$$

particolarmente conveniente nei calcoli numerici.

La soluzione numerica della (22) è stata calcolata usando tre differenti approssimazioni per l'equazione di stato dell'O.C.P.

omogeneo:

i) approssimazione Debye - Huckel, nella quale l'equazione di stato è quella del gas perfetto per ogni densità:

$$\mu(\rho) = \mu(\rho_e) + K_B T \ln \rho / \rho_e \quad (23)$$

Si recupera in questo modo l'equazione di Poisson Boltzmann per l'interfaccia piana. Il profilo di densità è calcolato analiticamente per $z > 0$:

$$\rho(z) = \rho(0) \left\{ 1 + \left[\frac{2\pi e^2 \rho(0)}{k_B T} \right]^{1/2} \frac{z}{\lambda} \right\}^{-2} \quad (24)$$

e numericamente per $z < 0$.

La larghezza superficiale l , definita come la lunghezza nella quale il profilo di densità passa dal 90% al 10% di ρ_0 è data da:

$$l = 4.54 / k_D \quad k_D = (4\pi e^2 \rho_0 \beta)^{1/2} \quad (25)$$

La tensione superficiale σ è data dal solo contributo elettrostatico e in approssimazione locale è definito negativo:

$$\sigma = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{E^2(z)}{4\pi} dz = - \frac{2.166}{\chi_0 k_D} \quad (26)$$

$\chi_0 = (\rho_0 k_B T)^{-1}$ è la compressibilità del gas perfetto.

ii) una semplice correzione all'approssimazione Debye - Huckel che include il termine dominante all'equazione di stato (a basi Γ) dovuto alla correlazione tra le particelle:

$$\bar{\mu}(\rho) = \bar{\mu}(\rho_0) + k_B T \left[\ln \rho / \rho_0 - \frac{\sqrt{3}}{2} (\Gamma^{3/2} - \Gamma_0^{3/2}) \right] \quad (27)$$

In questa approssimazione, a differenza dell'equazione di stato D. H., la funzione $(\partial \mu / \partial \rho)$ presenta uno zero per $\Gamma \approx 1.7$, lontano dal valore $\Gamma_\mu \approx 3$ fornito dalla simulazione.

iii) approssimazione M.S.A. : per i Γ moderati che stiamo considerando l'equazione di stato M.S.A. riproduce bene quella della simulazione. In particolare è riprodotto il valore di $\Gamma_\mu = 3$.

I profili di densità calcolati nella approssimazione iii) sono mostrati in figura (4.10). La densità della componente attiva è una funzione monotona di z e all'avvicinarsi di Γ a Γ_μ tende più rapidamente alla densità del background, come mostrato anche dalla figura (4.11) che riporta la larghezza l della superficie in funzione di Γ . La tensione superficiale σ tende a zero al cre-

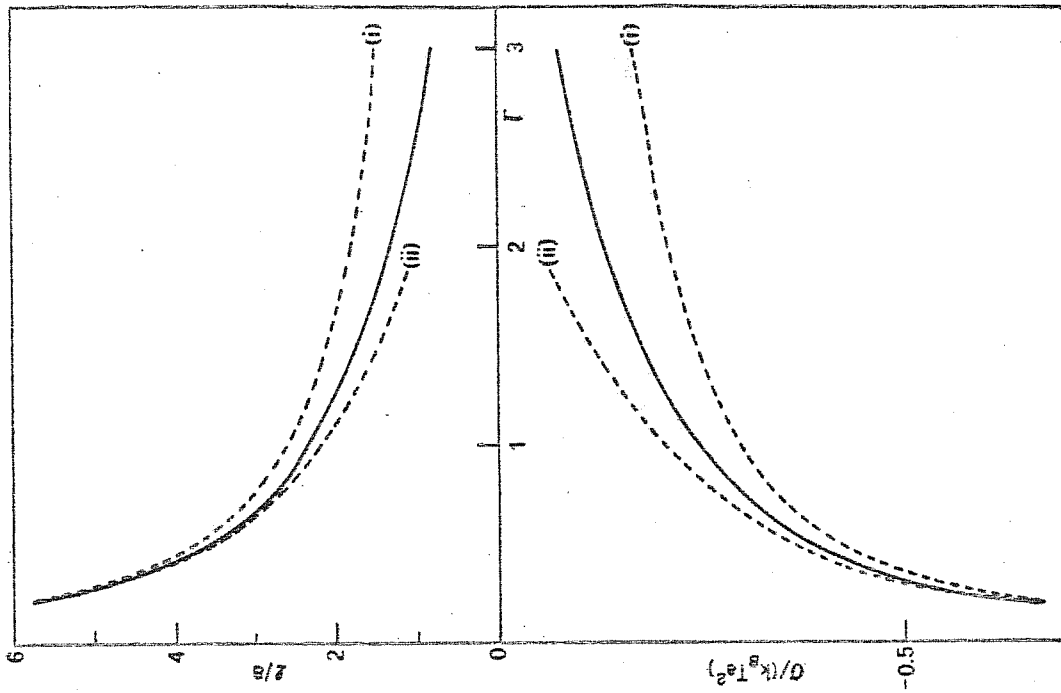


FIG. 4.11
 Lunghezza della superficie l/a e
 tensione superficiale $\sigma(k_B T a^2)$ in
 funzione di Γ .

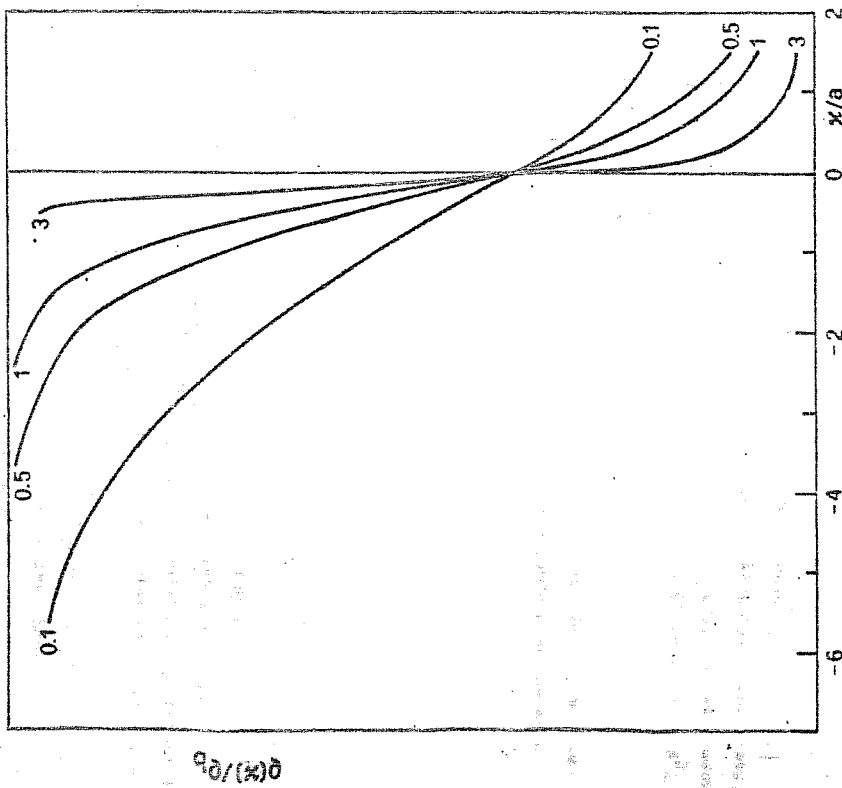


FIG. 4.10
 Profili di densità calcolati in
 approssimazione locale con la
 MSA per alcuni valori di Γ .

scere di Γ (vedi figura 4.11).

Le soluzioni della (22) basate sulle approssimazioni i) ed ii) mostrano lo stesso andamento qualitativo.

Inclusione dei termini in gradiente - Abbiamo visto come l'approssimazione locale appena discussa trovi applicazione solo ai sistemi debolmente interagenti. Un intervallo più ampio di valori di μ può essere esplorato includendo l'effetto dei termini in gradiente che compaiono nella (4).

Per effetto della non località del potenziale elettrostatico φ l'equazione (4) che determina il profilo di densità è una equazione integro-differenziale con condizioni al contorno estremamente difficile da risolvere direttamente.

Delle grandezze che compaiono nella (4) $\tilde{\mu}$ è fornito dalla simulazione, $A(\rho)$ è calcolata usando l'M.S.A.

Nella soluzione numerica della (4) si è considerato un sistema finito, esteso da $z = -L$ a $z = +L$ e con background dato da:

$$b(z) = \begin{cases} \rho_U & -L < z < 0 \\ \rho_V & 0 < z < L \end{cases} \quad (28)$$

L'equazione (4) va risolta sull'intervallo $(-L; +L)$ con le condizioni al contorno:

$$\begin{cases} \rho'(\pm L) = 0 \\ E(\pm L) = 0 \end{cases} \quad (29)$$

che implicano $\rho''(\pm L) = 0$.

La soluzione, scritta nella forma:

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) + \sum_n b_n \cos\left(\frac{n\pi z}{2L}\right) \quad (30)$$

soddisfa automaticamente le condizioni (29).

Una prima stima dei coefficienti b_n è ottenuta imponendo che l'equazione (4) sia soddisfatta su un insieme discreto di N punti distribuiti uniformemente tra $-L$ e $+L$.

Il metodo non può essere spinto oltre una precisione moderata poichè al crescere di N la differenza:

$$\epsilon(z; b_1, \dots, b_n) = \bar{\mu} - \tilde{\mu}(\rho(z)) - e\varphi(z) + \frac{1}{2} \frac{\partial A}{\partial \rho} \rho'^2 + A \rho'' \quad (31)$$

tende ad oscillare violentemente tra i nodi costituiti dagli N punti scelti, invece di annullarsi uniformemente.

La soluzione grossolana così ottenuta è allora usata come punto di partenza per una determinazione più precisa dei coefficienti b_n basata sulla minimizzazione dell'integrale:

$$\Delta = \int_{-L}^{+L} |\epsilon(z; b_1, \dots, b_n)|^2 dz \quad (32)$$

I profili di densità sono stati calcolati per un certo numero di sistemi nei quali le densità ρ_L e ρ_V sono scelte in modo che:

$$\tilde{\mu}(\rho_L) = \tilde{\mu}(\rho_V) \quad (33)$$

e quindi:

$$\varphi(+\infty) - \varphi(-\infty) = 0$$

I risultati sono mostrati in figura (4.12) (37). I profili presentano oscillazioni che si smorzano rapidamente allontanandosi dalla superficie. Le corrispondenti tensioni superficiali sono mostrate in figura (4.13). La tensione superficiale σ , calcolata mediante la (9), è positiva e cresce al crescere del parametro Γ_L della fase densa.

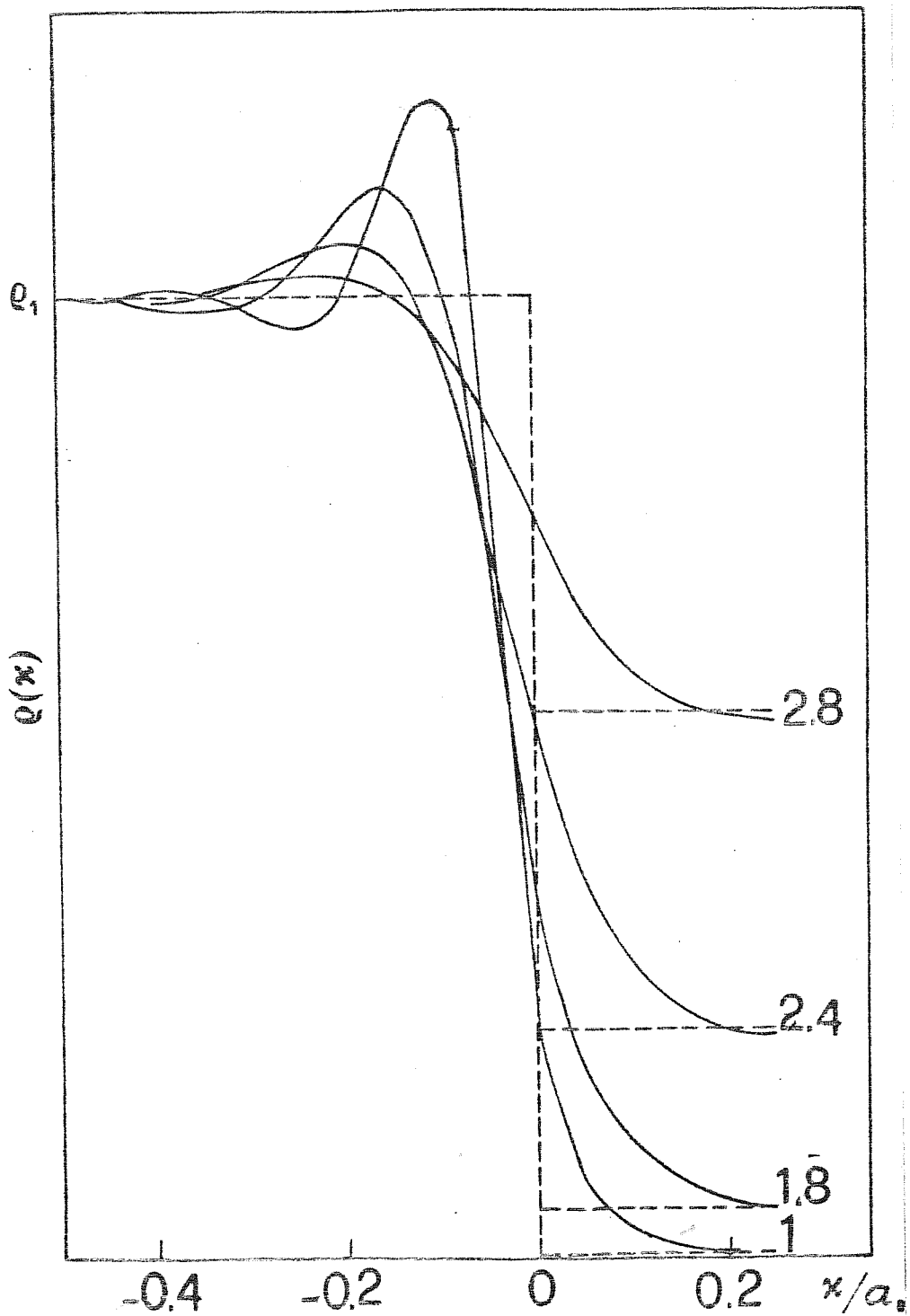


Figura 4.12 - Profili di densità in approssimazione in gradienti per alcuni sistemi per i quali $\mu(p_a) = \mu(p_b)$.

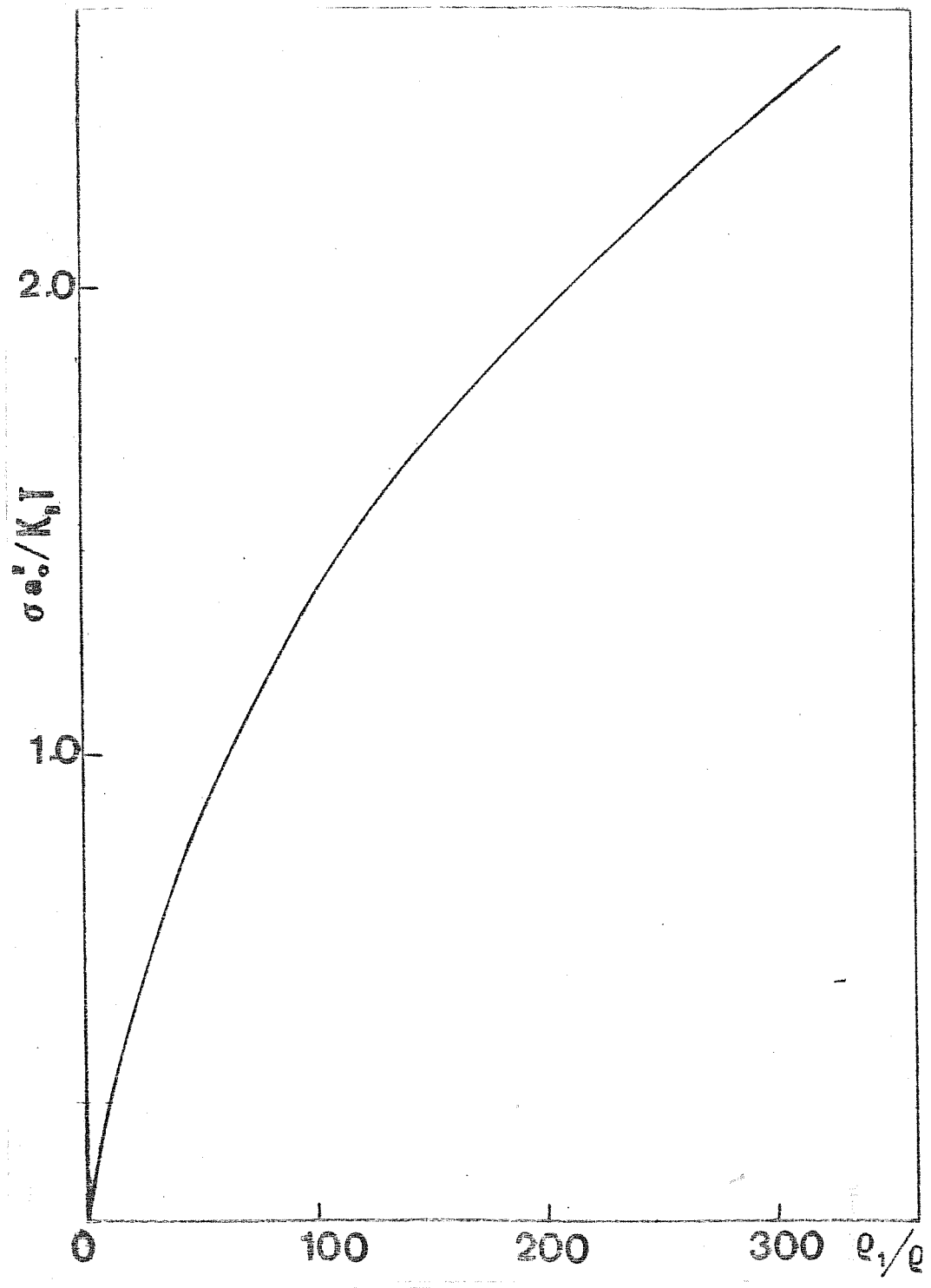


Figura 4.13 - Tensione superficiale dell'O.C.P. in funzione di e_1/e

Il confronto con la simulazione di Badiali et al. (21) è stato effettuato calcolando il profilo di densità del sistema con $\Gamma_c = 10$ e $\Gamma_N = 1$. Il risultato è mostrato in figura (4.14).

Sebbene l'approssimazione in gradienti (4) sia sicuramente superiore alla teoria locale e all'approssimazione M.S.A. che verrà discussa in seguito, il profilo di densità calcolato riproduce solo qualitativamente l'andamento del profilo di simulazione.

L'ampiezza delle oscillazioni è sottostimata e la loro fase non è corretta; è lo stesso tipo di difetti presentati dalla soluzione H.N.C. ed M.S.A. per l'interfaccia O.C.P. / parete dura.

Il calcolo non è stato esteso a valori maggiori di P perchè il metodo di calcolo descritto diviene rapidamente troppo oneroso al crescere dell'accoppiamento (la struttura dei profili a P elevati richiede un numero di coefficienti molto elevato per essere riprodotta fedelmente) e soprattutto perchè ci si attende che la applicabilità dell'espansione in gradienti venga rapidamente meno per sistemi con brusche variazioni della densità.

Allo scopo di avere profili di densità approssimati ma facili da calcolare si è verificata la possibilità di rappresentare $\rho(z)$ mediante le forme asintotiche (13) e (15) lungo tutto l'intervallo di z . Si sono esplorati vari schemi per fissare le quattro costanti di integrazione (due per ognuna delle due fasi).

Tre condizioni si sono rivelate essenziali:

- 1) la continuità di $\rho(z)$ a $E = 0$.
- 2) la neutralità del sistema
- 3) la validità della relazione tra il momento di dipolo totale ed i potenziali chimici locali delle due fasi.

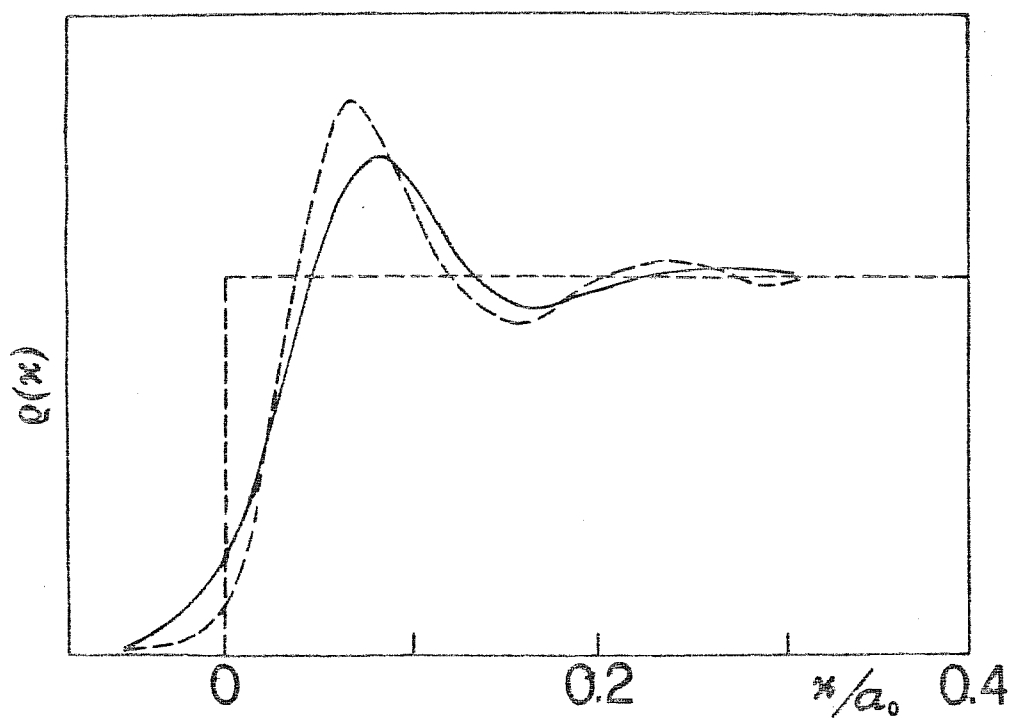


Figura 4.14 - Confronto tra il profilo calcolato in approssimazione in gradienti a $\Gamma = 10$ e il profilo ottenuto dalla simulazione di Badiali et al.

Come quarta condizione si è scelta la continuità di $\rho'(z)$ a $z = 0$. La validità dell'approssimazione è illustrata nella tabella 4.2.

Soluzioni M.S.A. per la superficie libera - Consideriamo nuovamente il sistema descritto nel ϕ 4.4 a proposito della approssimazione M.S.A. al problema dell'interfaccia O.C.P. / parete dura. Immaginiamo di allontanare progressivamente il background dalla parete dura, arrivando alla situazione mostrata in figura (4.15):

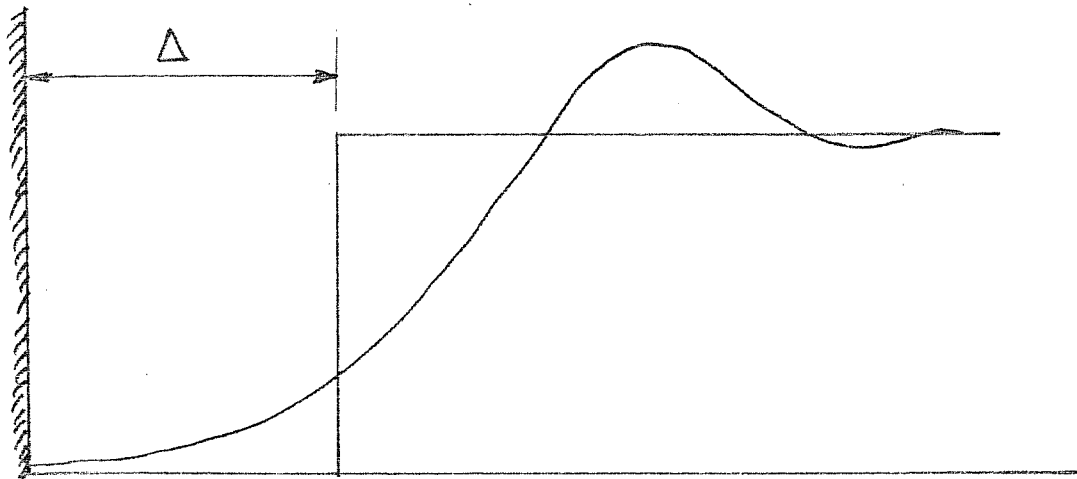


Figura 4.15

Per valori elevati del parametro Δ l'andamento della densità in prossimità del bordo del background non risentirà più della presenza della parete dura.

Il sistema così ottenuto è descrivibile dalla equazione (4, ϕ 4.4.3) ed i metodi del ϕ 4.4.3 sono ancora applicabili (con opportune modifiche) se si introduce la chiusura M.S.A. espressa dalla (3, ϕ 4.4.3)

Se si considera ora il limite per $\Delta \rightarrow \infty$ si riottiene la situazione corrispondente alla superficie libera.

Il metodo è sicuramente elegante, computazionalmente conveniente ed offre uno schema alternativo all'approssimazione in gradienti.

I risultati sono però molto poveri, in disaccordo con i risultati di simulazione e soprattutto presentano l'inconveniente di avere regioni di densità negativa non appena i profili diventano oscillanti al crescere di Γ .

CAPITOLO 5

PROPRIETA' INTERFACCIALI

DEI SALI FUSI

Sebbene la teoria formale dei fluidi coulombiani classici multicomponenti sia stata oggetto di numerosi ed approfonditi studi (11, 12) sono ancora scarsi i calcoli dettagliati dei profili di densità e delle altre proprietà interfacciali dei sali fusi.

E' una situazione destinata a mutare in breve tempo dato l'alto interesse teorico e pratico per questo tipo di sistemi.

Come nel caso dell'O.C.P. si distinguono due classi di problemi:

- 1) il problema dell'interfaccia sale fuso / parete impenetrabile, rilevante dal punto di vista dell'elettrodica come modello primitivo del ben più complesso sistema sale fuso / elettrodo metallico
- 2) il problema della superficie libera dei sali fusi, rilevante dal punto di vista tecnologico e come sistema test delle teorie statistiche più raffinato e realistico dell'O.C.P.

Per entrambe le categorie di sistemi sono disponibili dati sperimentali affidabili (tensioni superficiali, capacità interfacciali, curve di coesistenza ecc.)

In quanto segue verrà esaminato esclusivamente il primo problema e anche questo limitatamente alla sola discussione della capacità interfacciale.

L'obbiettivo non ancora completamente raggiunto del nostro studio teorico dell'interfaccia elettrodo / sale fuso è di spiegare l'andamento sperimentale delle curve di capacità in funzione di:

- i) le specie ioniche del fluido
- ii) la temperatura del sistema
- iii) la densità di carica sull'elettrodo

ϕ 5.1 TERMODINAMICA DELL'INTERFACCIA ELETTRODO / SALE FUSO

Consideriamo il sistema costituito da un elettrodo metallico immerso in un sale fuso.

Trascurando per il momento la complessità della struttura microscopica dell'interfaccia possiamo descrivere il sistema da un punto di vista macroscopico mediante poche grandezze termodinamiche.

La prima di queste grandezze è la tensione interfacciale γ già ampiamente discussa. γ è misurabile sperimentalmente.

Un'altra grandezza importante è l'eccesso di carica elettrostatica q_M sull'elettrodo. Si assume che il sistema sia globalmente neutro; la carica q_M deve quindi essere bilanciata da un eccesso di carica $-q_M$ dal lato del fluido.

Una terza grandezza è la caduta di potenziale $\phi_{E/M}$ tra l'elettrodo e la fase omogenea. E' opportuno sottolineare un punto importante: la differenza di potenziale relativa ad una sola interfaccia non è misurabile sperimentalmente. La differenza di potenziale che si può misurare, per esempio mediante il semplice dispositivo di figura (5.1) è sempre relativa a più di una interfaccia. Nel caso della figura (5.1) per esempio si ha che la d.d.p. misurata è:

$$\bar{\phi} = \phi_{M_1/S} + \phi_{M_2/M_1} + \phi_{S/M_2} \quad (1)$$

E' utile a questo punto introdurre una schematizzazione importante: supponiamo di variare ϕ dall'esterno; ϕ_{M_2/M_1} non varia: è il potenziale di contatto tra i due metalli. Supponiamo di aver scelto M_2 in modo che variando ϕ non vari ϕ_{2/M_2} . L'elettrodo che gode di questa proprietà è detto elettrodo non polarizzabile. La variazione di ϕ si ripercuoterà quindi sul solo elettrodo 1 che verrà detto elettrodo polarizzabile.

Tale schematizzazione non è puramente teorica: si possono realmente scegliere gli elettrodi 1 e 2 in modo che la situazione sperimentale sia molto vicina a quella sopra descritta.

Così, mentre la D.D.P. $\phi_{M_1/S}$ non può essere misurata sperimentalmente, le sue variazioni $d\phi_{M_1/S}$ hanno invece significato sperimentale diretto.

Le grandezze ora introdotte non sono indipendenti ma sono legate dalla relazione termodinamica:

$$d\gamma = -q d\phi_{M_1/S}$$

valida a temperatura, pressione e composizione chimica costante. Da tale relazione segue:

$$q = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi} \right)_{P, T, \mu}$$

ed è possibile definire per via termodinamica la capacità interfacciale C_D già introdotta nel § 2.5 dal punto di vista strutturale:

$$C_D \equiv \left(\frac{\partial q}{\partial \phi} \right)_{P, T, \mu} = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \phi^2} \right)_{P, T, \mu}$$

(Relazione di Lippman 1875)

q e C_D sono quindi ricavabili dalle curve sperimentali di γ in funzione di ϕ . Un esempio di tali curve è mostrato in figura 5.2

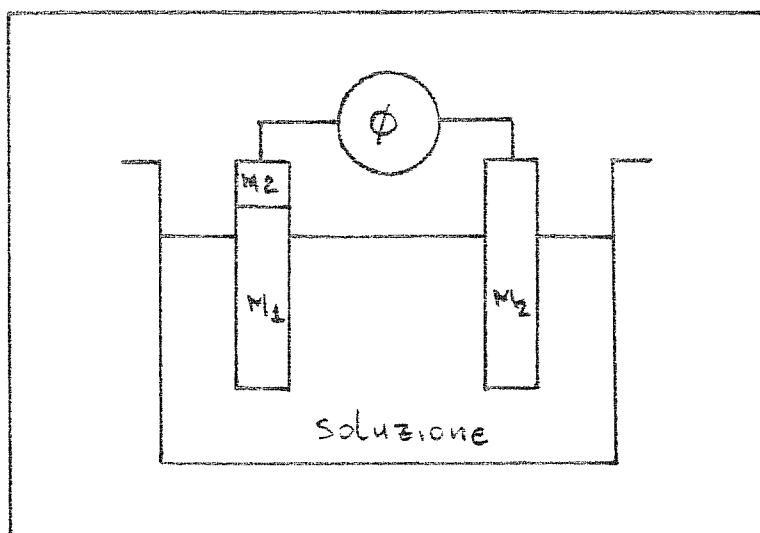


Figura 5.1

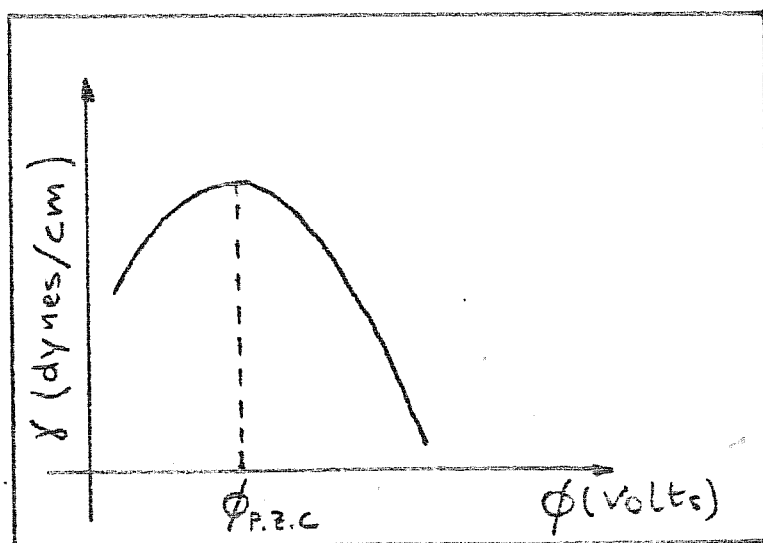


Figura 5.2

Tipicamente hanno la forma di parabole rovesciate leggermente asimmetriche. Il punto di γ massimo definisce un potenziale di riferimento $\phi_{P.Z.C}$ (potenziale al punto di carica zero) particolarmente significativo; al $\phi_{P.Z.C}$ si ha:

$$q = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi} \right) = 0$$

e la struttura dell'interfaccia è determinata solamente da processi interni di polarizzazione.

5.2 ANDAMENTO DELLA CAPACITA' INTERFACCIALE IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA (38)

La capacità interfacciale al P.Z.C. del sistema elettrodo / sale fuso costituisce una misura della "sofficietà" del sistema in risposta agli stimoli esterni rappresentati dalle variazioni del potenziale applicato ϕ .

Dalla dipendenza di C_D dalla temperatura è possibile ottenere indicazioni su come questa risposta dipenda dalla struttura locale del fluido in prossimità dell'interfaccia.

Per evidenziare meglio le particolarità della dipendenza di C_D dalla temperatura confrontiamo i risultati sperimentali relativi a due diverse classi di sistemi:

- i) l'interfaccia elettrodo / soluzioni elettrolitiche diluite
- ii) l'interfaccia elettrodo / sale fuso

In entrambi i casi gli ioni sono dello stesso tipo e i due sistemi differiscono per il grado di impacchettamento geometrico degli ioni e per il rapporto tra l'energia potenziale e l'energia cinetica (termica) media.

I dati sulla dipendenza della capacità interfacciale al p. z. c. per l'interfaccia elettrodo / soluzioni elettrolitiche non sono numerosi, ma sono sufficienti ad indicare chiaramente che, a parte eccezioni marginali, la capacità diminuisce al crescere della temperatura come mostrato in figura 5.3

Questo andamento può essere spiegato, almeno qualitativamente, dalla semplice teoria di Gouy - Chapman nella quale gli ioni sono schematizzati mediante cariche puntiformi, l'elettrodo mediante una parete dura ed inerte e il solvente mediante un continuo di costante dielettrica ϵ .

Il risultato di tale teoria è esprimibile facilmente in termini dell'inverso K_D della lunghezza di schermo di Debye:

$$K_D = (4\pi e^2 \rho \beta)^{1/2}$$

$$(C_D)_{p.z.c} = \frac{\epsilon}{4\pi} K_D \propto \left(\frac{\rho \epsilon}{\sigma \pi} \right)^{1/2}$$

I dati sperimentali della C_D in funzione della temperatura per l'interfaccia elettrodo / sale fuso sono mostrati in figura (5.4) E' evidente una differenza rispetto al caso precedente: al crescere di T la capacità aumenta.

Un esame più accurato della figura mostra altre regolarità:

- 1) per un dato anione C_D aumenta al crescere della dimensione del catione con l'unica eccezione dei sali di litio
- 2) per un dato catione C_D non è sensibile alla variazione dell'anione

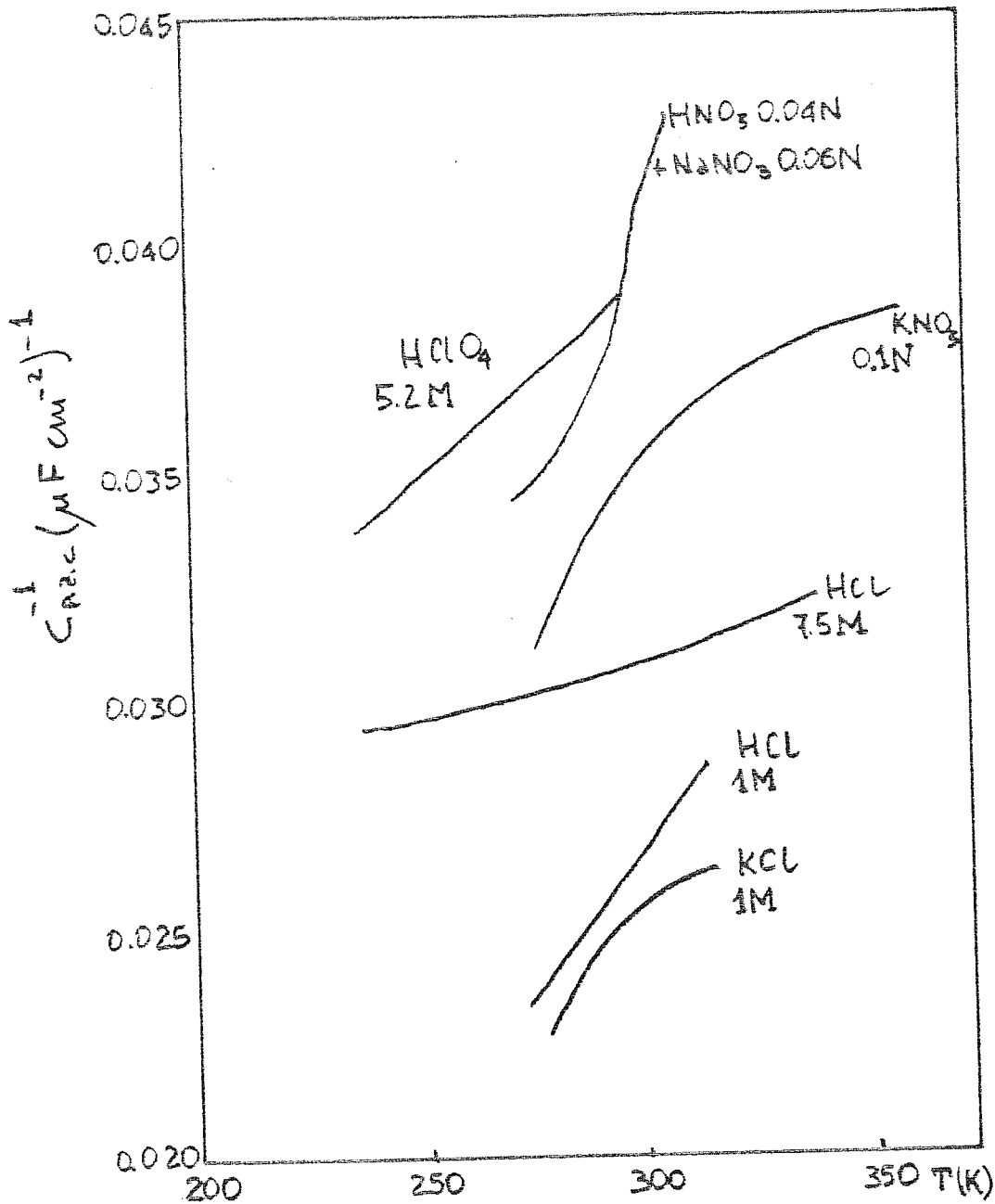


Figura 5.3

Capacità al p.z.c. dell'interfaccia elettrodo / soluzione elettrolitica.

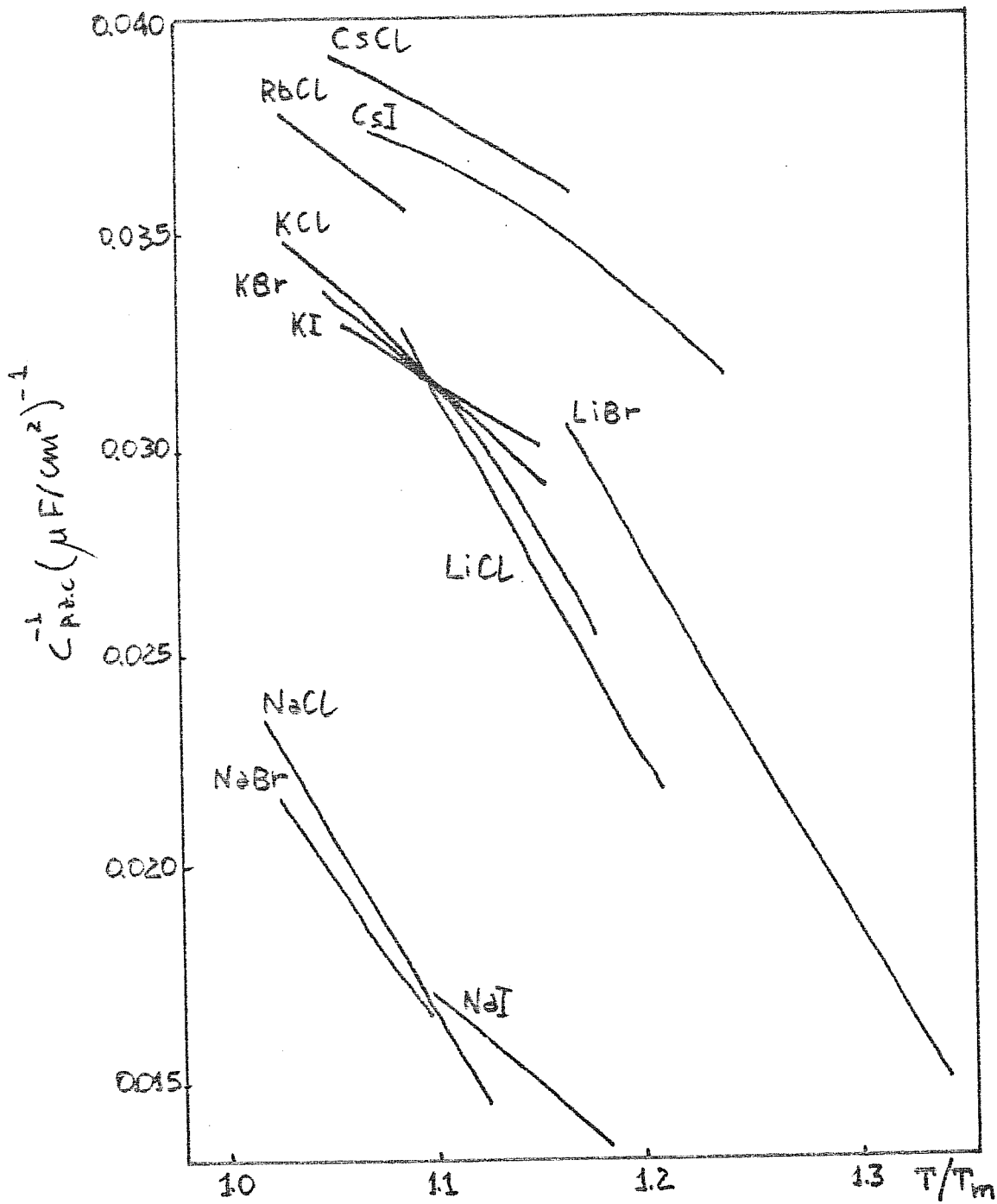


Figura 5.4

Capacità sperimentale al p.z.e. dell'interfaccia elettrodo / sale fuso.

φ 5.3 CALCOLO DELLA CAPACITA' INTERFACCIALE IN M.S.A.

Per cercare di spiegare da un punto di vista teorico gli andamenti sperimentali della capacità in funzione della temperatura considereremo un modello semplificato del sistema in esame nel quale rappresenteremo gli ioni mediante sfere dure cariche e l'elettrodo con una parete rigida.

L'uso del modello a sfere dure per il fluido è giustificato dal fatto che per il sistema omogeneo è capace di riprodurre almeno qualitativamente le principali proprietà strutturali dei sali fusi. Più dubbia, come vedremo in seguito, è la schematizzazione dell'elettrodo metallico con una parete inerte.

Il modello, nonostante sia già fortemente semplificato rispetto al sistema reale, non può essere risolto esattamente. Si sono quindi calcolate le sue proprietà interfacciali nello schema MSA. Sempre per il fluido omogeneo questa approssimazione riproduce abbastanza bene le correlazioni tra gli ioni di carica opposta e meno bene le correlazioni tra gli ioni di ugual carica.

Il sistema con l'interfaccia piana è visto come il caso limite di un fluido a tre componenti, secondo lo schema esposto al paragrafo 3.4.

L'equazione di Ornstein - Zernike del sistema è:

$$h_{0i}(z) = C_{0i}(z) + 2\pi \rho \sum_{j=1}^2 \int_0^z dt \int_{z-t}^{z+t} ds c_{ij}(t) h_{0j}(s) \quad (1)$$

dove con l'indice (0i) si sono indicate le funzioni di correlazione parete - ione di specie i, c_{ij} è la funzione di correlazione del fluido omogeneo.

La chiusura M.S.A. è specificata da:

$$\begin{cases} h_{0j}(z) = -1 & z < \sigma_j/2 \\ C_{0j}(z) = \frac{\Delta \pi q z_i \epsilon}{\epsilon k_B T} & z > \sigma_j/2 \end{cases} \quad (2)$$

e si vuole determinare la funzione $h_{0j}(z)$ per $z > \sigma_j/2$.

Nella (2) $Z_i \epsilon$ è la carica della specie i , q è la densità di carica sulla parete ed ϵ è la costante dielettrica del sale fuso.

La soluzione è calcolabile mediante la tecnica della fattorizzazione di Baxter. La grandezza rilevante per la nostra discussione è la trasformata di Laplace di $g_{0i}(z)$ che può essere ottenuta analiticamente (39).

E' opportuno separare $g_{0i}(z)$ in due parti:

$$g_{0i}(z) = g_{0i}^{\circ}(z) + \Delta g_{0i}(z) \quad (3)$$

dove $g_{0i}^{\circ}(z)$ è il profilo di densità M.S.A. della i -esima componente in contatto con la parete neutra mentre $\Delta g_{0i}(z)$ è la variazione del profilo di densità dovuta alla presenza di carica sulla parete.

La caduta di potenziale $\Delta \psi$ tra la parete e l'infinito è data da:

$$\Delta \psi = \frac{\Delta \pi e \rho z}{\epsilon} \lim_{s \rightarrow 0} \left[\sum_{i=1}^2 \frac{d}{ds} \tilde{g}_{0i}(s) \right] \quad (4)$$

La capacità è quindi determinata dalla dipendenza di $\Delta g_{0i}(z)$ dalla carica q sulla parete:

$$C^{-1} = \frac{\Delta \pi e \rho z}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \lim_{s \rightarrow 0} \left[\sum_{i=1}^2 \frac{d}{ds} \tilde{g}_{0i}(s) \right] \right\} \quad (5)$$

Per il caso simmetrico in cui $\sigma_{\pm} = \sigma = \sigma$ Blum (39) ha mostrato che la capacità al punto di carica zero è data da:

$$C_{pzc} = \frac{\epsilon}{4\pi} 2 \Gamma \quad (6)$$

dove la grandezza 2Γ è la generalizzazione dell'inverso della

lunghezza di Debye:

$$\left[\sigma = -\frac{1}{2} \left[1 - (1 + 2K_{\Delta} \sigma)^{1/2} \right] \right] \quad (7)$$

La stessa formula, con $\left[\right]$ dipendente dai due diametri, vale anche per il caso asimmetrico, come dimostrato nell'appendice 5.1.

Per la dipendenza lineare delle equazioni M.S.A. dalle cariche del sistema la capacità è indipendente dalla carica q sulla parete.

Risultati numerici - Si sono calcolate le capacità M.S.A. in funzione della temperatura per gli alogenuri alcalini fusi usando come input:

- 1) la densità, nota in funzione di T da misure sperimentali (40).
- 2) la costante dielettrica ϵ calcolata dalla polarizzabilità ionica mediante la formula di Clausius - Mossotti.
- 3) i diametri ionici, anch'essi debolmente dipendenti dalla temperatura, tabulati da Abramo et al. (41) per gli alogenuri alcalini omogenei.

La figura (5.5) mostra l'andamento delle curve ottenute. Dal confronto con la figura (5.4) si vede che l'ordine di grandezza della capacità calcolata è quello giusto e che sono rispettate le regolarità sperimentali nella dipendenza dalle specie ioniche presenti.

La dipendenza dalla temperatura invece, pur attenuando la proporzionalità in $T^{-1/2}$ della Gouy-Chapman, è in conflitto con l'andamento sperimentale.

L'origine della discrepanza può essere duplice:

da una parte la schematizzazione dell'elettrodo con una parete rigida può essere responsabile del diverso comportamento del modello rispetto al sistema reale.

L'altra possibile fonte di errore è l'uso della M.S.A. nella so-

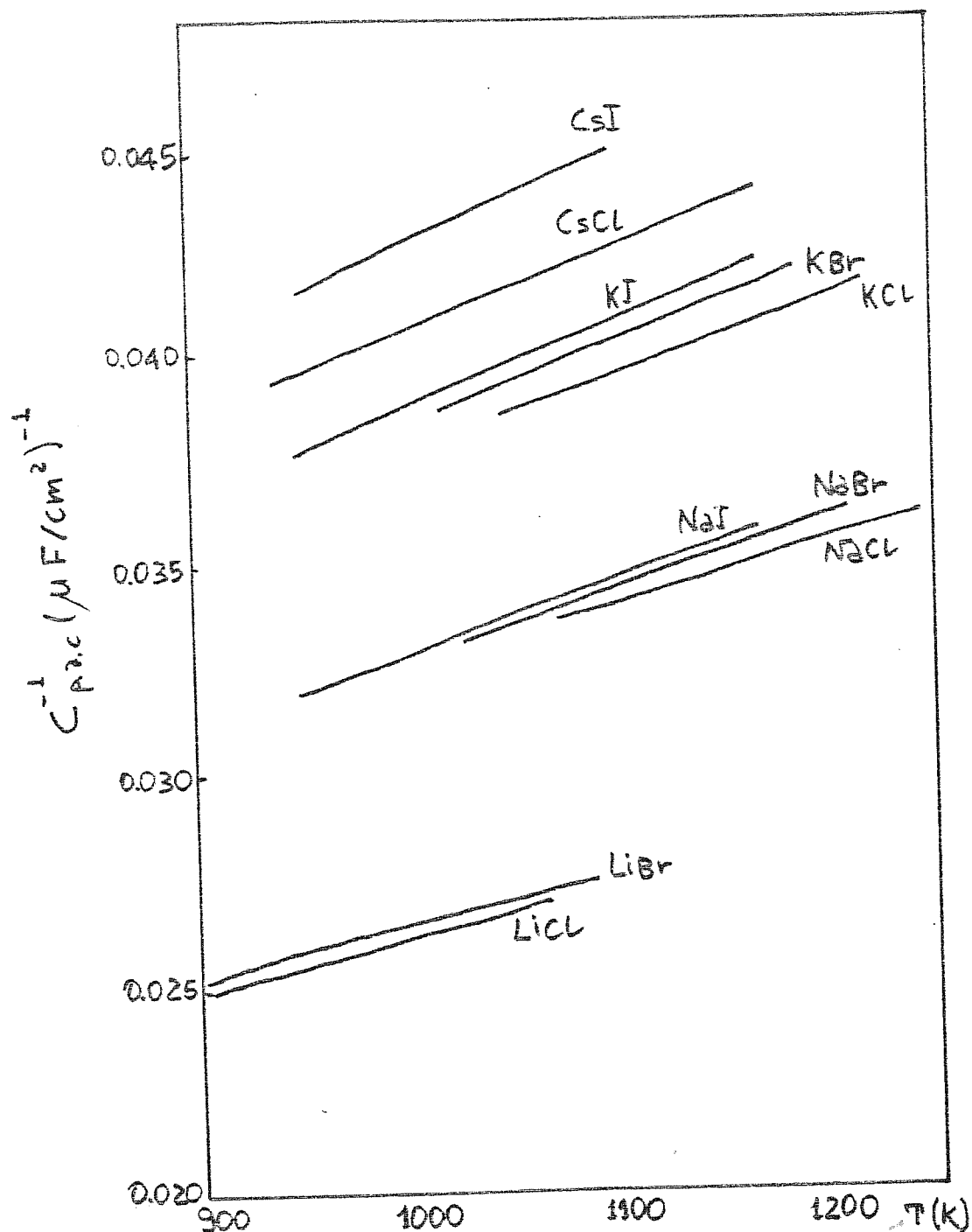


Figure 5.5

Capacità al p.z.c. in M.S.A. per l'interfaccia elettrodo / sale fuso.

luzione del modello.

Mentre l'importanza della prima schematizzazione resterà una questione aperta finché non saranno disponibili risultati di simulazione, si cercherà di chiarire il ruolo della approssimazione M.S.A. nella soluzione del modello discutendo nel paragrafo successivo una teoria più raffinata della struttura dell'interfaccia.

φ 5.4 APPROSSIMAZIONE ESPONENZIALE E FORMULE DI INTERPOLAZIONE

Si è visto come la capacità al p.z.c. in approssimazione M.S.A. sia data da:

$$C_{0(MSA)}^{-1} = - \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0}{\epsilon} \int_0^{\infty} dz z [\Delta g_{01}(z) - \Delta g_{02}(z)] \quad (1)$$

dove $\Delta g_{0i}(z)$ descrive la variazione nella funzione di distribuzione parete-ioni indotta dalla presenza sulla parete di una distribuzione di carica di densità superficiale unitaria.

$\Delta g_{0i}(z)$ dipende implicitamente dalla struttura locale $g_{0i}^0(z)$; la capacità C_0 in M.S.A. dipenderà quindi dalla temperatura mediante:

- 1) la dipendenza locale di $\Delta g_{0i}(z)$ in prossimità della parete;
- 2) la dipendenza da T delle oscillazioni a lungo raggio della densità del sistema.

Questi due effetti portano a dipendenze dalla temperatura di segno opposto e il risultato è una debole decrescita di C_0 al crescere di T in disaccordo con i risultati sperimentali.

Una delle possibili cause della discrepanza è la linearizzazione troppo spinta delle equazioni M.S.A., per effetto della quale la risposta $\Delta g_{0i}(z)$ all'introduzione della carica q sul-

la parete risulta semplicemente proporzionale a q . In particolare è probabilmente sottovalutato il ruolo della struttura locale $g_{oi}^{\circ}(z)$ nel determinare la risposta del sistema alla perturbazione esterna rappresentata dalla carica sulla parete.

Un modo per reintrodurre esplicitamente la dipendenza di C_A da $g_{oi}^{\circ}(z)$ è di considerare l'approssimazione esponenziale proposta da Blum (39) ed Henderson e Blum (5).

In tale approssimazione la funzione di distribuzione $g_{oi}(z)$ in presenza della densità di carica q sulla parete è data da:

$$g_{oi}(z) = g_{oi}^{\circ}(z) \exp[q \Delta g_{oi}(z)] \quad (2)$$

invece dell'espressione lineare dell'M.S.A.:

$$g_{oi}(z) = g_{oi}^{\circ}(z) + q \Delta g_{oi}(z) \quad (3)$$

Si noti come nella (2) $g_{oi}^{\circ}(z)$ e $\Delta g_{oi}^{\circ}(z)$ siano ancora le funzioni date dall'M.S.A.

L'equazione per la capacità diviene:

$$C_{oi}^{-1}(\text{Exe}) = - \frac{4\pi e p_L}{\epsilon} \int_0^{\infty} dz z [g_{oi}^{\circ}(z) \Delta g_{oi}(z) - g_{oi}^{\circ}(z) \Delta g_{oi}^{\circ}(z)] \quad (4)$$

dove appare esplicitamente la struttura locale a pesare la risposta $\Delta \epsilon_{oi}(z)$ del sistema.

Nonostante questo aspetto positivo la approssimazione esponenziale non è priva di problemi, il primo dei quali è rappresentato dalla non neutralità del sistema: l'integrale della densità di carica ottenuta dalla (2) non compensa esattamente la carica q sulla parete.

Un altro problema è evidenziato dai risultati numerici dei calcoli eseguiti: mentre l'espressione M.S.A. per la capacità sottostima l'effetto della struttura locale l'approssimazione esponenziale sembra invece esagerarlo.

Si è cercato di correggere questa deficienza interpolando tra le due approssimazioni. Una possibile procedura è quella di introdurre effetti non locali sostituendo la funzione $g_{oi}^{\circ}(z)$ che pesa la risposta del sistema con una struttura mediata data da:

$$\overline{g}_{oi}(z) = 1 + \int_0^{\infty} dz' F(z-z') [g_{oi}^{\circ}(z') - 1] \quad (5)$$

L'approssimazione M.S.A. corrisponde alla scelta:

$$F(z-z') = 0$$

mentre l'approssimazione esponenziale corrisponde ad:

$$F(z-z') = \delta(z-z')$$

Una possibile interpolazione è data da:

$$F(z-z') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}l} \exp\left[-\frac{(z-z')^2}{2l^2}\right] \quad (6)$$

dove il limite M.S.A. è dato da $l \rightarrow \infty$ e il limite esponenziale da $l \rightarrow 0$.

Scegliendo l dell'ordine dell' \tilde{A} si avrà un risultato intermedio tra i due estremi. l dipenderà dalla temperatura e sarà scelto in modo da assicurare la neutralità globale del sistema.

Uno schema alternativo, che porta nella stessa direzione, consiste nell'introdurre correzioni empiriche nella (2) per garantire la neutralità del sistema.

La distribuzione spaziale della carica neutralizzante è chiaramente cruciale nel calcolo del momento di dipolo indotto e quindi della capacità. Il modo più semplice di distribuire la carica neutralizzante è dato da:

$$\left\{ \begin{aligned} q_{o+}(z) &= (1-\lambda) q_{o+}^{\circ}(z) \exp[q \Delta q_{o+}(z)] + \lambda \quad (7) \\ q_{o-}(z) &= (1+\lambda) q_{o-}^{\circ}(z) \exp[q \Delta q_{o-}(z)] - \lambda \quad (8) \end{aligned} \right.$$

dove λ è fissato dall'annullarsi dell'integrale della densità di carica del sistema. Questa condizione fissa la dipendenza di λ da q e, sebbene λ si annulli per $q = 0$, la sua derivata $d\lambda/dq$ contribuisce a determinare C_D .

Risultati numerici - La figura (5.6) mostra i risultati per C_A calcolati mediante la (4) in funzione di T / T_m per i cloruri e per i sali di potassio. ($T_m = \text{temperatura di fusione}$)

La derivata di C_A ha il segno giusto ma la capacità calcolata è sensibilmente minore di quella sperimentale.

La dipendenza dalle specie ioniche è simile a quella M.S.A. ed è ancora in accordo qualitativo con le misure sperimentali.

La tabella (5.1) presenta un confronto tra i risultati dei vari metodi discussi nella tesi per C_A e $d \ln C_A / dT$ per il cloruro di potassio. In tutti gli schemi considerati la capacità è piccola in confronto a quella sperimentale. D'altra parte il segno di $d \ln C_A / dT$ è ora corretto.

Dipendenza della capacità dalla densità di carica sulla parete.

Il semplice schema di neutralizzazione descritto dalle (7) e (8) permette di applicare l'approssimazione esponenziale al calcolo della capacità interfacciale lontano dal p.z.c.

I risultati per il cloruro di sodio sono mostrati in figura (5.7) per due diverse temperature; l'intervallo di cariche esplorato corrisponde ad un intervallo di potenziali ϕ di alcuni decimi di Volt.

L'asimmetria dei raggi ionici si traduce in uno shift del minimo delle curve rispetto al p.z.c.

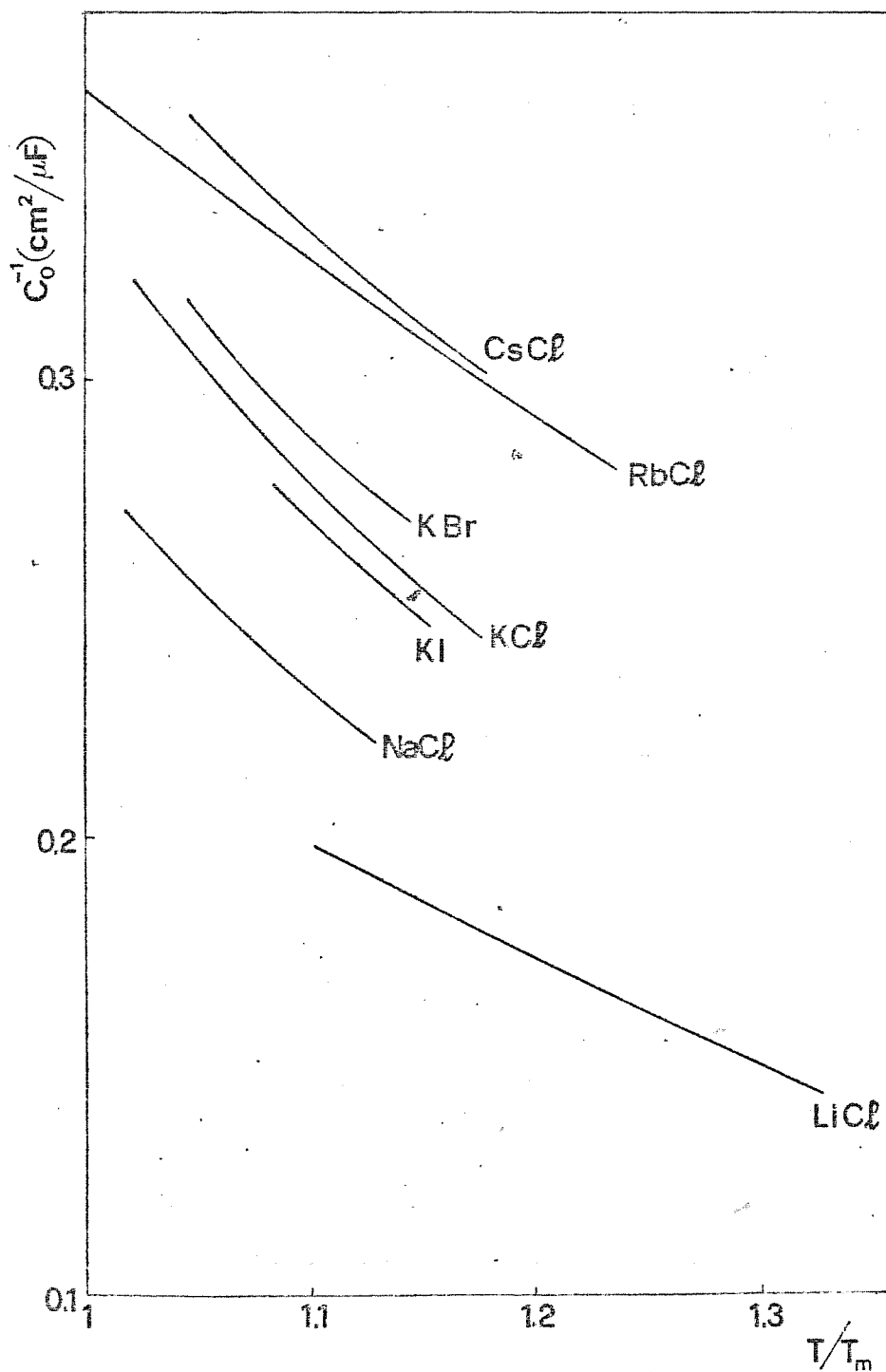


Figura 5.6 - Capacità al p.z.e. in approssimazione esponenziale per l'interfaccia elettrodo / sale fuso.

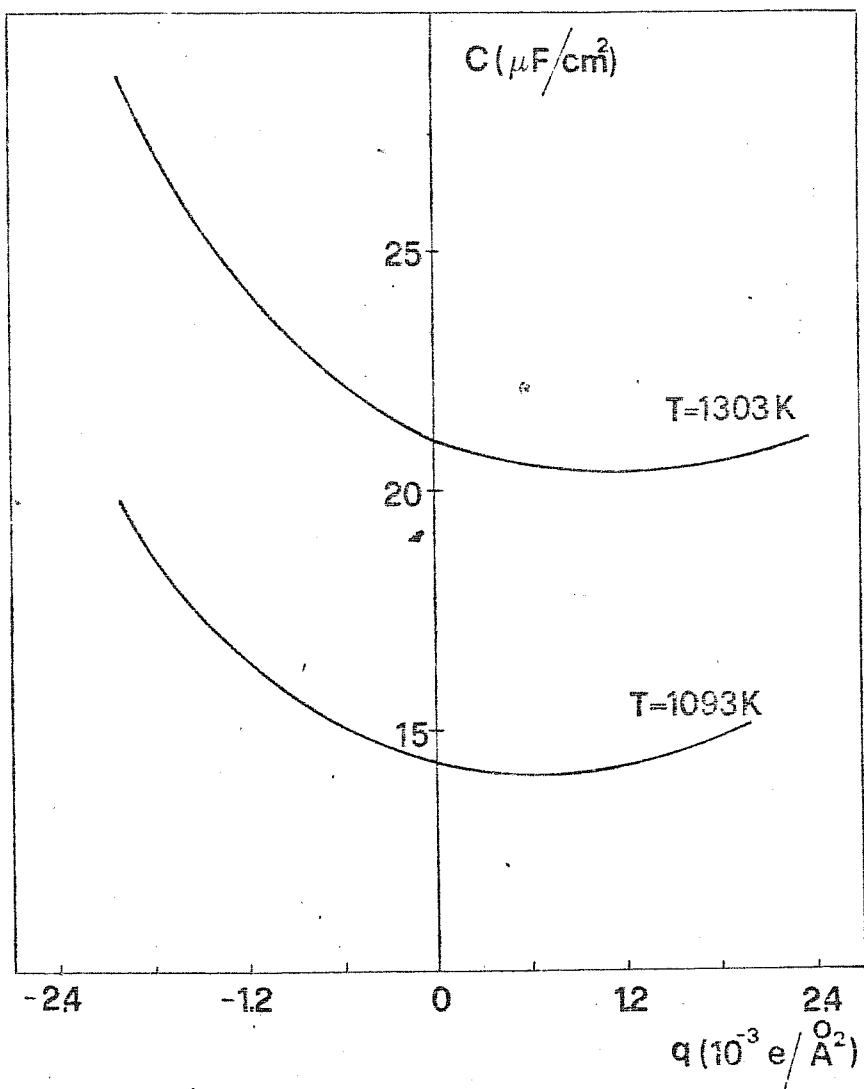


Figura 5.7 - Capacità interfacciale del sistema elettrodo / NaCl fuso in funzione della densità di carica sulla parete.

Fig 2

Table 5.1

Capacitance of metal-molten salt interface at various temperatures *

T(K)	1012		1053		1101	
	C_0	$10^3 \frac{d \ln C_0}{dT}$	C_0	$10^3 \frac{d \ln C_0}{dT}$	C_0	$10^3 \frac{d \ln C_0}{dT}$
MSA	25.7	-0.44	25.2	-0.48	24.6	-0.53
EXF	3.5	1.4	3.7	1.6	4.1	1.8
Eq. (6), $l \approx 0.80 \text{ \AA}$	7.7	1.4	8.1	1.4	8.7	1.5
Eq. (6), $l \approx 1.15 \text{ \AA}$	10.6	0.45	10.8	0.42	11.0	0.39
Eq. (7, 8)	12.6	1.2	13.3	1.4	14.3	1.6
Expt.	30.5	0.94	31.7	1.04	33.4	1.15

* C_0 is in $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. The experimental values refer to the liquid lead-potassium iodide interface and are taken from Graves²⁾. The other values are calculated for the hard wall-charged hard spheres interface, the parameters of the charged hard spheres liquid being chosen to simulate potassium iodide.

L'incremento simmetrico della capacità allontanandosi dal p.z.c.
è in accordo qualitativo con i risultati sperimentali.

CAPITOLO 6

DISCUSSIONE CONCLUSIVA

In questa tesi si è voluto fornire una rapida rassegna sullo stato attuale delle teorie sulle proprietà delle superfici ed interfacce dei fluidi classici coulombiani.

Si è presentato inoltre un dettagliato resoconto del lavoro da noi svolto che può essere così riassunto:

Per il plasma classico monocomponente

- 1) si è applicato lo schema M.H.N.C. al calcolo dei profili di densità dell'interfaccia O.C.P. / parete dura; i risultati così ottenuti sono da ritenersi in buon accordo con la simulazione per tutti i valori di Γ considerati.
- 2) si sono calcolati i profili di densità per la superficie libera dell'O.C.P. in regime di accoppiamenti medio - bassi ottenendo risultati in accordo mediocre con la simulazione.

Per l'interfaccia elettrodo / sale fuso

si è considerato un modello semplificato del sistema e si è calcolata la capacità differenziale C_d mediante due teorie approssimate. Si è discusso il confronto tra questi risultati teorici ed i risultati sperimentali.

Mentre consideriamo concluso l'esame del sistema O.C.P. / parete (almeno fino alla disponibilità di ulteriori risultati di simulazione) il problema della superficie libera presenta ancora molte possibilità di sviluppo, tra le quali è il caso di citare:

l'estensione di teorie integrali quali l'H.N.C. e la M.H.N.C. alla superficie libera; il calcolo dei profili di densità e delle altre proprietà superficiali per valori elevati di Γ e soprattutto l'uso dei risultati ottenuti per l'O.C.P. come primo passo nell'analisi delle superfici dei metalli alcalini.

Il lavoro futuro sarà però rivolto soprattutto allo studio delle superfici ed interfacce degli elettroliti; il programma che intendiamo realizzare comprende:

un riesame delle teorie integrali degli elettroliti omogenei al fine di ottenere risultati affidabili da applicare allo studio dei sistemi inomogenei;

l'applicazione delle teorie H.N.C. ed M.H.N.C. al calcolo dei profili di densità e della capacità per l'interfaccia parete dura / sale fuso;

l'estensione delle teorie integrali sopra menzionate allo studio della superficie libera.

APPENDICE 5.1 CAPACITA' AL P.Z.C. IN M.S.A.

Per il sistema simmetrico in cui $\sigma_+ = \sigma_- = \sigma$ Blum (39) ha mostrato che la capacità interfacciale al p.z.c. è data da:

$$C_{0(MSA)} = \frac{\epsilon}{4\pi} 2\Gamma \quad (1)$$

dove 2Γ è una generalizzazione dell'inverso della lunghezza di schermo di Debye.

Si dimostra che la stessa formula è valida nel caso asimmetrico.

A questo scopo si fissi l'attenzione su di uno ione particolare nel liquido di sfere dure cariche e lo si consideri come una sonda del potenziale in un processo di caricamento alla Debye.

Questo è formalmente fatto considerando la presenza di una terza specie ionica nell'elettrolita. La terza specie è costituita da ioni di carica Z_3e e densità ρ_3 .

La caduta di potenziale tra la superficie delle ione e l'infinito è:

$$\varphi\left(\frac{\sigma_3}{2}\right) - \varphi(\infty) = \frac{Z_3e}{\epsilon} \int_{\frac{\sigma_3}{2}}^{\infty} \frac{dr}{r^2} + \frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_i \rho_i Z_i \int_{\frac{\sigma_3}{2}}^{\infty} \frac{dr}{r^2} \int_{\frac{\sigma_3}{2}}^r dr' r'^2 h_{3i}(r') \quad (2)$$

dove $h_{3i}(r)$ è la funzione di correlazione totale tra lo ione centrale di specie 3 e gli ioni di specie i.

Sfruttando la relazione di neutralità l'equazione (2) può essere riscritta:

$$\varphi\left(\frac{\sigma_3}{2}\right) - \varphi(\infty) = \frac{2Z_3e}{\epsilon \sigma_3} + \frac{2e}{\epsilon} \sum_i \rho_i Z_i J_{i3} \quad (3)$$

dove:

$$J_{i3} \equiv 2\pi \int_0^{\infty} dr r h_{i3}(r) \quad (4)$$

Le quantità J_{ij} sono calcolate esplicitamente dall'M.S.A.; si ottiene:

$$\sum_i p_i z_i J_{i3} = N_3 - \frac{\pi}{6} \sum_i p_i \sigma_i^3 N_i - \frac{\pi}{4} \sum_i p_i z_i \sigma_i^2 \quad (5)$$

dove:

$$N_i = - \left(\Gamma z_i + \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_i P_n \right) / (1 + \Gamma \sigma_i) \quad (6)$$

Δ , P_n e Γ sono quantità che compaiono nella soluzione della M.S.A. Considerando il limite $\beta_3 \rightarrow 0$ questi parametri assumono il valore appropriato per il sistema bicomponente.

Si ottiene:

$$\varphi\left(\frac{\sigma_3}{2}\right) - \varphi(\infty) = \frac{2e z_3}{\epsilon \sigma_3 (1 + \Gamma \sigma_3)} + \left(\text{termini indipendenti} \right)_{\text{da } z_3} \quad (7)$$

Differenziando questa espressione rispetto a z_3 e si ha:

$$C = \frac{1}{2} \epsilon \sigma_3 (1 + \Gamma \sigma_3) \quad (8)$$

Il caso della parete piana è riottenuto considerando la capacità per unità di superficie dello ione di specie 3 nel limite $\sigma_3 \rightarrow \infty$ con la prescrizione:

$$\beta_3 \sigma_3^3 \rightarrow 0$$

Si ottiene facilmente:

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi} 2\Gamma$$

APPENDICE 4.1 - SOLUZIONI DELL'EQUAZIONE PER IL PROFILO

DI DENSITA' NELLO SCHEMA M.H.N.C.

L'equazione per il profilo di densità è la (4) del § 4.4.1:

$$(A4.1) \quad \begin{cases} \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\rho(z)}{\rho_0} = -\beta e \varphi(z) + \psi(z) - b(z) & z > 0 \\ \rho(z) = 0 & z < 0 \end{cases}$$

dove $\varphi(z)$ è il potenziale elettrostatico e $\psi(z)$ è dato da:

$$\psi(z) = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dy h(y) \int_{|y-z|}^{\infty} ds s [c^{bulk}(s) + \frac{\beta e^2}{s}] \quad (A4.2)$$

L'equazione (A4.1) va risolta autoconsistentemente con l'equazione di Poisson:

$$\frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} = -4\pi e [\rho(z) - \rho_0] \quad (A4.3)$$

con le condizioni al contorno:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi(z)}{dz} &= -4\pi\sigma \\ \lim_{z \rightarrow \infty} \varphi(z) &= 0 \end{aligned} \quad (A4.4)$$

σ è la densità di carica superficiale.

La soluzione iterativa della (A4.1) presenta seri problemi di convergenza se non si garantisce la neutralità elettrostatica delle soluzioni ad ogni passo di iterazione. Per garantire tale neutralità si combina l'equazione (A4.1) con la (A4.3) (29,21) sommando $d^2\varphi/dz^2$ ad entrambi i membri della (A4.1). Risistemando i termini si ottiene:

$$\frac{d^2 \varphi(z)}{dz^2} - \beta e \varphi(z) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\rho(z)}{\rho_0} - \psi(z) - 4\pi e [\rho(z) - \rho_0] = T(z) \quad (A4.5)$$

L'equazione (A4.5) è facilmente integrata con l'inclusione automatica delle condizioni (A4.4):

$$\varphi(z) = -\frac{1}{2\nu} \left[\int_z^\infty e^{-\nu y} \pi(y) dy \right] e^{\nu z} + \\ -\frac{1}{2\nu} \left[C + \int_0^z e^{\nu y} \pi(y) dy \right] e^{-\nu z} \quad (A4.6)$$

dove:

$$C = \int_0^\infty e^{-\nu y} \pi(y) dy - 8\pi\sigma$$

e:

$$\nu = \sqrt{\beta e}$$

La procedura di iterazione si svolge quindi nel seguente modo: si parte da un profilo di densità iniziale $\rho_0(z)$ e si calcolano $\varphi(z)$ dalla (A4.6) e $\psi(z)$ dalla (A4.2). Mediante la (A4.1) si ottiene il nuovo profilo di densità $\rho_1(z)$.

Si calcola la variazione:

$$\Delta = \int_0^\infty dz [\rho_1(z) - \rho_0(z)]^2$$

Se Δ è minore della tolleranza stabilita il procedimento ha termine, altrimenti ricomincia con $\rho_1(z)$ al posto di $\rho_0(z)$.

BIBLIOGRAFIA

- 1) C. A. Croxton - 'Statistical Mechanics of the liquid surface'
John Wiley and Sons (1980) New York
- 2) J. O'M. Bockris e A. K. N. Reddy - 'Modern electrochemistry'
Plenum Press (1970) New York
- 3) M. Baus e J. P. Hansen - Phys. Reports 59 1 (1980)
- 4) M. Parrinello e M. P. Tosi - Riv. N. Cimento 2 (1979) N° 6
- 5) D. Henderson e L. Blum - J. Chem. Phys. 69 5441 (1978)
D. Henderson, L. Blum e J. L. Lebowitz - J. Electroanal.
Chem. 102 315 (1979)
D. Henderson e L. Blum - J. Chem. Phys. 75 2025 (1981)
- 6) W. Olivares e D. A. McQuarrie - J. Phys. Chem. 84 863 (1980)
- 7) H. Tetsuji - J. Chem. Phys. 75 5974 (1981)
- 8) L. Blum et al. - J. Chem. Phys. 75 5974 (1981)
- 9) J. G. Kirkwood e F. P. Buff - J. Chem. Phys. 17 338 (1949)
- 10) D. G. Triezenberg e R. Zwanzig - Phys. Rev. Lett. 28 1183 (1972)
- 11) G. Senatore, M. P. Tosi - N. Cimento 56B, 169 (1980)
- 12) R. Evans e T. J. Sluckin - Mol. Phys. 40 413 (1980)
- 13) R. Lovett, C. Y. Mou e F. P. Buff - J. Chem. Phys. 65 570 (1976)
- 14) A. B. Bhatia, N. H. March e M. P. Tosi - Phys. Chem. Liq. 9
229 (1980)
- 15) P. Hohenberg e W. Kohn - Phys. Rev. 136 B864 (1964)
N. D. Mermin - Phys. Rev. 137 A1414 (1965)
W. Kohn e L. J. Sham - Phys. Rev. 140 A1133 (1965)

- 16) S. L. Carnie, D. Y. Chan, D. J. Mitchell e B.W. Ninham -
J. Chem. Phys. 74 1472 (1981)
- 17) D. Henderson, F. Abraham, J. A. Barker - Mol. Phys. 31 1291
(1976)
- 18) J. P. Badiali, M. L. Rosinberg e J. Goodisman - J. Electroanal.
Chem. 130 31 (1981)
- 19) J. Goodisman e M. L. Rosinberg - J Phys. C16 1143 (1983)
- 20) R. Evans e Kumaravadivel - J. Phys. C9 1891 (1976)
- 21) J. P. Badiali, M.L. Rosinberg, D. Levesque e J.J. Weiss -
J. Phys. C16 2183 (1983)
- 22) P. Ballone, G. Senatore e M. P. Tosi - Lettere al Nuovo
Cimento 31 619 (1981)
- 23) M. L. Rosinberg, J.P. Badiali e J. Goodisman - J. Phys. C16
4487 (1983)
- 24) Y. Rosenfeld e N. W. Ashcroft - A20 1208 (1979)
- 25) J. P. Hansen - Phys. Rev. A8 3096 (1976) e tavole di $c(r)$
inviata da De Witt.
- 26) F. Lado - Phys. Rev. A8 2548 (1973)
F. Lado - Phys. Lett. 89A 196 (1982)
- 27) J. L. Lebowitz - Phys. Rev. 133 A895 (1965)
- 28) P. Ballone, G. Pastore e M. P. Tosi - Inviato per la pubbli-
cazione.
- 29) A. Alastuey e D. Levesque - Mol Phys. 47 1349 (1982)

- 30) A. Alastuey e J. J. Weiss - J. Phys. C16 2449 (1983)
- 31) J. P. Badiali, M. L. Rosinberg - J. Chem. Phys. 76 3264 (1982)
- 32) M. L. Rosinberg e J. P. Badiali - J. PHYS. C16
- 33) R. M. Nieminen e N. W. Ashcroft - Phys. Rev. A24 560 (1981)
S. M. Foiles e N. W. Ashcroft - Phys. Rev. B25 1366 (1982)
- 34) M. J. Gillan - J. Phys. C7 L1 (1974)
- 35) M. S. Wertheim - J. Chem. Phys. 65 2377 (1976)
- 36) P. Ballone, G. Senatore e M. P. Tosi - N. Cimento 65B
293 (1981)
- 37) P. Ballone, G. Senatore e M. P. Tosi - Physica 119A 356 (1983)
- 38) K. R. Painter, P. Ballone, M. P. Tosi, P. J. Grout e N.H.
March - Surface Sci. 131 (1983)
- 39) L. Blum - J. Phys. Chem. 81 136 (1977)
- 40) G. J. Janz - 'Molten Salts Handbook' Academic Press New York
- 41) M. C. Abramo, C. Caccamo, G. Pizzimenti, M. Parrinelle e
M. P. Tosi - J. Chem. Phys. 68 2889 (1978)
- 42) P. Ballone, G. Pastore, M. P. Tosi, K. R. Painter, P. J.
Grout e N. H. March - inviato per la pubblicazione
- 43) A. D. Graves - J. Electroanal. Chem. 25 (1970) 349