

Università degli Studi di Milano
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Corso di laurea in Fisica

**ANALISI SPERIMENTALE E TEORICA
DEL CARICAMENTO IN IDROGENO E
DEUTERIO DI FILM DI PALLADIO**

(Codici PACS 11.00, 66.30, 72.80.G, 81.40.R)

Relatore:

Prof. Luigi Zanotti

Correlatore:

Prof. Emilio Del Giudice

Correlatori esterni:

Prof. Francesco Scaramuzzi

Dott.sa Antonella De Ninno

Tesi di laurea di
Giannetti Claudio
Matricola n. 532835

Anno Accademico 1999/2000

**LA RAGIONE E' UN LUME;
LA NATURA VUOL ESSERE ILLUMINATA DALLA RAGIONE,
NON INCENDIATA**

G. Leopardi

INDICE

Introduzione

Capitolo 1

CARICAMENTO DI UN CAMPIONE DI PALLADIO MEDIANTE ELETTROLISI E STUDIO DELLA CALORIMETRIA IN UNA CELLA ELETTROLITICA1

- 1.1 Caricamento in deuterio di un campione di palladio mediante elettrolisi2
- 1.2 Calorimetria su cella elettrolitica.....3
- 1.3 Bilancio energetico dell'elettrolisi di D₂O con un catodo di palladio6

Capitolo 2

SVILUPPO DI UNA TECNICA CALORIMETRICA MEDIANTE USO DI TERMORESISTENZE E COMMENTI SU ALCUNI RISULTATI OTTENUTI15

- 2.1 Apparato sperimentale16
- 2.2 Misure della resistenza del catodo21
- 2.3 Calibrazioni della cella con flusso22
- 2.4 Esperimenti con cella a flusso31
- 2.5 Calibrazioni della cella statica38
- 2.6 Esperimenti con la cella statica48

Capitolo 3

SVILUPPO DI UNA TECNICA CALORIMETRICA MEDIANTE USO DI TERMOCAMERA A INFRAROSSI.....53

- 3.1 Motivi dello sviluppo di una tecnica calorimetrica mediante termocamera54
- 3.2 Progettazione della nuova cella55
- 3.3 Termocamera59
- 3.4 Acquisizione immagini64
- 3.5 Acquisizione dati del sistema66
- 3.6 Conversione tra toni di grigio e temperatura73
- 3.7 Calibrazione del sistema con catodo di cromo78
- 3.8 Calibrazione del sistema con catodo di palladio80
- 3.9 Sviluppi futuri91

Capitolo 4

MISURE DI VARIAZIONE DI RESISTENZA DEL PALLADIO DURANTE IL CARICAMENTO E ANOMALIE RISCOSE93

4.1 Risultati delle misure di resistenza	94
4.2 Distribuzione di potenziale sul catodo.....	96
4.3 Diffusione di D(H) all'interno del reticolo metallico	101
4.4 Parallelo tra resistenza del catodo e dell'elettrolita	104
4.5 Misure di resistenza a bassa temperatura	107
4.6 Apparato sperimentale per misure a bassa temperatura	108
4.7 Risultati delle misure di resistenza a bassa temperatura.....	112

Capitolo 5

TEORIA DELLA COERENZA QUANTO-ELETTRODINAMICA, APPLICAZIONE AL SISTEMA Pd/H E SPIEGAZIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI117

5.1 Teoria quantistica dei campi.....	118
5.2 Integrale sui cammini e dinamica del sistema	121
5.3 QED applicata ad un plasma	125
5.4 Frazione Coerente.....	129
5.5 Schematizzazione del sistema Pd/H ed effetto Coehn-Aharonov	130
5.6 Plasma di ioni D^+ e calcolo della Frazione Coerente relativa	132
5.7 Plasma di elettroni 4d e calcolo della Frazione Coerente relativa.....	137
5.8 Spiegazione delle anomalie nelle misure di resistenza effettuate e di alcune proprietà note in letteratura, alla luce della QED.....	145

Bibliografia

Introduzione

Il contenuto della tesi è costituito da uno studio del sistema palladio/idrogeno dal punto di vista sperimentale e teorico. L'attività sperimentale è stata svolta durante l'anno 2000 presso il centro di ricerche E.N.E.A. di Frascati, nell'ambito del progetto NHE, che si pone come obiettivo la verifica dei fenomeni che possono essere catalogati come "fusione fredda" e che, nel corso degli ultimi anni, sono stati oggetto di numerose controversie. Più in generale le ricerche sono finalizzate allo studio di numerose proprietà del palladio, tra cui la grande capacità di assorbimento dell'idrogeno e dei suoi isotopi, caratteristica che rende questo materiale interessante nell'ambito dello sviluppo di nuove tecnologie che permettano di usare la combustione dell'idrogeno come fonte energetica sicura e pulita. Il lavoro sperimentale procede affiancato all'analisi del sistema Pd/H all'interno del quadro teorico sviluppato dal Prof. G. Preparata. E' proprio alla luce della teoria della coerenza quanto-elettrodinamica nella materia condensata che nasce l'idea di utilizzare un campione di palladio ad alta resistività per poter sfruttare un effetto di "intrappolamento" dell'idrogeno (o deuterio) all'interno del metallo, noto come effetto Coehn-Aharanov. Grazie a questa teoria, inoltre, trovano una logica spiegazione alcune particolari proprietà del sistema Pd/H da noi rilevate, in accordo con altre caratteristiche già note in letteratura.

In particolare verrà, dapprima, descritto lo sviluppo di una tecnica calorimetrica "tradizionale" su celle elettrolitiche, che si basa sulla misura della temperatura dell'elettrolita all'interno del sistema, tramite una termoresistenza, quindi sarà presentato lo sviluppo di una nuova tecnica che si basa sull'utilizzo di una termocamera a infrarossi e che permette di ottenere una sensibilità pari al caso precedente, ma, in più, una serie di vantaggi notevoli. Durante gli esperimenti vi è stata l'evidenza di un comportamento anomalo dell'andamento della resistenza del palladio in funzione del

caricamento, rispetto a quanto noto in letteratura per campioni bulk. Questo comportamento può essere ricondotto alle particolari caratteristiche strutturali dei campioni di palladio da noi utilizzati. Per trovare una giustificazione a questo fenomeno, verrà studiato il sistema Pd/D all'interno del quadro teorico sviluppato dal Prof. G. Preparata e verrà mostrato che il sistema si comporta come se si trovasse ad una "temperatura efficace" maggiore di quella reale, in accordo con altri risultati sperimentali disponibili in letteratura.

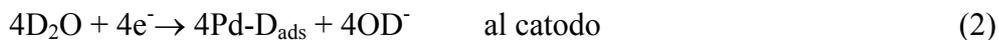
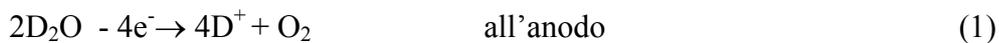
Capitolo 1

CARICAMENTO DI UN CAMPIONE DI PALLADIO MEDIANTE ELETTROLISI E STUDIO DELLA CALORIMETRIA IN UNA CELLA ELETTROLITICA

In questo primo capitolo viene descritto il processo di caricamento del palladio mediante elettrolisi di H_2O o D_2O . Applicando opportune differenze di potenziale tra un anodo e un catodo di palladio si riesce a ottenere una “pressione efficace” per gli ioni H^+ o D^+ elevatissima, che permette di raggiungere caricamenti prossimi a $x=1$ ($x=H/Pd$). Oltre a questo tipo di processo è possibile caricare un campione di palladio in atmosfera gassosa, ma è necessario, per ottenere caricamenti equivalenti, applicare pressioni molto elevate, fatto che rende questo metodo meno pratico. In seguito è presentata una modellizzazione della risposta della cella elettrolitica alla dissipazione di calore al suo interno, che ci permette di perfezionare un metodo calorimetrico semplice che si basa sulla determinazione, attraverso opportune calibrazioni, del coefficiente di dissipazione termica del sistema. Poiché l’obiettivo è sviluppare una calorimetria di sensibilità pari a qualche decina di milliwatt, vengono studiati tutti i contributi, dovuti a possibili reazioni chimiche, che potrebbero alterare i risultati.

1.1 Caricamento in deuterio di un campione di palladio mediante elettrolisi

E' nota da tempo la proprietà del palladio di assorbire idrogeno o deuterio in grande quantità. Un metodo per raggiungere alti valori di caricamento è quello di effettuare elettrolisi di H₂O (oppure D₂O) in una cella elettrochimica, il cui catodo sia di palladio. Le reazioni che avvengono sono:



Se il palladio non assorbe il deuterio si ha la ricombinazione superficiale:



La reazione netta è, quindi:



dove l'ossigeno gorgoglia sull'anodo, mentre il deuterio si sviluppa in forma gassosa sul catodo di palladio. La reazione (3) non ha, però, il 100% di efficienza, poiché parte del deuterio non evolve sotto forma gassosa, ma viene assorbito dal reticolo di Pd:



Si forma, così, un composto non stoichiometrico PdD_x, dove $x=D/Pd$ è il caricamento del metallo che può raggiungere valori tanto più elevati, quanto più viene soppressa la (3) e favorita la (5).

E' noto [1] come, applicando una sufficiente differenza di potenziale tra anodo e catodo, si possano ottenere dei caricamenti elevati fino a $x \cong 1$. Questo valore è enorme pensando al fatto che, per ottenere la stessa concentrazione per mezzo della compressione di D₂, si dovrebbero utilizzare pressioni elevatissime a causa dell'andamento molto ripido del diagramma delle fasi per il sistema D(opp.H)/Pd quando $x > 0.6$ (fig1.1).

La composizione di PdD_x che si ottiene, invece, tramite elettrolisi, dipende dal sovrapotenziale catodico (η) che determina la fugacità di D₂ [3] in prossimità della superficie del Pd. La relazione teorica [4] tra η e f_{D_2} è:

$$f_{D_2} = \exp(-2F\eta/RT) \quad (6)$$

dove f_{D_2} è la fugacità del deuterio gassoso in prossimità della superficie del catodo, F è la costante di Faraday, R la costante dei gas perfetti e T la temperatura del sistema. Se consideriamo $\eta = -0.5V$ si ottiene $f_{D_2} \approx 10^{16}$ bar per $T = 300^\circ K$. Si può, quindi, pensare di ottenere dei caricamenti molto elevati applicando per un certo intervallo di tempo un'adeguata differenza di potenziale tra un elettrodo di Pd e uno di un altro materiale, immersi in H_2O o D_2O . In particolare verrà usata una soluzione elettrolita LiOD o LiOH molto diluita ($M < 10^{-2}$) che facilita l'elettrolisi, ma limita al massimo le reazioni chimiche secondarie, che potrebbero disturbare la calorimetria.

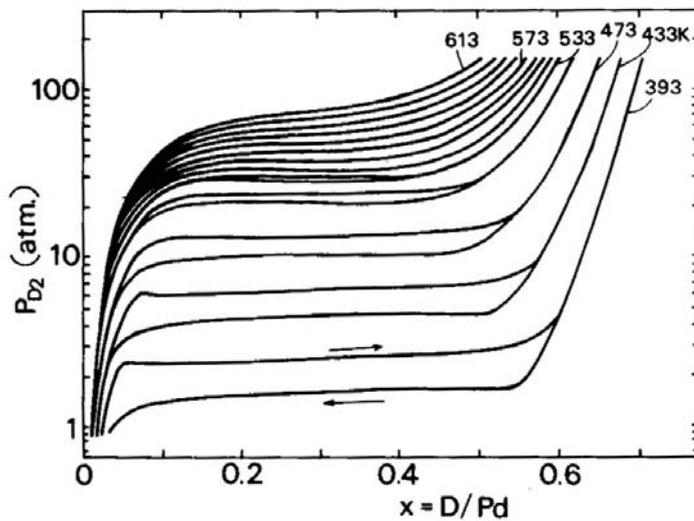


Figura 1.1 - Caricamento del Pd in funzione della pressione di D_2 a diverse temperature [2].

1.2 Calorimetria su cella elettrolitica

Qualsiasi sistema fisico deve soddisfare il 1° principio della termodinamica, che stabilisce che l'aumento di energia interna del sistema (ΔU) è pari alla somma del calore assorbito (Q) e del lavoro compiuto dall'esterno sul sistema (L_{ext}). In termini infinitesimi si ha:

$$dU = \delta Q + \delta L_{ext} \quad (7)$$

Conoscendo l'espressione di δQ ($C_p \Delta T$, a pressione costante) e tenendo conto del fatto che sul sistema non viene compiuto lavoro dall'esterno ($pdV=0$) si ha:

$$C_p \Delta T = \delta U \quad (8)$$

differenziando da entrambe le parti si ottiene:

$$\frac{dC_p \Delta T}{dt} = W_{ext} \quad (9)$$

dove C_p è la capacità termica del sistema a pressione costante e W_{ext} è la potenza che viene fornita al sistema, meno quella che viene dissipata verso l'esterno. Assumendo costante C_p e considerando $W_{out}=a(\Delta T, T_{cella}, t) \cdot \Delta T$, la (9) diventa:

$$C_p \frac{d\Delta T}{dt} = (W_{in} - a(\Delta T, T_{cella}, t) \cdot \Delta T) \quad (10)$$

dove W_{in} è la potenza dissipata nel sistema e $a(\Delta T, T_{cella}, t)$ è il coefficiente di dissipazione del sistema che verrà determinato attraverso opportune calibrazioni della cella. Assumendo a indipendente da ΔT , T_{cella} e t (vedi graf.2.6), la (10) si può riscrivere:

$$C_p \left(\frac{d\Delta T}{dt} + \frac{1}{\tau} \Delta T \right) = W_{in} \quad (11)$$

con $\tau=C_p/a$ che rappresenta la costante di tempo del sistema. La (11) può essere riscritta nel seguente modo:

$$C_p \frac{d(e^{t/\tau} \Delta T)}{dt} e^{-t/\tau} = W_{in} \quad (12)$$

integrando la (12) si ottiene la soluzione dell'equazione:

$$C_p \Delta T = e^{-t/\tau} \int_0^t W_{in}(t') e^{t'/\tau} dt' + C_p \Delta T(t=0) \quad (13)$$

Se la potenza che viene fornita al sistema è costituita da un gradino: $W_{in}=0$ se $t<0$ e $W_{in}=w$ se $t>0$, avremo:

$$C_p (\Delta T - \Delta T_0) = e^{-t/\tau} [\tau w e^{t'/\tau}]_0^t = w \tau (1 - e^{-t/\tau}) \quad (14)$$

Se applichiamo, dunque, un gradino di potenza, ci aspettiamo, se le ipotesi fatte sono giuste, una crescita della temperatura della cella simile a quella riportata in fig. 1.2. Allo stato stazionario ($d\Delta T/dt=0$) si ha $W_{in}=W_{out}=a\Delta T$. Studiando la risposta del sistema ad

un gradino di potenza, si può ricavare il coefficiente di dissipazione della cella a . Nel caso di presenza di una potenza incognita W_x avremo, allo stato stazionario, $W_{in} + W_x = a\Delta T$, da cui potremo ricavare $W_x = a\Delta T - W_{in}$.

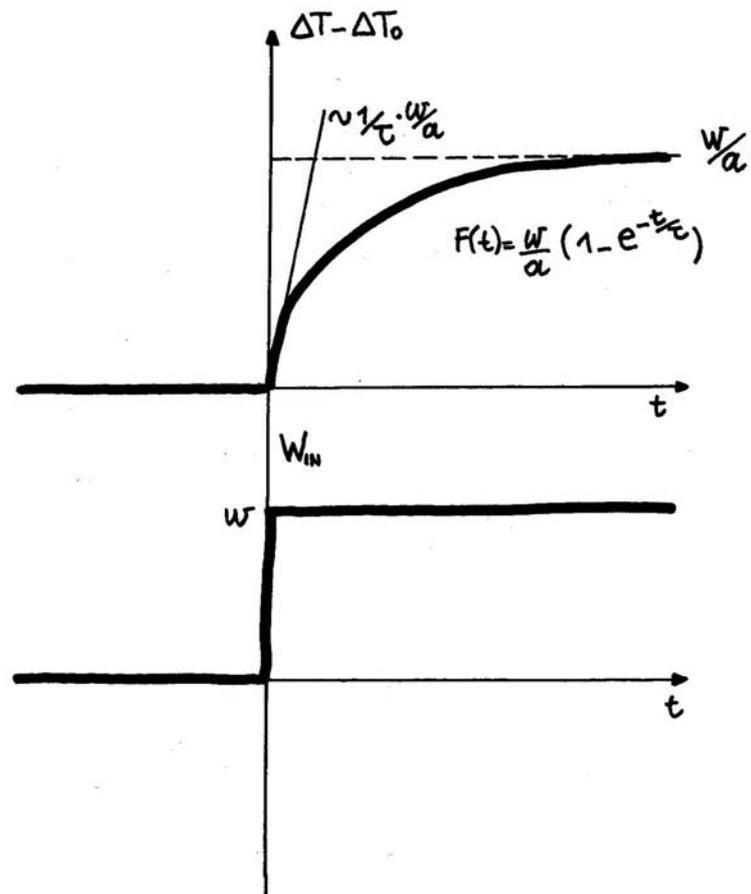


Figura 1.2 - Innalzamento della temperatura della cella, se viene applicato un gradino di potenza.

In questo modello sono state fatte due approssimazioni, la cui validità va discussa. Per quanto riguarda l'assunzione che il coefficiente di dissipazione del sistema sia costante e indipendente da ΔT , T_{cella} e t , essa è confermata dai risultati sperimentali (vedi graf. 2.6), che mostrano come la relazione tra l'innalzamento della temperatura della cella e la potenza immessa nel sistema sia lineare, almeno fino a $P \approx 500 \text{mW}$, potenza che non verrà mai superata nel corso degli esperimenti. Anche l'assunzione che la capacità termica del sistema sia costante è ragionevole, poiché la diminuzione del volume di D_2O all'interno della cella è molto lenta. Dalla legge di Faraday si ottiene

l'espressione del numero di moli di D₂O che vengono dissociate in un intervallo di tempo ΔT_{exp} , se scorre una corrente I:

$$n_{\text{D}_2\text{O}} = (I/2F) \cdot \Delta T_{\text{exp}} \quad (15)$$

I valori tipici di corrente di elettrolisi sono $I < 10 \text{ mA}$, per cui se consideriamo $\Delta T_{\text{exp}} = 15 \text{ h}$ otteniamo che il numero di moli di D₂O che viene dissociato è 0.0028, cioè circa l'1% del numero di moli originario che è pari a 0.28, avendo circa 5cc di acqua all'interno della cella. Inoltre la capacità termica del sistema sarà data dalla somma della capacità termica del volume d'acqua e di quella del resto della cella (teflon) che costituisce la parte preponderante e che rimane costante nel tempo. Si può, dunque, trascurare la variazione di C_p dovuta alla variazione del volume dell'acqua nella cella.

1.3 Bilancio energetico dell'elettrolisi di D₂O con un catodo di palladio

Per effettuare una valutazione corretta della calorimetria, si deve porre molta attenzione al calcolo di W_{in} , cioè la potenza dissipata all'interno della cella, in maniera tale da non trascurare alcun contributo. Essa sarà data dalla somma di una serie di termini che verranno presentati e spiegati:

$$W_{\text{in}} = W_{\text{cat}} + W_{\text{el}} + W_{\text{bolle}} + W_{\text{dissoc}} + W_{\text{ass}} + W_{\text{dissol}} + W_{\text{ricomb}} \quad (16)$$

- W_{cat} : rappresenta la potenza che viene dissipata per effetto Joule, quando applichiamo una differenza di potenziale ai capi del catodo (V_{cat}). La sua espressione sarà:

$$W_{\text{cat}} = V_{\text{cat}} \cdot I_{\text{cat}} \quad (17)$$

dove I_{cat} è la corrente che scorre sul catodo.

- W_{el} : è la potenza che viene dissipata per elettrolisi. La sua espressione è più complicata di quella di W_{cat} , poiché si deve tenere conto del fatto che parte dell'energia fornita al sistema deve essere spesa per la dissociazione delle molecole di D₂O e solo la rimanente parte verrà dissipata all'interno del sistema per effetto Joule. Si avrà, dunque:

$$W_{\text{el}} = (V_{\text{el}} - V_0) \cdot I_{\text{el}} \quad (18)$$

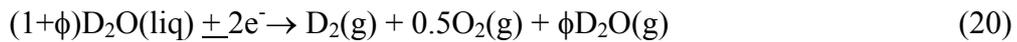
dove V_{el} è la differenza di potenziale applicata tra i due elettrodi, I_{el} è la corrente di

elettrolisi e V_0 è il potenziale necessario affinché avvenga la reazione di dissociazione dell'acqua (4) in condizioni isoterme. Per le reazioni a pressione costante ha un particolare significato la funzione termodinamica entalpia, definita come $H=U+PV$. A pressione costante la variazione di entalpia sarà data da: $\Delta H=\Delta U+P\Delta V$. Confrontando quest'ultima espressione con la (7) si ottiene $\Delta H=Q$; cioè l'entalpia rappresenta il calore scambiato dal sistema a pressione costante, se il lavoro compiuto dall'esterno è $P\Delta V$.

Per calcolare, dunque, la variazione di entalpia della reazione (4) si deve tenere conto che, quando avviene l'elettrolisi, i prodotti gassosi evolvono mischiandosi a $D_2O(g)$ [3]. Assumendo che il contenuto di $D_2O(g)$ nei gas D_2 e O_2 corrisponda allo stato di saturazione alla temperatura T , come generalmente ipotizzato nel caso di H_2O [5], il contenuto di D_2O rimosso con una mole di D_2 sarà:

$$\phi=1.5p_{D_2O}/(P-p_{D_2O}) \text{ moli} \quad (19)$$

dove p_{D_2O} è la pressione parziale di equilibrio di D_2O in una soluzione $LiOD+D_2O$. La (4) diventerà, assumendo il 100% di efficienza della corrente di elettrolisi:



Si può dimostrare [3] che:

$$\Delta H=-\Delta H_f^0(D_2O, liq)_{T_2}+(1+\phi)\Delta H_{heat}^0(D_2O, liq)]_{T_1}^{T_2}+\phi\Delta H_{evap}^0(D_2O)_{T_2} \quad (21)$$

dove ΔH_f^0 è l'entalpia standard di formazione, ΔH_{heat}^0 è l'entalpia standard necessaria per scaldare D_2O da T_1 a T_2 e ΔH_{evap}^0 è l'entalpia standard di evaporazione. La dipendenza di ΔH dalla temperatura è data dalla legge di Kirchhoff:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT \quad (22)$$

dove C_p^0 è la capacità termica standard di $D_2O(liq)$. Conoscendo la dipendenza di C_p^0 e di p_{D_2O} dalla temperatura T [3-6-7], si può finalmente ricavare il valore di ΔH per diversi valori di T (con $T_1=298.15^\circ K$) e di P (tab.1).

Per calcolare V_0 si deve considerare l'espressione dell'energia libera: $G=H-TS$, dove S è l'entropia del sistema. Nel caso di reazione isoterma, la variazione dell'energia libera sarà data da:

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \quad (23)$$

Il potenziale elettrochimico corrispondente a ΔG , viene calcolato tramite l'equazione di Nernst:

$$V_0 = -\Delta G/nF + (RT/nF) \ln Q \quad (24)$$

dove n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione ($n=2$ nel nostro caso) e Q è il rapporto tra il prodotto delle attività dei prodotti e il prodotto delle attività dei reagenti: $Q = (a_{D_2}) \cdot (a_{O_2}) / (a_{D_2O})$. Poiché l'attività dell'acqua è uguale a uno (per soluzioni molto diluite) e considerando che i gas evolvano a pressione uguale a 1 atm (stato standard), si ha $Q=1$, da cui:

$$V_0 = -\Delta G/nF = (-\Delta H + T\Delta S)/nF \quad (25)$$

L'energia $\Delta H = T\Delta S - nFV_0$ necessaria per la dissociazione sarà fornita in parte sottoforma di energia elettrica e in parte sottoforma di energia termica ($T\Delta S$). Poiché, in genere si usano differenze di potenziale molto maggiori di V_0 , per poter ottenere un caricamento elevato, l'energia necessaria alla dissociazione dell'acqua sarà fornita quasi interamente dal termine elettrico [3]. Quindi l'espressione di V_0 sarà:

$$V_0 = -\Delta H/2F \quad (26)$$

Nella tabella 1 riportiamo sono riportati i valori di ΔH e V_0 per diverse temperature e diverse pressioni [3].

T/°C	$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$ a P/bar			V_0/V a P/bar		
	0.98	1.00	1.02	0.98	1.00	1.02
25	296.573	296.533	296.494	1.53689	1.53668	1.53648
30	297.522	297.471	297.417	1.54181	1.54155	1.54127
35	298.723	298.645	298.571	1.54804	1.54763	1.54725
40	300.237	300.127	300.028	1.55588	1.55531	1.55480

Tabella 1 - Valori di ΔH e V_0 per diverse temperature e diverse pressioni.

Nel corso dell'esperimento, le temperature del bagno e della cella saranno sempre intorno ai 25°C e con una differenza tra loro dell'ordine di qualche grado; prendendo quindi $V_0=1.54$, compieremo un errore relativo $\varepsilon\% = 0.01V/1.54V = 0.006$, cioè minore

dell'1% e quindi più che accettabile. Allo stesso modo si può ricavare V_0 nel caso di elettrolisi di H_2O , ottenendo un valore pari a 1.48V.

- W_{bolle} : Quando i gas evolvono all'anodo e al catodo essi porteranno via una quantità di $D_2O(g)$ pari a ϕ , come spiegato in precedenza. Poiché la capacità termica di $D_2O(g)$ è minore di quella di $D_2O(liq)$ avremo come effetto una diminuzione dell'entropia del sistema e quindi il termine $W_{bolle}=\Delta H/\Delta t$ sarà negativo. Questo contributo può venire calcolato tramite l'espressione [8]:

$$W_{bolle}=(3I/4F)[p_{D_2O}/(P-p_{D_2O})]\cdot[(C_{p,D_2Og}-C_{p,D_2Oliq}) \Delta T+L_{D_2O}] \quad (27)$$

dove L_{D_2O} è il calore latente di evaporazione dell'acqua, P è la pressione atmosferica e p_{D_2O} è la pressione parziale di equilibrio di D_2O .

- W_{dissoc} : La somma delle capacità termiche di D_2 e O_2 è minore della capacità termica di D_2O , per cui si avrà una diminuzione dell'entropia del sistema associata all'elettrolisi dell'acqua. Il termine W_{dissoc} viene espresso [8] dalla:

$$W_{dissoc}=(I/2F)\cdot[(C_{p,D_2}+0.5C_{p,O_2}-C_{p,D_2O}) \Delta T] \quad (28)$$

- W_{ass} : La reazione di assorbimento del deuterio (o idrogeno) da parte del palladio è esotermica fino a $x \cong 0.8$ (vedi figg.1.4,1.5); al di sopra di questi carichi non si hanno a disposizione dati, ma, estrapolando l'andamento relativo a $x < 0.8$, si può ipotizzare che la reazione diventi endotermica per valori di x prossimi a 1. Il valore dell'entalpia di assorbimento dipende dalla fase in cui si trova il deuterio all'interno del reticolo di Pd. E' noto, infatti, come esistano almeno due fasi: α , per concentrazioni piccole, in cui gli atomi D si comportano in maniera simile ad un gas ideale, e β , per concentrazioni più elevate, in cui gli atomi di deuterio occupano i siti ottaedrici del reticolo metallico fcc. In fig 1.3 è riportato il diagramma delle fasi per il sistema H,D/Pd. A temperatura ambiente si ha una coesistenza delle due fasi fino a $x \cong 0.6$, dopodichè rimane accessibile solo la fase β . Come si vede dai due grafici riportati (figg.1.4,1.5) nella zona di coesistenza delle due fasi il valore di ΔH_{ass} è pari a $-3.5 \cdot 10^{-4}$ J·mol⁻¹ per D_2 e a $-2.2 \cdot 10^{-4}$ J·mol⁻¹ per H, per poi decrescere rapidamente per $x > 0.6$ (per confrontare i due valori si deve dividere il primo per 2, poiché esso si riferisce al numero di moli di D_2 e non di atomi D).

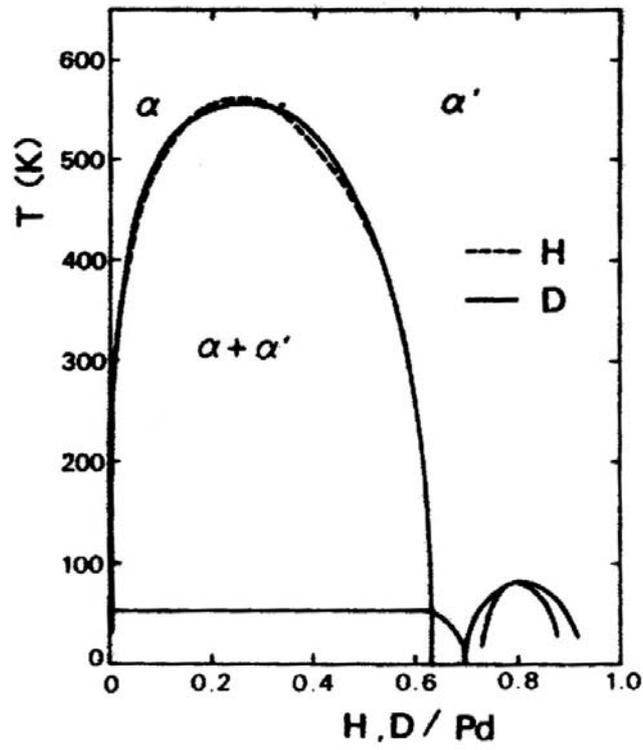


Figura 1.3 - Diagramma delle fasi ($\alpha'=\beta$) per il sistema H,D/Pd [2].

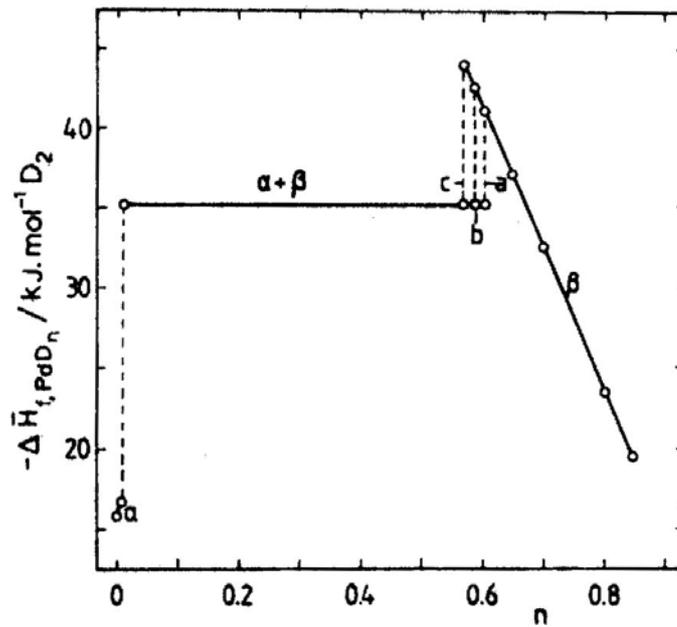


Figura 1.4 - Entalpia di formazione per il sistema D/Pd a 30(a), 50(b), 70(c)°C [6].

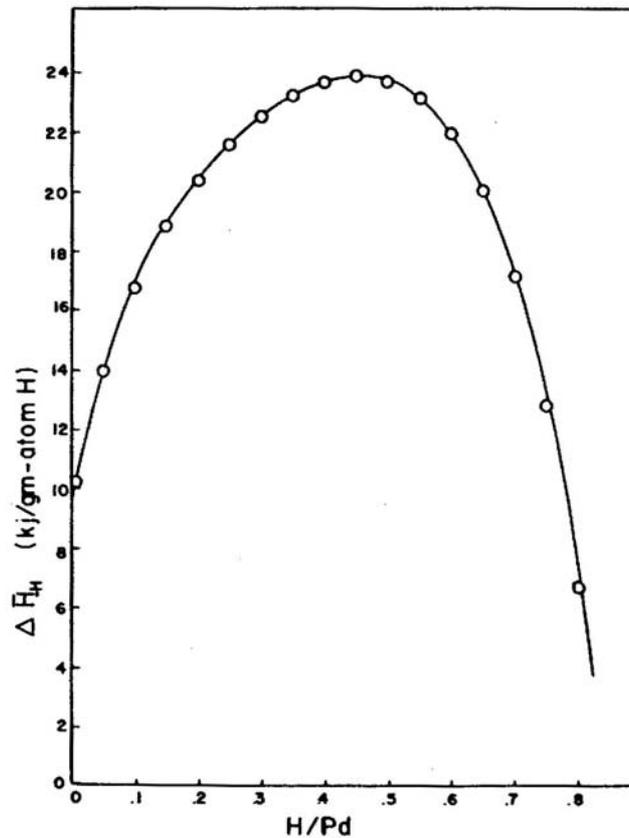


Figura 1.5 - Entalpia di disassorbimento per il sistema H/Pd [9].

Il contributo del termine W_{ass} deve essere tenuto presente nel caso in cui si consideri un intervallo di tempo in cui il caricamento non è costante, cioè soprattutto nei primi minuti degli esperimenti, in cui il caricamento aumenta rapidamente. Questo termine sarà, invece, trascurabile quando si è raggiunto un caricamento costante e nel caso in cui si effettui una calibrazione della cella sostituendo il palladio con un altro metallo che non assorbe deuterio o idrogeno. Il termine W_{ass} può essere calcolato come valore medio in certo intervallo ΔT :

$$W_{\text{ass}} = \Delta H_{\text{ass}} \cdot n_{\text{moliD}} / \Delta t \quad (29)$$

$-W_{\text{dissol}}$: Alcune molecole di O_2 e D_2 possono sciogliersi nella soluzione, dando luogo ad una variazione di entalpia. In letteratura non si hanno dati sulla solubilità di O_2 e D_2 in una soluzione di $LiOD + D_2O$, ma si può fare una stima in base ai valori relativi a H_2O [10]. Si trova che a $P=1\text{bar}$ sono disciolte circa $8.5 \cdot 10^{-5}$ moli di D_2 in 100ml di H_2O a

circa 25°C (quantità di acqua e temperatura comparabili a quelle che verranno usate per gli esperimenti). Poiché l'entalpia molare di dissoluzione è di circa $-4200\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 25°C, si ha una emissione di circa $4200\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot 8.5\cdot 10^{-5}\text{mol}=0.36\text{J}$. Lo stato di saturazione viene raggiunto in circa 60min, quindi il contributo in termini di potenza sarà: $0.36\text{J}/3600\text{sec}=0.1\text{mW}$, valore trascurabile rispetto alle potenze tipiche dissipate nel sistema.

- W_{ricomb} : Parte dell'ossigeno e del deuterio (o idrogeno) che evolvono possono ricombinarsi per riformare D_2O , emettendo una quantità di calore pari alla variazione di entalpia della reazione. La ricombinazione avviene se D_2 riesce a raggiungere l'anodo e ossidarsi, oppure se O_2 riesce a raggiungere il catodo e ridursi. È noto [10] come l'ossidazione di D_2 sull'anodo possa essere trascurata, mentre va considerata la reazione al catodo:



che avviene simultaneamente alla (2) che porta allo sviluppo di D_2 . La densità di corrente di elettrolisi sarà data dalla somma dei due contributi:

$$i_{\text{el}} = i_{\text{D}_2} + i_{\text{r}} \quad (31)$$

dove i_{r} è la densità di corrente di ricombinazione dovuta alla (28) e i_{D_2} è la densità di corrente dovuta alla (2). In [11] viene ricavato il rapporto $i_{\text{r}}/i_{\text{el}}$:

$$i_{\text{r}}/i_{\text{el}} = b / [2i_{\text{el}}((1+4i_{\text{el}}/b)^{1/2}-1)] \quad (32)$$

dove b è un parametro che tiene conto delle dimensioni delle bolle di D_2 che si formano sul catodo, della percentuale della superficie ricoperta da bolle e della velocità di evoluzione di D_2 . Questo fattore tiene conto del fatto che, perché avvenga la (30), l'ossigeno deve poter raggiungere il catodo e quindi attraversare una "membrana" formata dalle bolle di deuterio gassoso. Poiché la potenza dissipata nel sistema dalla ricombinazione di O_2 è $W_{\text{r}} = I_{\text{r}} \cdot V_0$ (I_{r} è la corrente di elettrolisi), si può calcolare il rapporto tra la potenza dovuta alla ricombinazione e la potenza dissipata nel sistema:

$$q_{\text{r}} = I_{\text{r}} V_0 / I_{\text{el}} (V_{\text{el}} - V_0) \quad (33)$$

In generale V_{cella} può essere espressa come $I_{\text{el}} \cdot R_{\text{cella}} + V_{\text{ca}}$, dove R_{cella} è la resistenza interna della cella e V_{ca} è il potenziale a circuito aperto. Sostituendo questa espressione di V_{cella} nella (33) e usando la (32), si ottiene:

$$q_{\text{r}} = [(1+4i_{\text{el}}/b)^{1/2}-1] / [(2i_{\text{el}}/b) \cdot (i_{\text{el}}/i_0 + V_{\text{ca}}/V_0 - 1)] \quad (34)$$

con $i_0 = V_0 / (R_{\text{cella}} A_{\text{cat}})$, dove A_{cat} è la superficie del catodo. Per densità di correnti abbastanza elevate si può approssimare la (34) a:

$$q_r \cong i_0 b^{1/2} \cdot i_{\text{el}}^{-3/2} \quad (35)$$

da cui si può osservare come il contributo della ricombinazione diminuisca rapidamente all'aumentare di i_{el} . Il valore del parametro b può essere determinato sperimentalmente: se misuriamo W_{out} in una cella in cui non avvengono altre reazioni, si avrà:

$$i_r = (W_{\text{out}} - W_{\text{in}}) / V_0 A_{\text{cat}} \quad (36)$$

Conoscendo i_r si può determinare, grazie alla (32), b e quindi q_r . In letteratura [12] esistono misure di q_r che mostrano come il suo valore possa essere anche pari a 1 per densità di corrente molto basse (0.1 mA/cm^2), mentre si riduce già a circa 0.01 per densità di corrente maggiori (10 mA/cm^2). Il termine W_{ricomb} sarà dato, dunque, da:

$$W_{\text{ricomb}} = q_r \cdot (V_{\text{el}} - V_0) I_{\text{el}} \quad (37)$$

In conclusione, è stato descritto il metodo di caricamento elettrolitico di un campione di palladio ed è stata presentata una modellizzazione della risposta della cella a sollecitazioni termiche. Sono stati, infine, studiati tutti i fenomeni chimici che avvengono nella cella elettrolitica tra i quali, come vedremo nel prossimo capitolo, il più importante è la ricombinazione del deuterio e dell'ossigeno e la conseguente formazione di D_2O . Poiché questo processo è esotermico, viene liberata una quantità di calore che potrebbe alterare i risultati calorimetrici ed è, quindi, necessaria un'accurata stima di questo processo.

Capitolo 2

SVILUPPO DI UNA TECNICA CALORIMETRICA MEDIANTE USO DI TERMORESISTENZE E COMMENTI SU ALCUNI RISULTATI OTTENUTI

In questo capitolo verrà descritto l'apparato sperimentale utilizzato per effettuare l'analisi del sistema Pd/D presso i laboratori di ricerca dell'E.N.E.A. di Frascati. Esso è costituito, in sostanza, da una cella elettrolitica posta in ambiente termostato all'interno della quale viene misurata la temperatura mediante una termoresistenza opportunamente calibrata. Peculiarità del sistema è l'utilizzo di un catodo ad alta resistività, costituito da una serpentina di palladio depositata su un supporto di vetro e progettato per sfruttare un effetto quantistico di intrappolamento del deuterio all'interno del palladio noto come effetto Coehn-Aharanov-Preparata, che verrà presentato più dettagliatamente nell'ultimo capitolo. Il sistema è in grado, inoltre, di effettuare misure della variazione di resistenza del palladio durante l'elettrolisi, in maniera tale da poter monitorare il caricamento del campione. Verranno presentate, quindi, una serie di calibrazioni effettuate sia per una cella attraversata da un flusso di elettrolita, sia per una cella statica, cioè senza flusso. Una volta determinato il coefficiente di dissipazione termica del sistema e il contributo del processo di ricombinazione di D_2 e O_2 , illustrato nel capitolo precedente, verranno commentati i risultati di esperimenti effettuati, alcuni dei quali presentano anomalie.

2.1 Apparato sperimentale

L'apparato sperimentale è costituito, in sostanza, da una cella elettrolitica posta in un ambiente termostato e dal sistema di acquisizione dati tramite PC.

- **CELLA ELETTROLITICA:** è realizzata, per la gran parte, in teflon. E' di forma circolare (fig. 2.1) con diametro esterno di 80mm e spessore di 30mm. All'interno si trovano i due elettrodi, affacciati l'uno all'altro e distanti circa 0.5cm; il volume interno è di circa 5cm³. Come si vede dalla fig 2.1, da un lato della cella escono il contatto dell'anodo e i sei contatti del catodo (vedi in seguito). Poiché il catodo di palladio è posizionato sulla faccia opposta della cella, rispetto a quella dove sono collegati i fili del circuito, i contatti sono costituiti da piccoli cilindretti metallici all'interno del teflon, isolati dalla soluzione elettrolitica con apposite guarnizioni di gomma (o-ring) e che vanno a premere sui 6 pad della deposizione di palladio tramite pastiglie di indio. Nella parte superiore della cella vi sono l'apertura che permette di introdurre la soluzione all'interno della cella e un foro in cui viene inserita la termoresistenza che misura la temperatura dell'acqua all'interno della cella. La cella si trova all'interno di un box termostato, la cui temperatura viene monitorata tramite una termocoppia e può venire impostata dall'esterno. Essa può variare tra circa 15°C e 40°C, con una fluttuazione intorno al valore medio di circa ±0.02°C e una stabilità nel tempo pari a circa ±0.05°C. La temperatura del box viene, inoltre, misurata da un'altra termoresistenza posta in prossimità della cella. La variazione della temperatura dell'acqua sarà data da: $\Delta T = T_{\text{cella}} - T_{\text{box}}$. Per gli esperimenti con un flusso di elettrolita attraverso la cella la configurazione non è cambiata, ma sono state aggiunte un'apertura di entrata e una di uscita per l'acqua e una griglia di teflon che vincola l'elettrolita a compiere un percorso obbligato, tangente ai due elettrodi. Durante questi esperimenti le misurazioni della temperatura dell'acqua sono due: una all'entrata della cella e una all'uscita per cui la variazione di temperatura sarà data da $\Delta T = T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$.

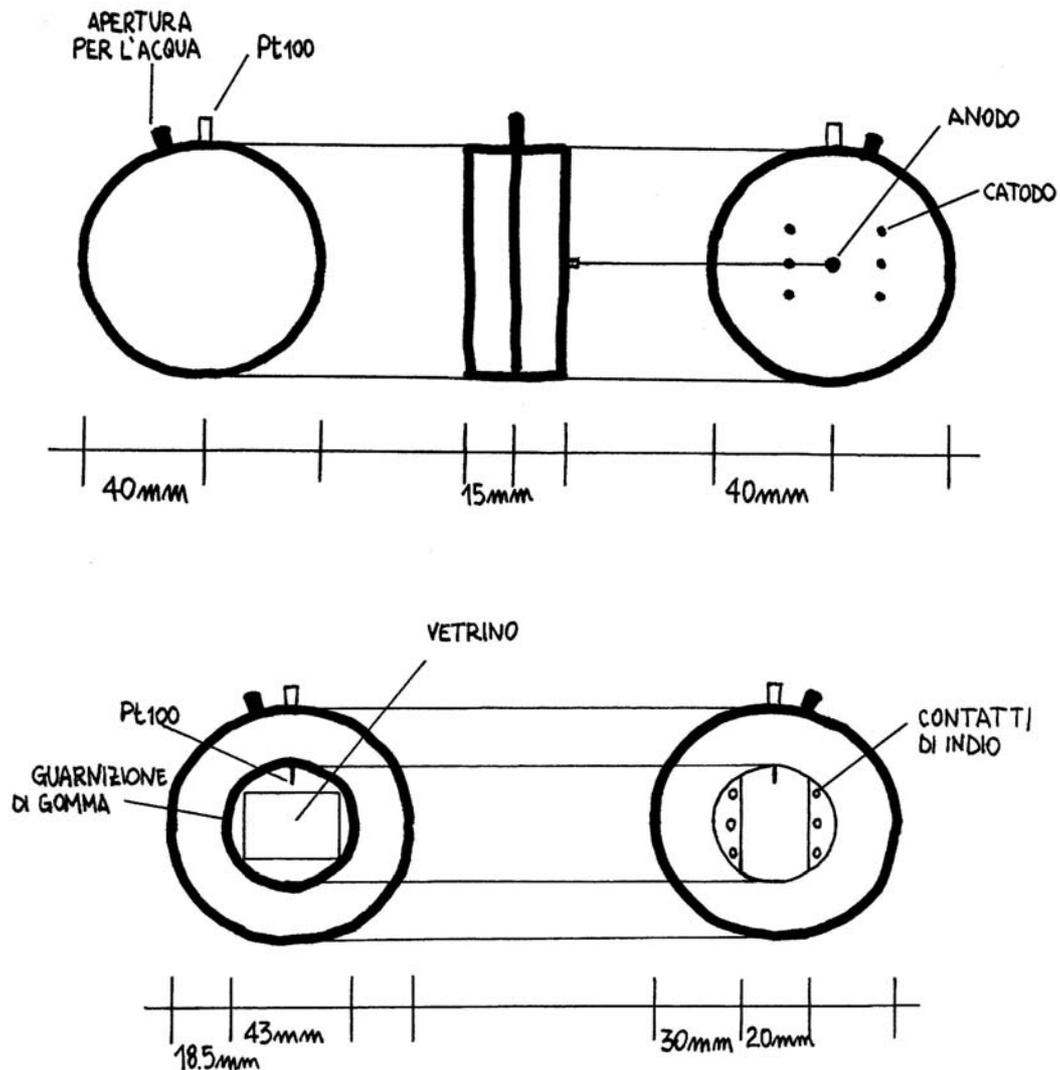


Figura 2.1 - La cella elettrolitica vista dall'esterno e dall'interno.

- **ELETTRODI:** l'anodo è costituito da una piastrina di platino delle dimensioni di circa 15x18mm, mentre il catodo è una "serpentina" di palladio. L'utilizzo di un catodo di queste dimensioni nasce dall'idea di sfruttare l'effetto Coehn-Aharanov-Preparata (vedi par. 5.5) per ottenere un caricamento maggiore. Questo effetto si basa sulla teoria della coerenza quanto-elettrodinamica nella materia condensata elaborata dal Prof. G. Preparata [13], che prevede che gli atomi di deuterio all'interno del reticolo

metallico, siano descritti da un'unica funzione d'onda. E' noto [14] l'effetto Böhm-Aharanov per cui un sistema quantistico descritto da un'unica funzione d'onda è sensibile non solo alle forze applicate ad esso, come avviene per un sistema classico, ma anche al potenziale elettromagnetico che ne può cambiare la fase. Nel 1993 G.Preparata applicò questo effetto al sistema D/Pd, ipotizzando che il deuterio, che all'interno del palladio si trova in uno stato "coerente", potesse risentire di un campo elettrostatico applicato all'esterno. In questo modo si avrebbe, applicando una differenza di potenziale $-V$ ai capi del catodo, una diminuzione del potenziale elettrochimico del deuterio all'interno del palladio, pari a:

$$\Delta\mu=Z^* \cdot eV \quad (38)$$

dove e è la carica dell'elettrone e Z^* è l'effettiva carica elettrica dei protoni (all'interno del reticolo metallico il deuterio si trova nello stato D^+). Per sfruttare al meglio questo effetto, va applicata una differenza di potenziale ai capi del catodo non trascurabile. Poiché, però, la potenza che viene dissipata all'interno della cella è pari a $V_{cat} \cdot I_{cat}$, non è possibile aumentare a dismisura V_{cat} senza perdere sensibilità nella calorimetria. Per questo va usato un catodo che abbia una resistenza molto elevata, in modo che la potenza dissipata (V^2/R_{cat}) diminuisca il più possibile. Se, ad esempio, si ha $R_{cat}=1k\Omega$, la potenza dissipata applicando $-5V$ ai capi del catodo sarà pari a $25mW$, valore più che accettabile per il nostro sistema.

Il nostro campione di palladio viene depositato per sputtering assistito da un fascio di ioni in atmosfera di Argon su un supporto di Corning glass ($3.5 \times 2.5cm$), ottenendo film di spessore dell'ordine di qualche micron. Successivamente viene effettuata una fotolitografia con una apposita maschera (fig. 2.2) e quindi un etching chimico, in modo da ottenere una serpentina lunga $80cm$, spessa $2-3\mu m$, larga $50\mu m$ e di resistenza pari a circa $1k\Omega$. Poiché il palladio non ha una buona aderenza sul vetro, viene depositato prima uno strato di cromo (spessore circa $40nm$), al quale viene effettuata una fotolitografia con la stessa maschera e che ha la funzione di "collante" tra il palladio e il supporto. Come si vede dalla fig. 2.2, la serpentina è dotata di 6 pad che permettono la misura di resistenza di 5 tratti del campione (vedi par. 2.2). Con la stessa tecnica sono stati anche preparati dei campioni usando oro al posto del palladio, per poter fare delle calibrazioni della cella.

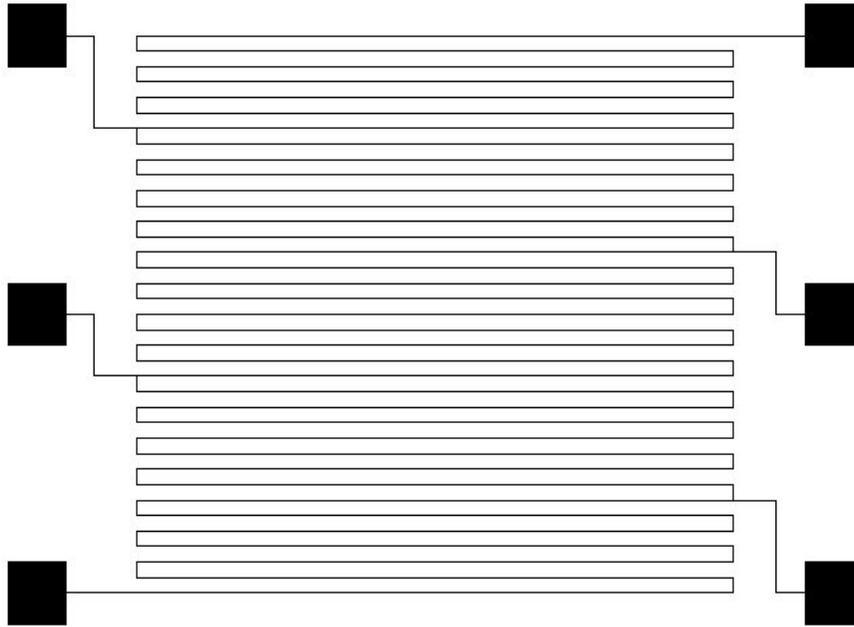


Figura 2.2 - Maschera per la fotolitografia del catodo. La dimensione totale del catodo è di 3x2cm, la distanza tra le linee orizzontali della serpentina è di 500 μ m.

- **SOLUZIONE:** in genere viene usata una soluzione elettrolita LiOD 10^{-4} - 10^{-5} M in D₂O. Per alcune calibrazioni è stata usata una soluzione LiOH della stessa molarità, in H₂O.

- **SCHEMA ELETTRICO:** in fig. 2.3 è riportato lo schema elettrico dell'esperimento. Nel circuito vi sono due generatori, grazie ai quali si può impostare la tensione da applicare tra gli elettrodi (V_{el}) e ai capi del catodo (V_{cat}). Per effettuare una misura di resistenza del campione è necessario, però, che nel circuito non scorrano correnti tranne quella iniettata per effettuare la misura, per questo nel circuito sono inseriti dei relays che permettono di escludere dal circuito i due generatori di tensione e di poter iniettare una corrente (150 μ A) per poi effettuare una lettura della tensione ai capi dei cinque tratti del catodo. E' necessario, però, ottimizzare il tempo (t_{mis}) di apertura dei relays prima che venga fatta la lettura di tensione: se t_{mis} è troppo breve c'è il rischio che vi siano ancora correnti parassite nel circuito, mentre se è troppo lungo il campione si scaricherebbe prima che venga effettuata la misura. Per questo, al termine di varie

prove, è stato scelto un valore di t_{mis} pari a circa 50 msec. Nel circuito è inserita una resistenza (R_1) di 10Ω , che serve per poter verificare che la corrente iniettata sul catodo sia effettivamente di $150\mu A$; misurando, infatti, la tensione ai capi di R_1 (V_{R1}) si può calcolare $I=V_{R1}/R_1$.

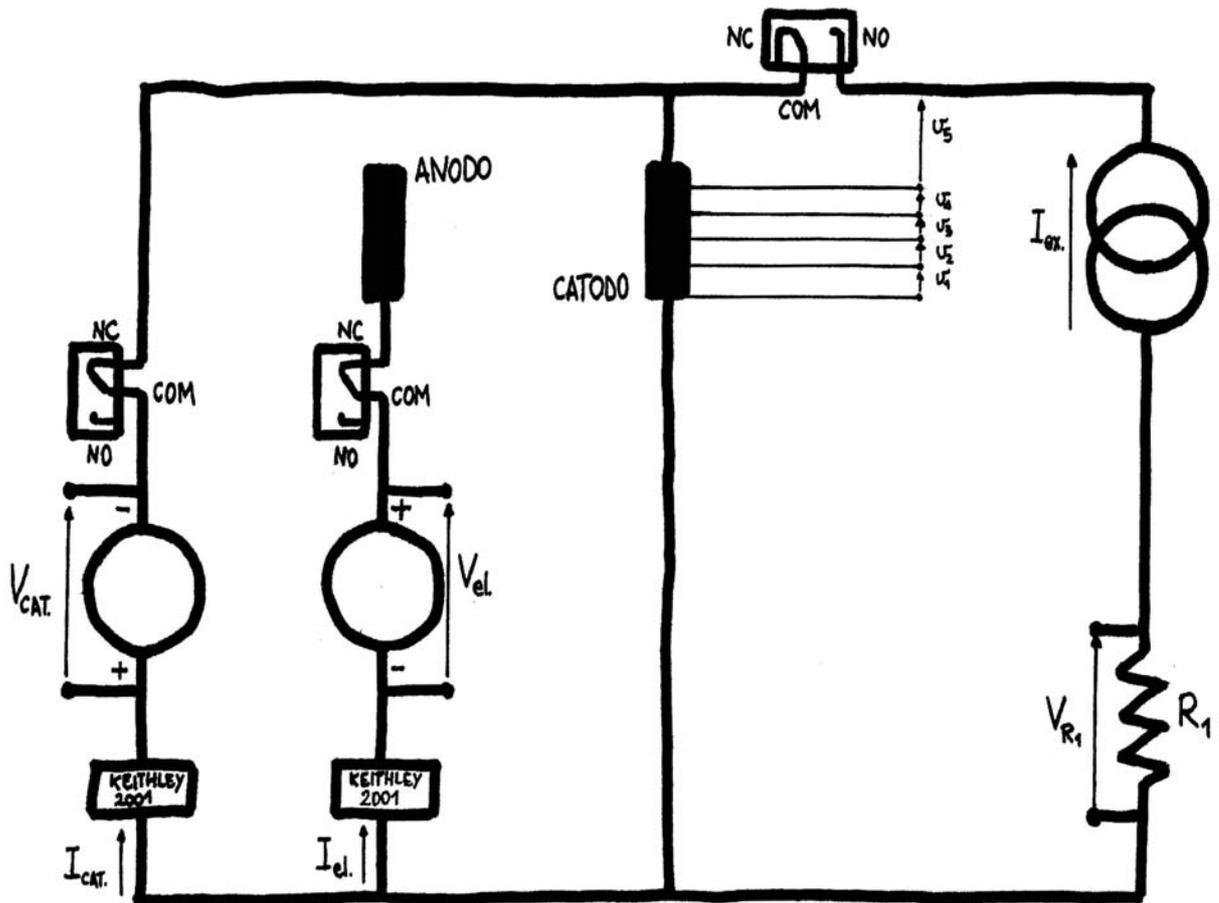


Figura 2.3 - Schema elettrico dell'esperimento.

- **MISURE E ACQUISIZIONE DATI:** per misurare V_{cat} , V_{el} , I_{cat} , I_{el} sono utilizzati quattro multimetri (Keithley mod. 2001), la cui lettura viene acquisita su PC tramite una scheda di acquisizione di tipo GPIB (National Instruments). Per misurare la resistenza del catodo, invece, viene usato un condizionatore di segnale di tipo SCXI della National Instruments. Esso è in grado di iniettare sul catodo una corrente di $150\mu A$ e di misurare, su altri canali, la tensione ai capi dei cinque tratti del catodo e la tensione ai capi di R_1 .

L'SCXI dispone, inoltre, di un modulo che contiene alcuni relays che possono essere usati nel nostro circuito. Per mezzo di questo condizionatore di segnale si possono anche gestire le letture di temperatura con le termoresistenze (Pt100), che sono costituite da resistenze di platino ($R=100\Omega$ a 0°C). Iniettando una corrente ($150\mu\text{A}$) e misurando la tensione generata ai suoi capi si può risalire al valore della resistenza a una certa temperatura. Conoscendo, quindi, la relazione tra la resistenza e la temperatura ($R(T)=R^\circ[1+AT+BT^2+C(T-100)^3]$) si può risalire alla temperatura nel punto di misura. Le Pt100 sono state calibrate presso l'E.N.E.A. della Casaccia, in modo da determinare con precisione i coefficienti A,B,C. I segnali in uscita vengono acquisite su PC tramite una apposita scheda di acquisizione dati. Nel caso di esperimento con il flusso di elettrolita attraverso la cella, viene usata una pompa peristaltica, che, premendo su un tubo di gomma, è in grado di mantenere flussi molto bassi (4-18cc/min) con una fluttuazione intorno al valore medio di circa 0.5cc/min; facendo, però, una media temporale, si può abbassare molto l'errore sul valore medio del flusso. Tutti gli strumenti vengono gestiti da PC, tramite un programma appositamente sviluppato in linguaggio Labview 5.0. Esso, inoltre, permette di acquisire tutti i dati e di registrarli su un apposito file, che potrà essere analizzato in seguito. Considerando gli errori di misura degli strumenti, gli offset dei canali dell'SCXI e gli errori sui coefficienti A,B,C della Pt100, si ha, sulla misura della temperatura, una sensibilità pari a 0.01°C , mentre l'errore compiuto sulla stima della potenza immessa nel sistema ($W_{in}=(V_{el}-V_0)I_{el}+V_{cat}I_{cat}$) è pari a circa 2mW .

2.2 Misure della resistenza del catodo

Per monitorare il caricamento del campione di palladio durante l'esperimento, viene effettuata una misura della resistenza del catodo. E' noto in letteratura [15-16] come varia la resistenza di un campione massiccio di palladio in funzione del suo caricamento in idrogeno e in deuterio (fig. 2.4). Da una misura di resistenza si può, dunque, risalire a $x=D(\text{H})/\text{Pd}$. Il nostro campione è stato costruito (vedi par. 2.1) in modo da poter misurare la resistenza di cinque tratti simultaneamente; in questo modo si

può vedere se ci siano delle disuniformità di caricamento lungo il catodo e, in caso di rottura, si può isolare un tratto mettendolo in cortocircuito e proseguire la misura degli altri quattro. Considerando gli offset dei canali di lettura delle tensioni sui vari tratti del catodo e tutti gli errori introdotti dall'apparato sperimentale, si può stimare l'errore sulla misura di resistenza pari a circa 10Ω ; se la resistenza di un singolo tratto del catodo è di circa $1k\Omega/5 \cong 200\Omega$, si compie un errore relativo sulla misura pari al 5%.

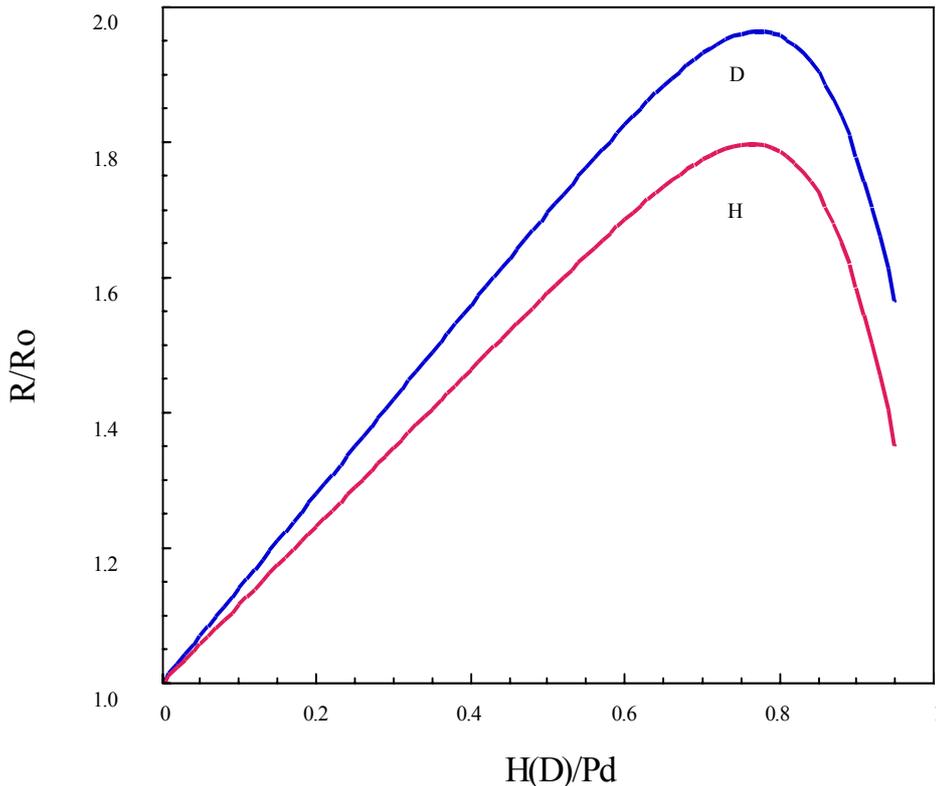


Figura 2.4 - Variazione della resistenza del palladio in funzione del suo caricamento in H o D.

2.3 Calibrazioni della cella con flusso

Per questo tipo di esperimento è stato usato un apparato del tutto simile a quello descritto nel par. 2.1. La cella di fig. 2.1 è stata dotata di due aperture per l'entrata e l'uscita dell'acqua e di una griglia in teflon, che vincolasse il liquido a compiere un percorso tangente agli elettrodi. Dopo aver messo a punto l'intero sistema sono state effettuate una serie di calibrazioni della cella (vedi par. 1.2) per determinare il

coefficiente a di dissipazione termica e valutare i vari contributi riportati nella formula (16). Inizialmente è stata effettuata una serie di calibrazioni a flussi diversi per determinare il coefficiente di dissipazione della cella e la sua dipendenza dal flusso. Come catodo è stata usata una serpentina d'oro, della stessa forma di fig. 2.2, con resistenza di $1.1\text{k}\Omega$. La soluzione elettrolita è $\text{LiOD } 10^{-5}\text{M}$ in D_2O . Nel grafico 2.5 è riportata la risposta della cella per diversi valori di potenza dissipati all'interno, con un flusso di elettrolita pari a 4.46cc/min . La potenza viene dissipata in parte facendo scorrere corrente sul catodo e in parte facendo scorrere una certa corrente di elettrolisi, per cui si avrà $V_{\text{in}} = V_{\text{cat}}I_{\text{cat}} + (V_{\text{el}} - 1.54\text{V})I_{\text{el}}$ (vedi par. 1.3).

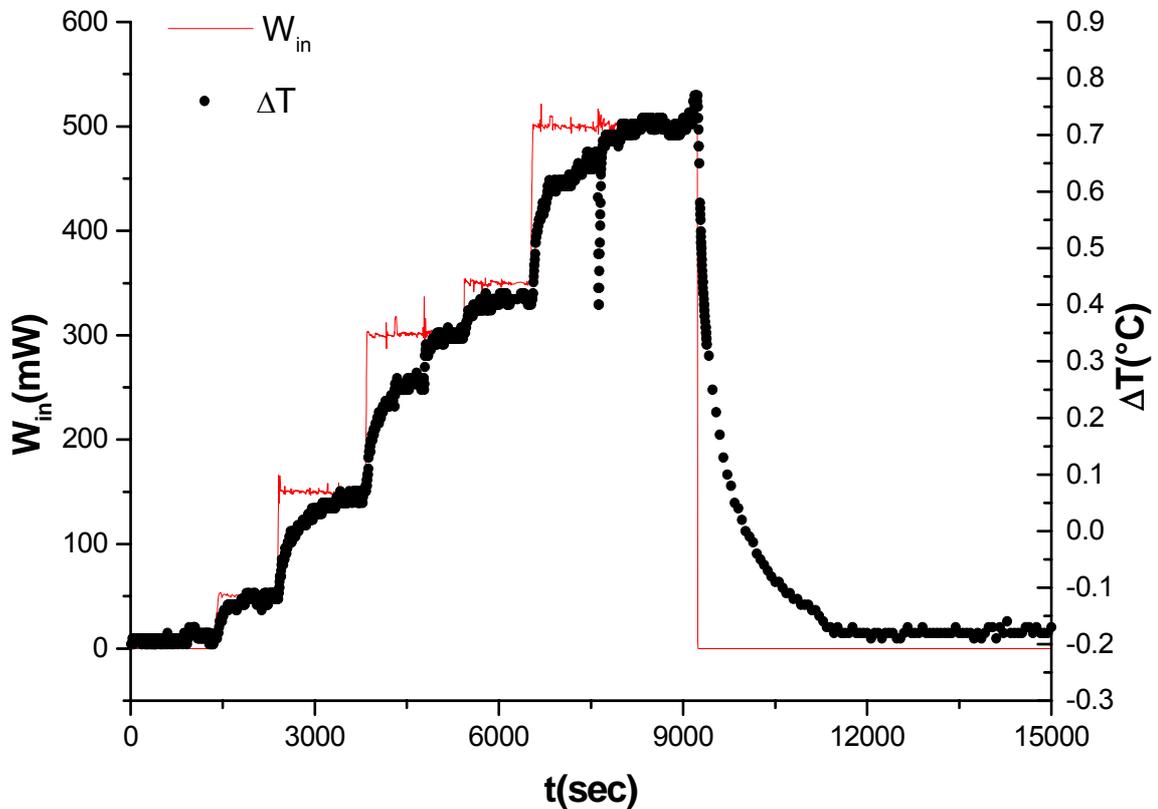


Grafico 2.5 - Variazione di $T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$ e della potenza dissipata nella cella (W_{in}) in funzione del tempo (flusso= 4.46 ± 0.02 cc/min).

Si nota come la risposta al gradino di potenza sia in accordo con quella predetta nel par. 1.2, confermando, così, la validità delle approssimazioni fatte. Per ogni valore di potenza impostato si ha una certa variazione di $\Delta T = T_{\text{out}} - T_{\text{in}}$. In condizioni stazionarie

avremo $1/a = \Delta T / W_{in}$. Eseguendo una media sugli intervalli tempo in cui ΔT è costante si ottengono i valori riportati nella tabella 1.

$W_{in}(mW)$	$\Delta T(^{\circ}C)$
0	-0.1786
50.1	-0.1188
149.5	0.0596
299.4	0.3456
350	0.4098
500.5	0.7214

Tabella 1 - Valori medi di W_{in} e ΔT in condizione stazionaria.

Inserendo questi valori in un grafico (vedi graf. 2.6) si ottiene, quindi, la curva di calibrazione. Come si vede i punti si trovano su un'unica retta di coefficiente $1.81 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}C/mW$, confermando l'assunzione che il coefficiente di dissipazione termica sia costante, almeno fino a potenze di circa 500mW (par.1.2).

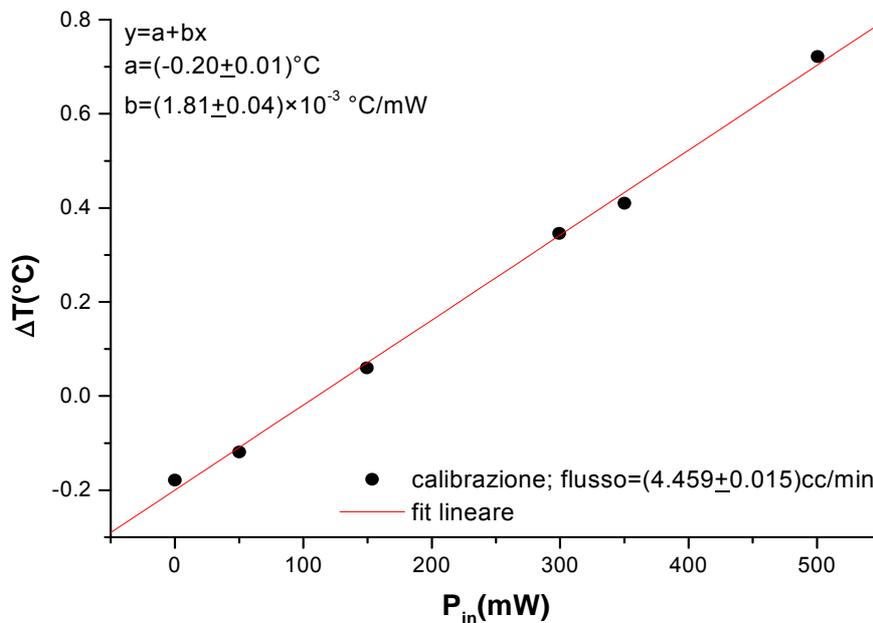


Grafico 2.6 - Variazione di $T_{out} - T_{in}$ in funzione della potenza immessa nel sistema. Nel grafico non sono riportate le barre di errore sui valori medi di ΔT , in quanto confrontabili con la grandezza del punto sul grafico.

Lo stesso tipo di calibrazione è stato effettuato per valori di flusso compresi tra 4 e 18cc/min. I valori del coefficiente ottenuti sono riportati nel grafico 2.7. Si nota come i valori del coefficiente decrescano rapidamente all'aumentare del flusso, fino a raggiungere un valore asintotico di circa $(0.4 \cdot 10^{-3})^\circ\text{C}/\text{mW}$. E' stato fatto un fit dei valori ottenuti, usando una funzione del tipo:

$$y=y_0+A_1\exp(-(x-x_0)/t_1) \quad (39)$$

I migliori valori per i parametri y_0, A_1, x_0, t_1 , con i relativi errori, sono riportati nel grafico 2.7. Si nota come alcuni dei punti si discostino dalla curva per un valore maggiore di quanto farebbe supporre la loro banda di errore; questa discrepanza indica che esistono dei parametri sperimentali ancora fuori controllo. Grazie a questa curva potremo stimare il coefficiente relativo a ogni flusso; l'errore ad esso associato sarà:

$$\delta_y = \sqrt{\delta_{y_0}^2 + (e^{-(x-x_0)/t_1} \cdot \delta_{A_1})^2 + (A_1/t_1^2 \cdot (x-x_0) \cdot e^{-(x-x_0)/t_1} \cdot \delta_{t_1})^2} \quad (40)$$

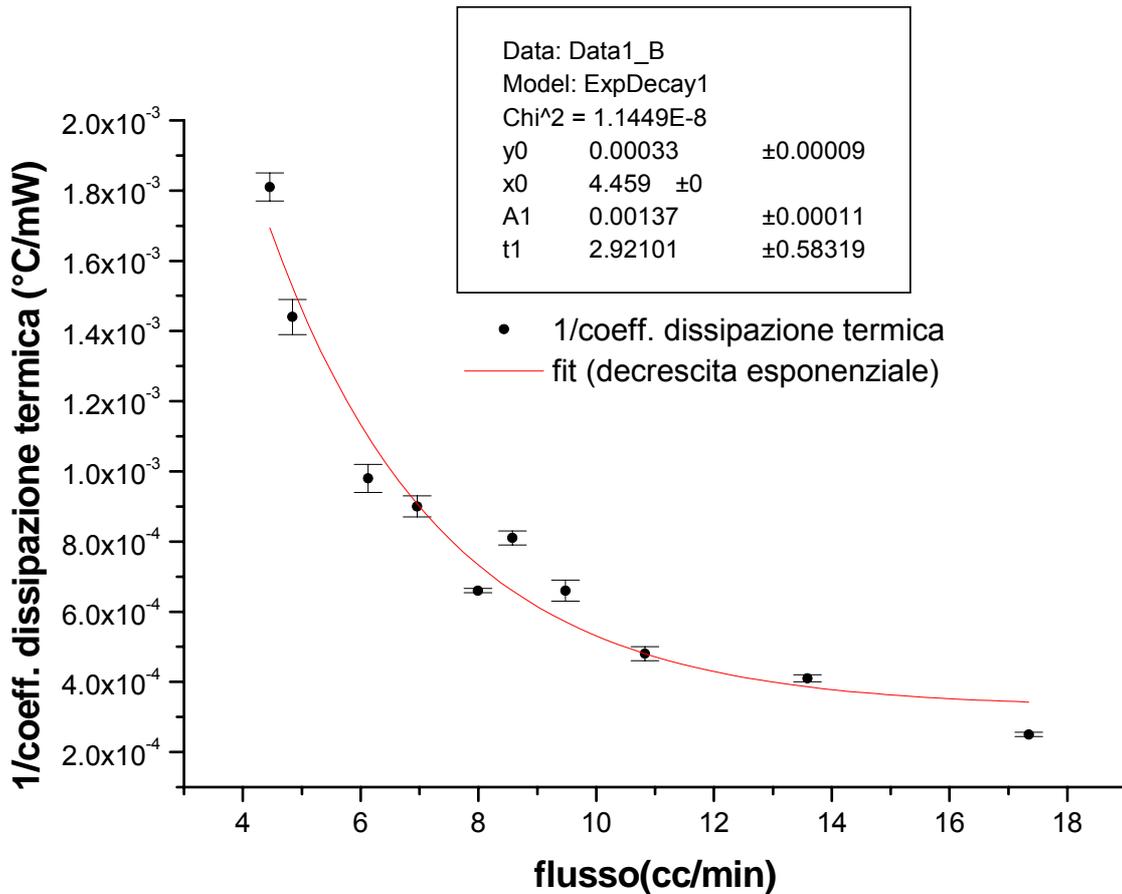


Grafico 2.7 - Inverso del coefficiente di dissipazione termica in funzione del flusso.

Dal grafico riportato si possono avere ulteriori informazioni: quando il flusso è elevato si ha una calorimetria molto più precisa (vedi le bande di errore relative agli ultimi tre punti), poiché le bolle che si formano e disturbano il raggiungimento dell'equilibrio termico vengono asportate più facilmente, ma meno sensibile. L'inverso del coefficiente di dispersione termica, infatti, assume il valore (per $f=17\text{cc/min}$) $a^{-1}=(0.35\pm 0.09)\cdot 10^{-3}\text{C/mW}$ ($\epsilon_{\text{rel}}\cong 25\%$), che indica che, a fronte di una potenza dissipata pari a 100mW , avremo un innalzamento di temperatura di 0.035C . Poiché la sensibilità dell'apparato può essere stimata non superiore al centesimo di grado, avremo una calorimetria che non ci permetterà di studiare potenze inferiori a circa 30mW . Nel caso, invece, di flussi più moderati, si ottiene un coefficiente con un errore maggiore, a causa del fatto che le bolle vengono asportate difficilmente, ma avremo una calorimetria molto più sensibile. Per un valore di flusso pari a 5cc/min , si ottiene $a^{-1}=(1.46\pm 0.13)\cdot 10^{-3}\text{C/mW}$ ($\epsilon_{\text{rel}}\cong 10\%$); quindi una potenza pari a 100mW porta ad un innalzamento di temperatura di 0.15C . Per le osservazioni fatte in precedenza avremo una calorimetria sensibile a potenze dell'ordine di 10mW . Si può notare come, anche se i punti di calibrazione relativi a flussi bassi hanno errori più elevati, l'errore relativo (ϵ_{rel}) ottenuto considerando il rapporto tra la (40) e la (39) sia maggiore a flussi più elevati; questo indica che il tipo di fit utilizzato si adatta meglio ai valori del coefficiente relativi a flussi bassi. Durante i successivi esperimenti si dovrà ottimizzare il valore del flusso usato, in maniera tale da non avere troppi problemi a raggiungere condizioni stazionarie a causa delle bolle, ma senza perdere troppa sensibilità nella calorimetria.

Dopo queste misure preliminari, siamo in grado di fare una stima dei contributi alla potenza immessa nel sistema (16), presentati nel par.1.3. Per calcolare il contributo dei termini W_{dissoc} (28) e W_{bolle} (27), si deve conoscere il valore della corrente di elettrolisi. Nel grafico 2.8 è riportato l'andamento temporale della corrente di elettrolisi e della densità di corrente, considerando che la superficie del catodo è pari a $80\times 50\cdot 10^{-4}\text{cm}^2=0.4\text{cm}^2$. L'esperimento cui ci si riferisce è stato svolto con un flusso pari a 13.59cc/min ; per gli altri esperimenti si è tenuta la corrente di elettrolisi ad un valore simile. L'andamento oscillante della corrente è dovuto all'effetto delle bolle, infatti, mantenendo costante la tensione tra gli elettrodi, si ha un aumento di resistenza a causa della formazione delle bolle di gas e, quindi, una diminuzione della corrente di

elettrolisi che scorre, fino a che non vengono portate via dal flusso di elettrolita. Possiamo considerare una corrente media pari a circa 2mA e, sostituendo questo valore nella (28), tenendo conto che $(C_{p,D2}+0.5C_{p,O2}-C_{p,D2O})\cong-32J/(mol\cdot K)$, $F=96485C/mol$ e $\Delta T_{max}\cong 1^{\circ}C$, otteniamo $W_{dissoc}\cong-3\cdot 10^{-4}mW$, termine del tutto trascurabile rispetto alle potenze immesse. Per quanto riguarda la (27), tenendo conto che $C_{p,D2Og}-C_{p,D2Oliq}\cong 40 J/(mol^{\circ}C)$, $L_{D2O}=6kJ/mol$, $p_{D2O}=0.0323atm$ e $P\cong 1atm$, otteniamo $W_{bolle}\cong-3\cdot 10^{-3}mW$, termine ancora una volta trascurabile.

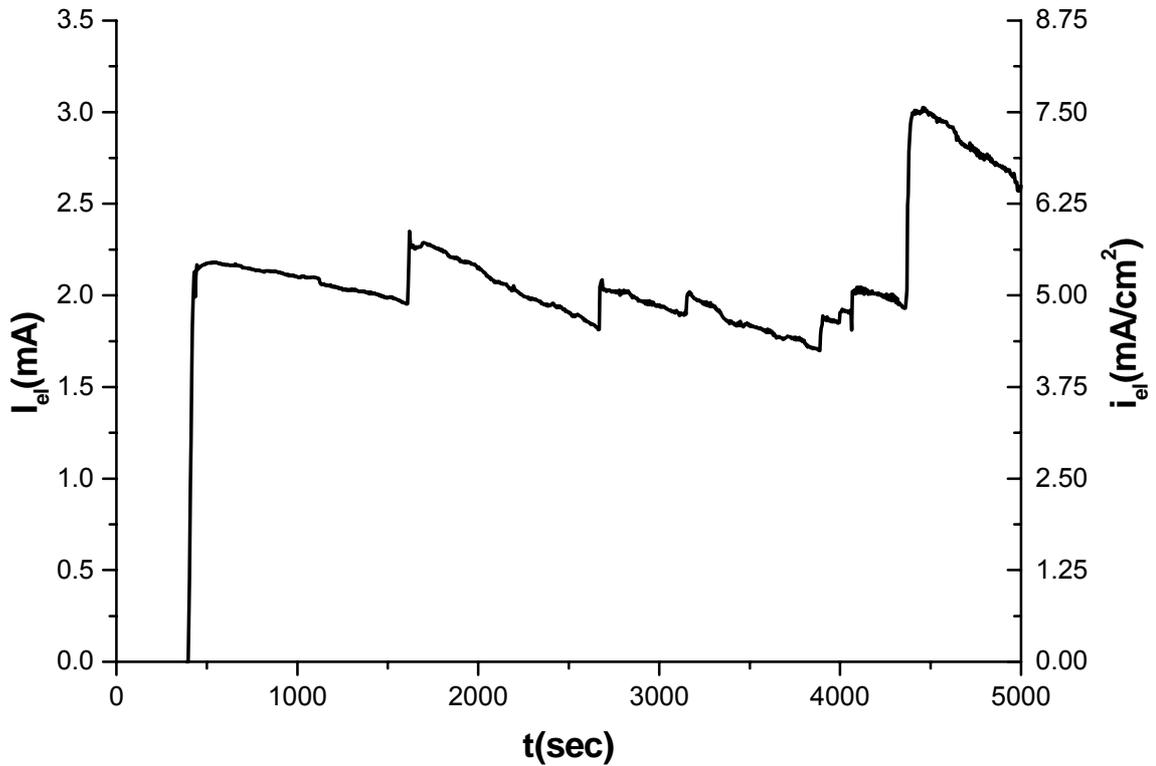


Grafico 2.8 - Andamento temporale della corrente di elettrolisi e dell'intensità di corrente (flusso=13.59cc/min, $A_{cat}=0.4cm^3$).

Per quanto riguarda il termine W_{ass} (29), esso è assente, in quanto l'oro non assorbe idrogeno o deuterio, mentre è necessaria una valutazione del termine W_{ricomb} (37). Si può supporre che anch'esso sia trascurabile, poiché in [11] viene valutato questo termine per una cella con $R_{cella}=107\Omega$ e $A_{cat}=2cm^2$ [12], ottenendo che, per densità di correnti pari a $5mA/cm^2$, il rapporto $q_r=W_{ricomb}/W_{in}=i_0b^{1/2}\cdot i_{el}^{-3/2}$ ($i_0=V_0/(R_iA_{cat})$) (35) è

circa il 10%. Poiché, nel nostro caso, $R_{\text{cella}} \cong 10 \text{ k}\Omega$ e $A_{\text{cat}} \cong 0.4 \text{ cm}^2$, otterremo $i_0 = 0.39 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ contro $i_0 = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ dell'esperimento citato in [11], cioè ci aspettiamo che il contributo sia circa il 5% della stima fatta precedentemente, quindi un valore trascurabile. Nell'esperimento riportato in [12], però, si fa uso di una soluzione $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 0.6M e di una configurazione degli elettrodi diversa dalla nostra; per questo motivo va verificata ulteriormente la stima fatta del termine (37). Per fare questo si possono confrontare i dati ottenuti in questa configurazione con altri ottenuti in modo tale da avere un valore di $i_0 \cdot i_{\text{el}}^{-3/2}$ diverso da $0.39 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \cdot (5 \text{ mA/cm}^2)^{-1.5} = 1.1 \text{ cm/A}^{0.5}$.

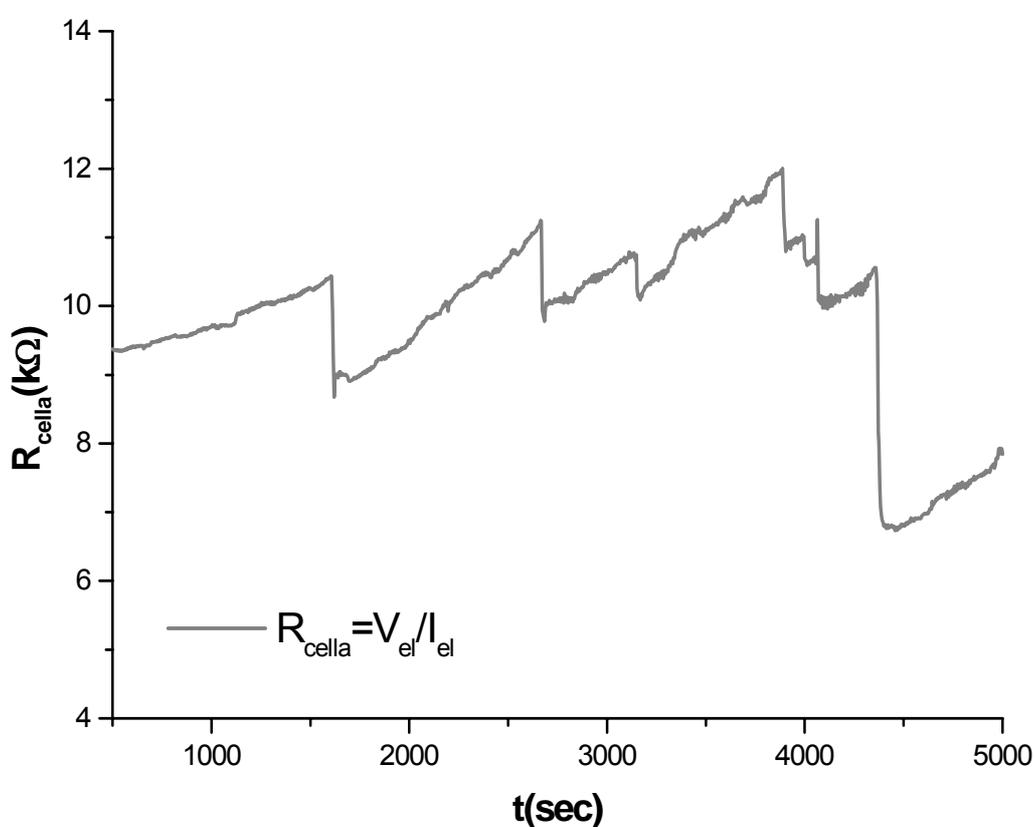


Grafico 2.9 - Andamento temporale della resistenza interna della cella.

Al termine di questa prima serie di calibrazioni, ne è stata effettuata un'altra, utilizzando la stessa cella, ma, al posto della serpentina d'oro, una piastrina di platino ($2 \times 2.5 \text{ cm}^2$) e aggiungendo una resistenza, grazie alla quale si potesse simulare il termine di dissipazione di potenza W_{cat} (17); la soluzione elettrolita è LiOD 10^{-4} M in D_2O . In

maniera simile al caso precedente sono state effettuate diverse calibrazioni a vari flussi; i valori dell'inverso dei coefficienti di dissipazione sono riportati nella tabella 2.

Flusso (cc/min)	$1/a$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mW}$)
4.3	$(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
8.6	$(0.89 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$
13.3	$(0.49 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$
17.5	$(0.37 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$

Tabella 2 – Valori dell'inverso del coefficiente di dissipazione termica a vari flussi. In queste misure il catodo è costituito da una piastrina di platino ($2 \times 2.5 \text{cm}^2$), la soluzione elettrolita è LiOD 10^{-4}M in D_2O .

In questi esperimenti la corrente di elettrolisi è circa $I_{el} \cong 3\text{-}4\text{mA}$ e quindi la densità di corrente, tenendo conto che $A_{cat} \cong 5\text{cm}^2$, sarà pari a circa $0.7\text{mA}/\text{cm}^2$, mentre $R_{cella} \cong 4\text{k}\Omega$. Inserendo questi dati si ottiene $i_0 \cdot i_{el}^{-3/2} = 4.2\text{cm}/\text{A}^{0.5}$. Questo significa che la percentuale di potenza dovuta alla ricombinazione $\text{D}_2\text{-O}_2$ rispetto alla potenza immessa, è, in questo caso, circa 4 volte maggiore rispetto al caso precedente. Nella tabella 3, sono riportati i coefficienti di tabella 2 e i coefficiente ottenuti dalla (39) e la loro differenza.

Flusso (cc/min)	$1/a$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mW}$) (Pt-Pt)	$1/a$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mW}$) (Pt-Au)	$\Delta 1/a$ ($^{\circ}\text{C}/\text{mW}$)
4.3	$(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(1.78 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$	$(+0.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
8.6	$(0.89 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(0.66 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$	$(+0.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
13.3	$(0.49 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$	$(0.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(+0.09 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
17.5	$(0.37 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$	$(0.35 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(+0.02 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$

Tabella 3 – Valori dell'inverso del coefficiente di dissipazione termica ottenuti nei due diversi esperimenti e loro differenza.

La differenza tra i due coefficienti, tranne che nel secondo caso, è sempre nulla, all'interno dell'errore sperimentale; questo indica, poiché ci aspetteremmo per il secondo esperimento una percentuale di ricombinazione 4 volte più grande rispetto al primo, che il termine W_{ricomb} (37) può essere trascurato. Questo è ragionevole poiché il flusso di elettrolita attraverso la cella ostacola il fenomeno di ricombinazione: si può notare, infatti, che per i due flussi più alti la differenza tra i coefficiente è minore.

Sono state fatte, inoltre, due calibrazioni utilizzando un catodo costituito da una serpentina di Pd-Cr, di forma identica a quelle usate in precedenza, ma depositata su un substrato di silicio. Poiché la soluzione elettrolita è $\text{LiOH } 10^{-4}\text{M}$, possiamo verificare se il termine W_{ass} (29) abbia una qualche influenza. Nella tabella seguente sono riportati i coefficiente di calibrazione ottenuti, quelli ricavati dalla (39) e la loro differenza.

Flusso (cc/min)	$1/a$ ($^{\circ}\text{C/mW}$) (Pt-Pd/Si) LiOH	$1/a$ ($^{\circ}\text{C/mW}$) (Pt-Au) LiOD	$\Delta 1/a$ ($^{\circ}\text{C/mW}$)
8.5	$(0.64 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$	$(0.67 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(-0.03 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
16.5	$(0.37 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(0.35 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(+0.02 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$

Tabella 4 - Valori dell'inverso del coefficiente di dissipazione termica, ottenuti con catodo di palladio e con catodo d'oro e loro differenza.

Poiché la differenza tra i coefficienti è compatibile con zero, si può concludere che globalmente il termine W_{ass} (29) non porta alcun contributo misurabile a questo tipo di calorimetria. Questo risultato è ragionevole poiché, durante il primo dei due esperimenti, ad esempio, si raggiunge, in circa 2000sec, un valore di R/R_0 pari a circa 1.35, che corrisponde (vedi fig. 2.4) a un caricamento $x \approx 0.3$. Poiché il catodo è costituito da $1.1 \cdot 10^{-5}$ moli di Pd, abbiamo un assorbimento di $0.36 \cdot 10^{-5}$ moli di H. L'assorbimento di questa quantità di atomi di idrogeno, produce una variazione di entalpia (vedi fig. 1.5) pari a $20000\text{J/mol} \cdot 0.36 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 0.072\text{J}$. Questa energia emessa in 2000 secondi corrisponde a $W_{\text{ass}} \approx 0.04\text{mW}$, valore al di fuori della nostra attuale sensibilità.

Si può, quindi, concludere che, con questo apparato sperimentale, è possibile fare una calorimetria molto "pulita", in quanto, come dimostrato, possiamo trascurare

tutti i contributi all'innalzamento di temperatura del sistema, dovuti a reazioni chimiche secondarie, non dovute, cioè, all'elettrolisi dell'acqua. Nel grafico 2.10 sono riportati i valori dei coefficienti ottenuti nei tre diversi esperimenti descritti.

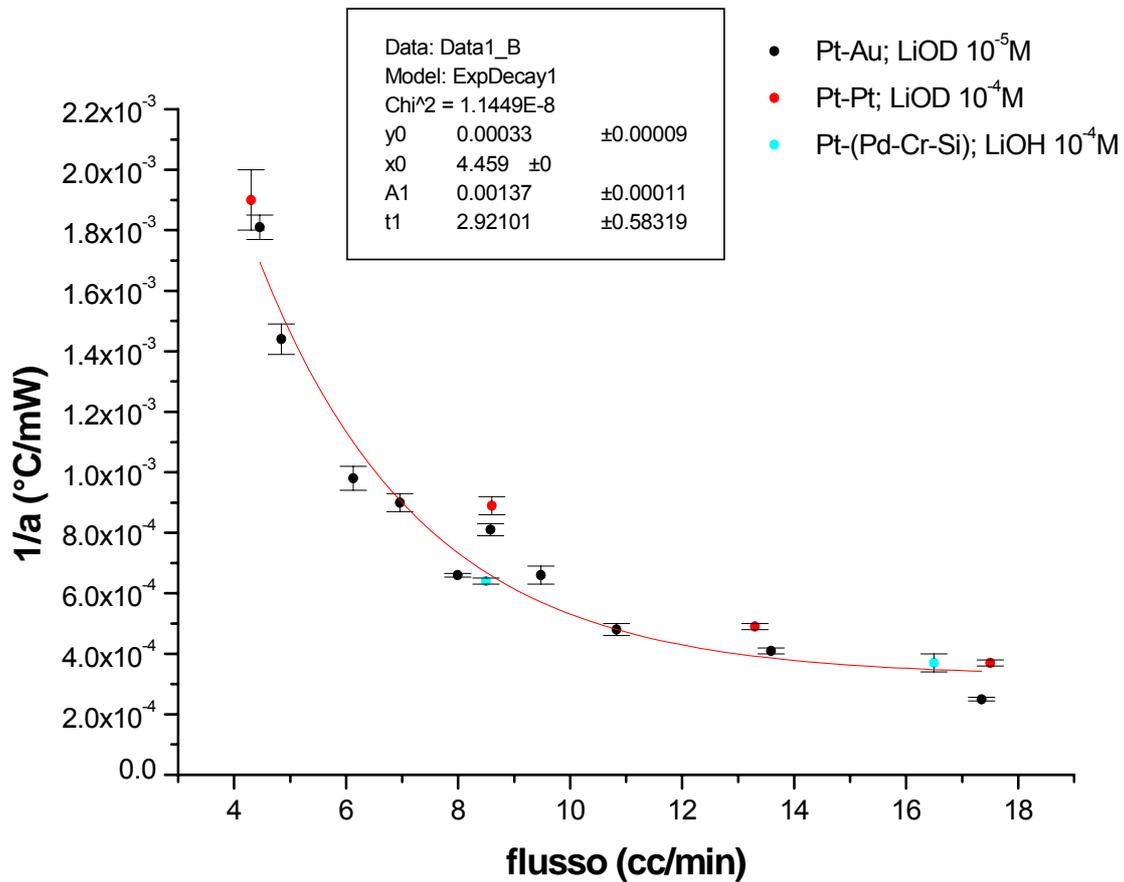


Grafico 2.10 - Valori dei coefficienti ottenuti con i tre diversi set-up sperimentali descritti in precedenza.

2.4 Esperimenti con cella a flusso

Dopo aver effettuato le calibrazioni e determinato il coefficiente di dissipazione a per ogni flusso, possiamo effettuare delle misure di calorimetria su sistemi con catodo di palladio e soluzione in D_2O . Trascurando, come spiegato nel par. 2.3, i termini W_{ass} , W_{dissoc} , W_{bolle} e W_{dissol} , avremo: $W_{in} = (V_{el} - 1.54)I_{el} + V_{cat}I_{cat}$. Misurando la variazione

$\Delta T - \Delta T_0$ della differenza tra la temperatura dell'acqua in uscita e di quella in entrata, potremo stimare la potenza in uscita dal sistema (W_{out}), sapendo che, in condizioni stazionarie, $W_{out} = a \cdot (\Delta T - \Delta T_0)$ (vedi par. 1.2).

Riportiamo nel grafico 2.11 il risultato di uno dei primi esperimenti effettuati. Esso è stato svolto con un catodo di palladio e una soluzione elettrolita LiOD $10^{-4}M$, preparata in laboratorio con D_2O pura al 99.9%. Il flusso medio durante questo esperimento è 8.3cc/min; dalle (39) e (40) si ottiene $1/a = (0.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ C/mW$.

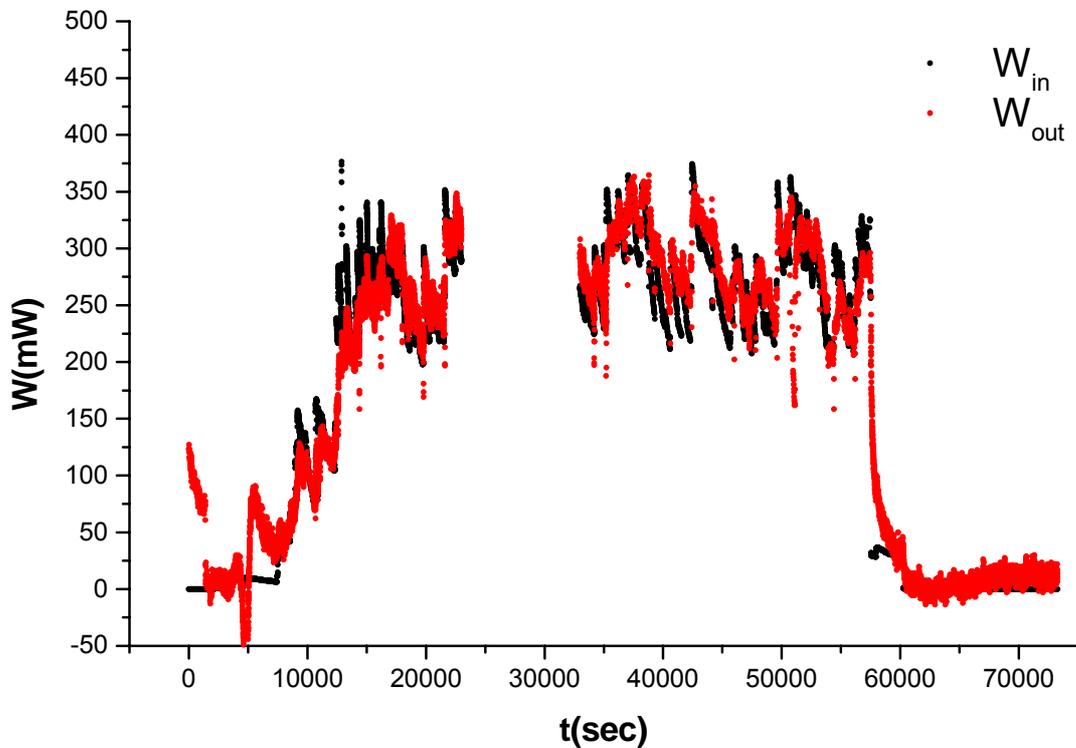


Grafico 2.11 - Andamento temporale di W_{in} e W_{out} , per un esperimento con catodo di palladio e soluzione elettrolita LiOD $10^{-4}M$.

Come si può osservare dal grafico, si ha una variazione molto pronunciata di W_{out} intorno ai 5000 sec; questo è dovuto a un problema di rottura della termoresistenza, che è stata poi sostituita, e non ha alcun significato fisico. Lo stesso problema si è verificato nell'intervallo di tempo compreso tra 23000 e 33000 sec, in corrispondenza dei quali

non è stato riportato l'andamento delle potenze, perché privo di significato. Considerando stazionario il regime tra 15000 e 55000 sec (11 ore), durante il quale si sono raggiunti caricamenti pari a circa 0.8, possiamo calcolare la differenza tra la potenza immessa nel sistema e quella fornita dal sistema stesso. Facendo una media in questo intervallo (7030 misure) otteniamo:

$$W_{in}=(268\pm 2)\text{mW}$$

In realtà, la deviazione standard della media relativa alle 7030 misure è $\sigma_m=34/(7030)^{0.5}=0.4\text{mW}$, ma come errore è stato considerato 2mW, che rappresenta l'incertezza sul valore assoluto della potenza immessa, dovuto a offset e imprecisioni della catena di acquisizione (vedi par. 2.1: "misure e acquisizione dati"). La stessa operazione, svolta per i dati relativi a W_{out} , porta a:

$$W_{out}=(276\pm 39)\text{mW}$$

Come errore sulla media non è stata considerata la deviazione standard della media ($\sigma_m=32/(7030)^{0.5}=0.38$), ma è stato tenuto conto del fatto che il valore di W_{out} è dato da $(\Delta T-\Delta T_0)/a^{-1}$ e quindi il suo valore assoluto può essere determinato con un errore relativo pari a quello del coefficiente a^{-1} ; poiché nel nostro caso (flusso=8.5cc/min) $a^{-1}=(0.7\pm 0.1)\cdot 10^{-3}\text{°C/mW}$ ($\varepsilon\%=14\%$), l'errore associato alla media di W_{out} sarà pari al 14%, cioè $\delta_{W_{out}}=276\text{mW}\cdot 0.14=39\text{mW}$. Facendo la differenza tra le due potenze, si ottiene:

$$W_{out}-W_{in}=(8\pm 39)\text{mW}$$

Questa differenza è compatibile con zero e conferma la correttezza delle ipotesi e approssimazioni fatte e del buon funzionamento del sistema. Da questo esperimento emergono, però, due problemi importanti: il primo è che questo tipo di calorimetria non è molto sensibile ($\pm 40\text{mW}$ con flusso=8.5cc/min) anche a flussi non elevati, il secondo riguarda l'instabilità della potenza immessa nel sistema, che, come si può osservare dal grafico 2.11, fluttua intorno a un valore medio di circa 250mW. Questo effetto è dovuto alla presenza delle bolle dovute ai gas di elettrolisi, che, dovendo compiere un percorso tortuoso all'interno della cella e non potendo evolvere spontaneamente verso l'esterno, ostacolano il raggiungimento di un regime costante di elettrolisi (vedi fig. 2.8). Per risolvere questi problemi si passerà all'utilizzo di una cella statica, cioè senza il flusso di elettrolita che l'attraversa. Prima di iniziare esperimenti con la nuova cella, ne sono stati svolti altri con l'apparato descritto in questi ultimi due paragrafi. I risultati ottenuti

sono in linea con l'esperimento riportato, ma è il caso di descrivere un particolare di un esperimento svolto il 28 Aprile 2000.

L'apparato sperimentale è identico a quello descritto in precedenza. Il flusso medio è pari a 6.53cc/min e dalle (39), (40) si ricava: $1/a=(1\pm 0.1)\cdot 10^{-3}\text{C/mW}$. Nel grafico 2.12 è riportato l'andamento di W_{in} e $W_{out}=a\cdot(\Delta T-\Delta T_0)$ in un particolare intervallo di tempo. W_{out} presenta periodicamente dei valori molto al di sotto della media; questo avviene poiché, per diminuire il disturbo delle bolle, è stato introdotto un meccanismo che permette di alzare il flusso per pochi secondi, in modo da trascinare via tutte le bolle presenti nella cella. Aumentando improvvisamente il flusso si ha l'entrata immediata di acqua più fredda che fa abbassare la temperatura; ci vuole qualche minuto, prima che la temperatura torni al valore di regime. Il valore vero di W_{out} sarà, dunque, l'estremo superiore della banda di oscillazione. Sul grafico viene riportata una media mobile (su 40 punti) di W_{out} che permette di visualizzare il vero valore, eliminando il contributo dovuto all'innalzamento istantaneo del flusso.

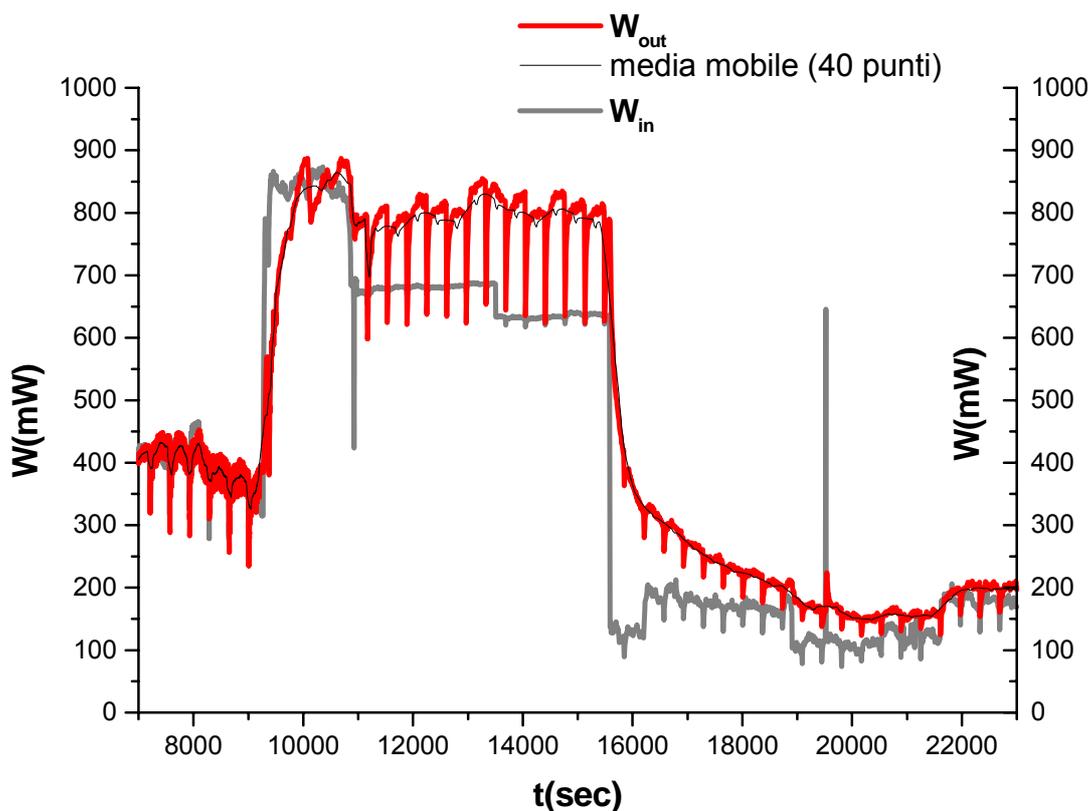


Grafico 2.12 – Andamento temporale di W_{in} e W_{out} in un intervallo di tempo di 16000 sec, durante l'esperimento del 28 Aprile 2000.

Si può notare come $W_{out} \cong W_{in}$ in tutto l'intervallo, tranne che nel periodo compreso tra $t=11000\text{sec}$ e $t=15000\text{sec}$ (circa 1 ora). Nella tabella 5 vi sono i valori medi di W_{out} e di W_{in} per diversi intervalli di tempo. L'errore considerato su W_{in} è, come in precedenza, 2mW (vedi par. 2.1: "misure e acquisizione dati"), mentre l'errore percentuale su W_{out} è pari a quello sul coefficiente $1/a$, cioè il 10%.

t (sec)	W_{in} (mW)	W_{out} (mW)	$W_{out}-W_{in}$ (mW)
7200-9100	390 ± 2	392 ± 39	2 ± 39
11130-13400	679 ± 2	778 ± 78	99 ± 78
13400-15500	632 ± 2	798 ± 80	166 ± 80
21810-22930	177 ± 2	197 ± 20	20 ± 20

Tabella 5 – Valori medi di W_{in} e W_{out} e loro differenza, per alcuni intervalli di tempo dell'esperimento del 28 Aprile 2000.

Mentre nel primo e nell'ultimo intervallo la differenza tra le potenze è compatibile con zero, nel secondo intervallo si ha una differenza positiva leggermente al di fuori dell'errore ($\Delta W \cong 1.3\sigma$) e nel terzo la differenza è sensibilmente al di fuori dell'errore ($\Delta W \cong 2.1\sigma$). Nel grafico seguente (graf.2.13) sono visualizzati gli andamenti di V_{el} , V_{cat} , I_{el} , e I_{cat} . Nell'intervallo compreso tra 7000 e 15000 sec non si ha alcuna irregolarità; come si vede a $t=9100$ sec viene aumentato il potenziale negativo ai capi del catodo (da -16V a -30V), per sfruttare l'effetto Coehn-Aharanov (vedi par.2.1 "elettrodi" e par. 5.5) e in corrispondenza si ha un aumento, in valore assoluto, della corrente che scorre sul catodo (viene acquisita come negativa); a $t=11130$ sec viene diminuita la tensione tra gli elettrodi e si ha, in corrispondenza, una diminuzione della corrente di elettrolisi. A $t=15500$ sec si ha la rottura della serpentina di palladio, per cui si ha una diminuzione improvvisa della corrente che scorre sul catodo.

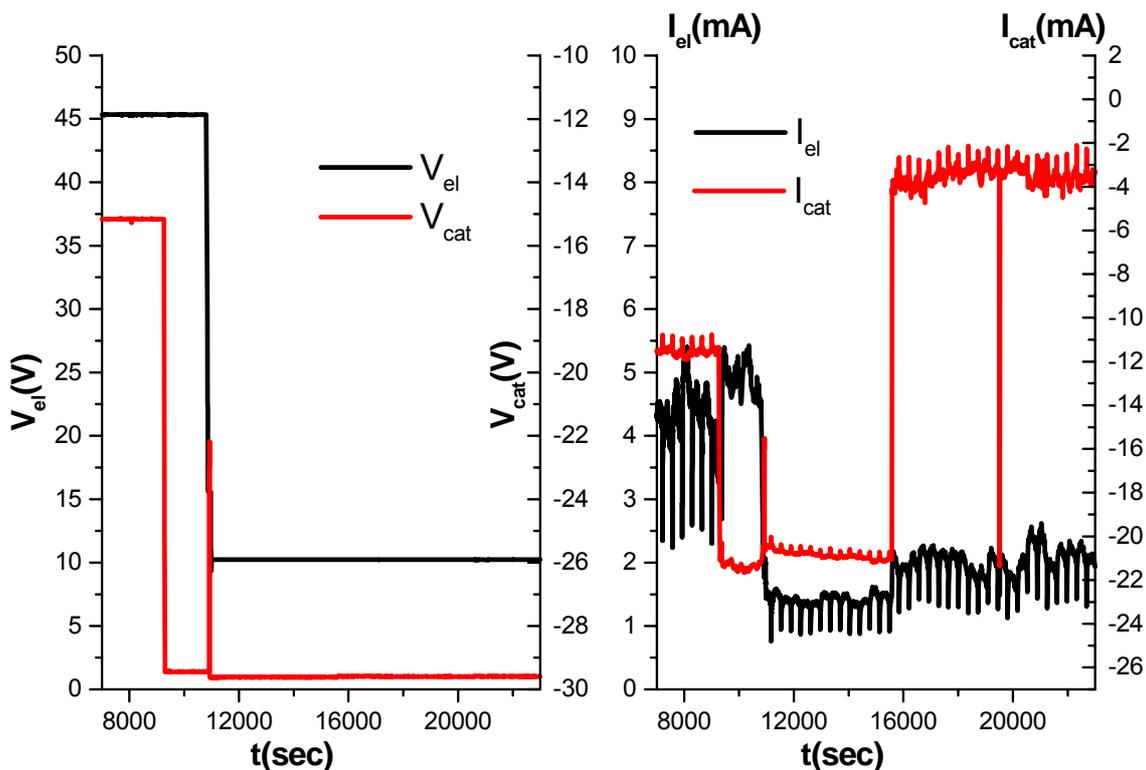


Grafico 2.13 - Valori delle correnti e delle tensioni della cella, relativi all'esperienza del 28 Aprile.

Nel grafico 2.14 è riportato l'andamento delle resistenze, in termini di R/R_0 dei vari tratti del catodo. Non sono presenti i dati relativi ai primi due tratti (R_1 e R_2), poiché, essendosi rotti quasi subito, sono stati cortocircuitati e l'esperimento è proseguito applicando V_{cat} ai capi degli ultimi tre tratti. A $t=15500$ sec si ha, però, la rottura anche di questi e da questo momento in poi non si può avere alcuna informazione sul caricamento. Nell'intervallo di tempo compreso tra 11130 e 15500 secondi, il rapporto R/R_0 raggiunge i valori: 1.65 per R_4 , 1.6 per R_5 e 1.55 per R_3 , che corrisponderebbero a caricamenti (vedi fig. 2.4) pari a 0.9-0.95. Dobbiamo però tenere conto che le curve di resistenza, da noi ottenute, hanno un andamento differente da quello di fig. 2.4, come vedremo nei capitoli 4 e 5; il caricamento reale, dunque, dovrebbe essere pari a circa 0.8-0.85.

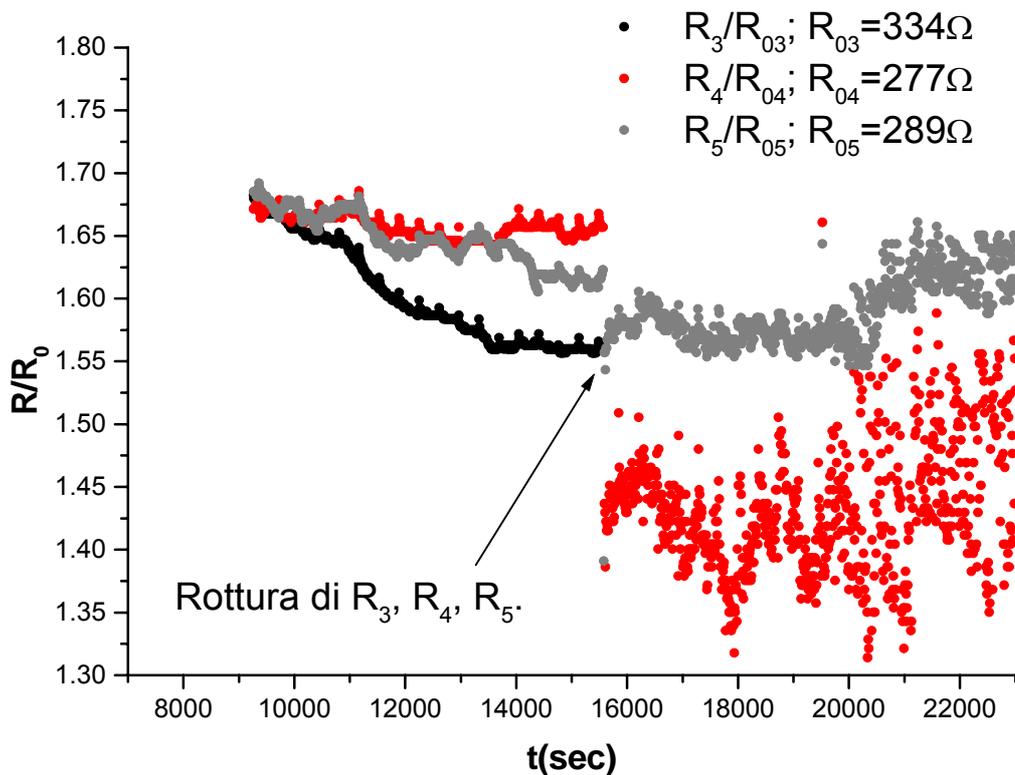


Grafico 2.14 - Andamento di R/R_0 , relativo all'esperimento del 28 Aprile 2000.

Nell'intervallo di tempo compreso tra 11130 e 15500 secondi si ha, dunque, un fenomeno che sembra essere difficilmente comprensibile. Tenendo conto che le medie di W_{out} riportate in tabella 5 sono sottostimate, in quanto comprendono anche i valori molto più bassi della media (graf.2.12), legati all'innalzamento istantaneo del flusso per asportare le bolle, come spiegato in precedenza, e che l'errore sul coefficiente $1/a$ dato dalla (40) è probabilmente sovrastimato e, comunque, potrebbe essere abbassato facendo altre calibrazioni a flussi medi, si può concludere che si è osservato un eccesso di potenza pari a $(99\pm 78)\text{mW}$ tra 11130 e 13400 sec e a $(166\pm 80)\text{mW}$ tra 13400 e 15500 sec. In termini energetici si ha un eccesso di $(224\pm 177)\text{J}$ nel primo intervallo e di $(349\pm 168)\text{J}$ nel secondo caso, per un totale di $(573\pm 345)\text{J}$. Dal punto di vista calorimetrico, un simile dato può essere interpretato solo ammettendo una misura errata della temperatura per cause estranee al sistema chimico. L'unico fenomeno responsabile, potrebbe essere una bolla di aria più calda che sia andata a posizionarsi sulla termoresistenza, alterando, così, la calorimetria. Sembra strano, però, che una bolla

sia potuta rimanere in quella posizione per più di un'ora, nonostante gli aumenti improvvisi del flusso, e ad una temperatura sensibilmente più elevata ($\Delta T \cong 0.16^\circ\text{C}$) dell'acqua della cella; inoltre un fenomeno di questo tipo non è mai stato rilevato né durante le numerose calibrazioni, né durante gli altri esperimenti. Si potrebbe, dunque, ipotizzare l'esistenza di una vera e propria reazione esotermica.

2.5 Calibrazioni della cella statica

Per migliorare la sensibilità e la stabilità della calorimetria, si è deciso di eliminare il flusso attraverso la cella, che garantiva una risposta più pronta, e di passare ad una calorimetria di tipo "statico", in cui l'elettrolita all'interno della cella rimane fermo. La cella utilizzata è stata descritta nel paragrafo 2.1. La variazione di temperatura ΔT sarà data da $T_{\text{cella}} - T_{\text{box}}$. È stata effettuata una prima calibrazione, utilizzando un catodo costituito da una piastrina di palladio ($2 \times 2.5 \text{ cm}^2$) e una soluzione $\text{LiOH } 10^{-3} \text{ M}$. Procedendo in maniera simile a quanto descritto nel par. 2.3, si applicano gradini di diversa potenza e si fa una media, nello stato stazionario, della variazione di temperatura. I risultati sono inseriti nel grafico 2.15.

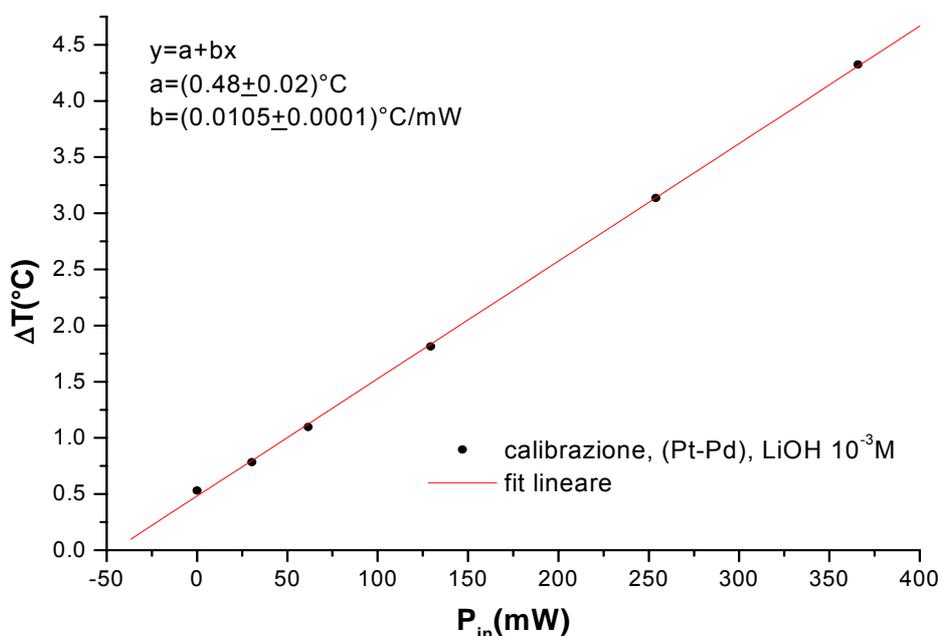


Grafico 2.15 - Retta di calibrazione per la cella statica.

Questa calibrazione fornisce già un'indicazione riguardo alle caratteristiche della nuova cella: il coefficiente $1/a$ ($1.05 \cdot 10^{-20} \text{C/mW}$) è circa un ordine di grandezza più grande rispetto a quelli determinati per la cella a flusso (graf.2.6). Questo significa che, con questo tipo di configurazione, potremo fare una calorimetria dieci volte più sensibile rispetto a quella precedente: infatti, dissipando un mW di potenza all'interno della cella, avremo un innalzamento della temperatura pari a $0.0105^\circ\text{C/mW} \cdot 1\text{mW} = 0.01^\circ\text{C}$, che corrisponde all'incirca alla sensibilità (in termini di temperatura) del nostro sistema. Ci potremo, dunque, aspettare di poter sviluppare un apparato sperimentale che abbia la sensibilità di qualche mW, anche se dovremo rinunciare alla prontezza di risposta del calorimetro. Infatti, mentre per raggiungere uno stato stazionario il sistema a flusso impiegava circa 1500sec, il nuovo sistema necessita di 5000sec circa. Nel grafico 2.16 sono riportati i valori di R_{cella} , di I_{el} e della densità di corrente, tenendo conto che $A_{\text{cat}} = 5\text{cm}^2$.

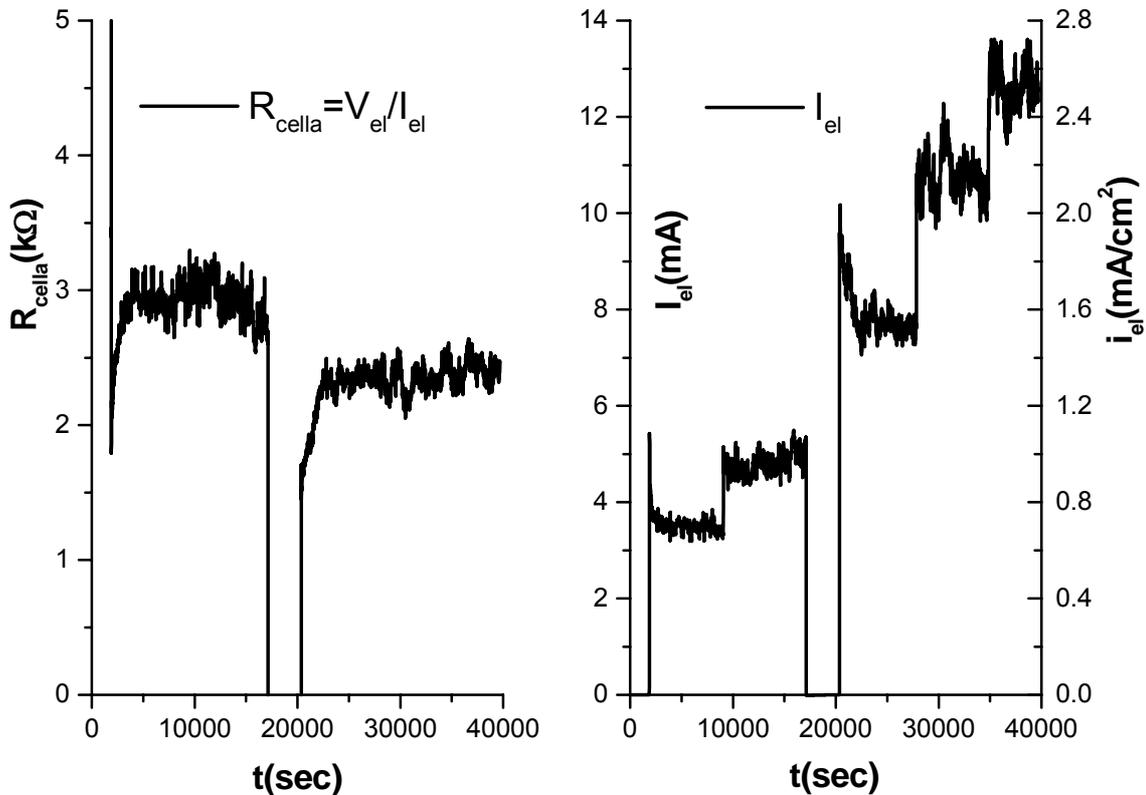


Grafico 2.16 - Andamento dei valori della resistenza interna della cella (R_{cella}), della corrente di elettrolisi (I_{el}) e della densità di corrente di elettrolisi (i_{el}) per la nuova cella statica.

Grazie a questi dati, è possibile valutare i diversi contributi a W_{in} riportati nella (16), in maniera analoga a quanto fatto in precedenza per le celle a flusso (vedi par. 2.3). Per quanto riguarda il termine W_{dissoc} (28), tenendo conto che $(C_{p,D2}+0.5C_{p,O2}-C_{p,D2O})\cong \cong -32J/(mol\cdot K)$, $F=96485C/mol$, $\Delta T_{max}\approx 4^{\circ}C$ e $I_{el}=4-10mA$, si ottiene, sostituendo nella (28), $W_{dissoc}=2.6-6.6\cdot 10^{-3}mW$, valore completamente trascurabile rispetto alle potenze immesse nel sistema. Lo stesso vale per il termine W_{bolle} (27): tenendo conto che $(C_{p,D2Og}-C_{p,D2Oliq})\cong 40J/(mol^{\circ}C)$, $L_{D2O}=6kJ/mol$, $p_{D2O}=0.0323atm$, $P\cong 1atm$, $\Delta T_{max}\approx 4^{\circ}C$ e $I_{el}=4-10mA$ si ottiene $W_{bolle}=6-15\cdot 10^{-3}mW$, valore ugualmente trascurabile. Per quanto riguarda il termine W_{ass} , esso non può essere valutato con questa calibrazione, in quanto non sono disponibili i dati sulla variazione di resistenza del campione e, quindi, non è noto quale caricamento si sia raggiunto e con quale velocità. Infine è possibile fare una valutazione del termine W_{ricomb} (37): ricordando che il rapporto tra la potenza dovuta alla ricombinazione di H_2 e O_2 e quella immessa nel sistema è dato da (35) $q_r\cong i_0 b^{1/2} \cdot i_{el}^{-3/2}$, con $i_0=V_0/(R_{cella}A_{cat})=10^{-4}mA/cm^2$ nel nostro caso, otteniamo $q_r\cong b^{1/2}\cdot(4.4)$ se $i_{el}=0.8mA/cm^2$ e $q_r\cong b^{1/2}\cdot(1.1)$ se $i_{el}=2mA/cm^2$. Per stimare il valore q_r è necessario conoscere il valore del parametro b , che può essere ricavato confrontando il risultato di questa calibrazione con quelli ottenuti con diverse configurazioni, in maniera tale che $i_0 \cdot i_{el}^{-3/2}$ assuma valori minori.

Una seconda calibrazione è stata effettuata con la stessa cella ma con il catodo costituito da una serpentina d'oro, depositata su vetrino, della forma riportata in fig.2.2 e con una soluzione $LiOH 10^{-3}M$. Questa calibrazione ha presentato, però, maggiori problemi rispetto alla precedente: a causa della fragilità del catodo, esso si è presto rotto andando a toccare l'anodo e a creare un cortocircuito. Nel grafico 2.17 si vede chiaramente come la resistenza interna della cella crolli improvvisamente a zero a causa del corto circuito. In questo caso, dunque, la potenza dissipata all'interno della cella non sarà più $(V_{el}-1.48)I_{el}$ (per quanto riguarda il termine di elettrolisi), ma dovrà essere calcolata come $W_{el}=V_{el}I_{el}$, poiché quella che viene acquisita come I_{el} è, in questo caso, la corrente che scorre lungo il tratto di catodo che ha toccato l'anodo. Tenendo conto di questa correzione si ottiene una retta di calibrazione, come nel caso precedente, che è riportata nel grafico 2.18. In questo grafico sono riportate le barre di errore sull'asse y, in quanto, a causa dei problemi legati alla rottura del catodo, il raggiungimento di uno

stato stazionario si è reso molto difficoltoso, aumentando l'errore compiuto sulla determinazione di ΔT a regime. L'incertezza sul valore di ΔT è stato valutato, in questo caso, pari a $\pm 0.03^\circ\text{C}$, mentre nei casi precedenti era minore di $\pm 0.01^\circ\text{C}$ e quindi non riportato sul grafico, in quanto confrontabile con la grandezza del singolo punto. Il coefficiente ricavato da questa calibrazione è: $1/a = (0.88 \pm 0.04) \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C/mW}$, valore minore rispetto a quello ricavato con la calibrazione precedente ($(1.05 \pm 0.01) \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C/mW}$). Per motivare questa differenza va fatta una valutazione del termine W_{ricomb} per questo caso. Sostituendo nella (35) $A_{\text{cat}} = 0.4 \text{ cm}^2$, $I_{\text{el}} \cong 6 \text{ mA}$ e $R_{\text{cella}} \cong 6 \text{ k}\Omega$, si ottiene $i_0 \cong 6 \cdot 10^{-4}$ e, quindi, $q_r \cong 0.33 \cdot b^{1/2}$, da confrontare con $q_r \cong 4.4 \cdot b^{1/2}$ del caso precedente. In questa configurazione avremo, quindi, un effetto dovuto alla ricombinazione un ordine di grandezza minore (ipotizzando che il parametro b sia uguale per i due casi), giustificando così la differenza tra i due coefficienti: infatti se l'effetto di ricombinazione è minore, ci aspettiamo un minore aumento di entalpia del sistema (vedi par 1.3) e, quindi, un innalzamento della temperatura minore a parità di potenza immessa.

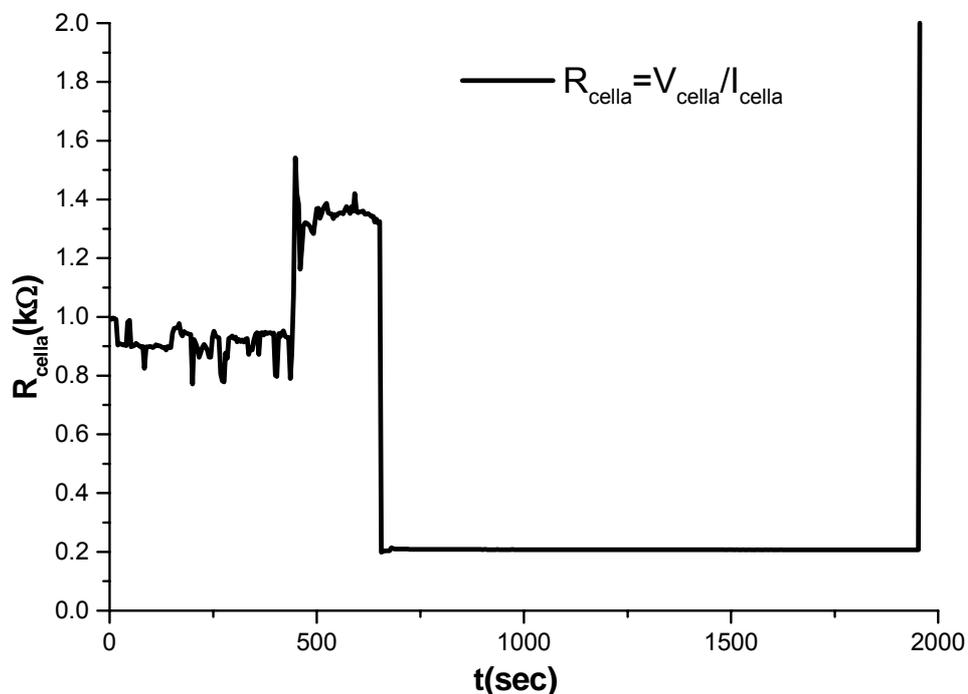


Grafico 2.17 - Andamento della resistenza interna della cella in un particolare intervallo di tempo della calibrazione con il catodo costituito da una serpentina d'oro.

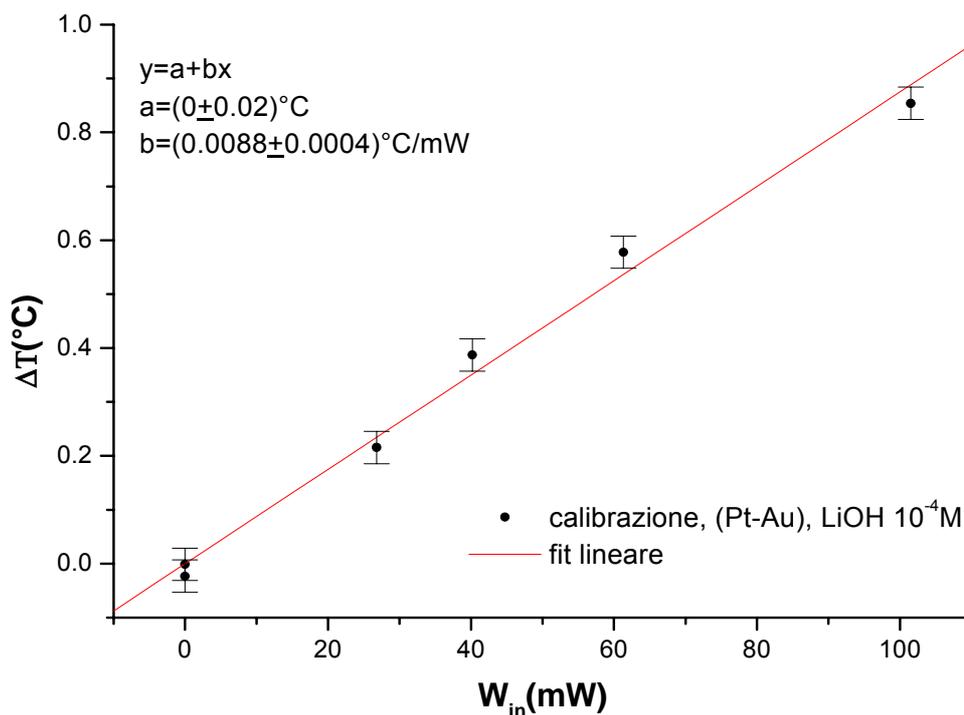


Grafico 2.18 - Calibrazione della cella statica con serpentina d'oro e soluzione LiOH 10^{-4} M.

La differenza tra i due coefficienti, però, potrebbe essere ricondotta anche alle differenze fisiche tra le due celle: mentre nella prima è stata usata come catodo una piastrina di palladio di spessore pari a circa 1mm e superficie di circa 5cm^2 , nella seconda cella essa è stata sostituita con un vetrino su cui era stato depositato il catodo d'oro. Questa differenza potrebbe portare a piccole variazioni del coefficiente di dissipazione termica del sistema.

Per poter valutare tutti questi contributi è stata effettuata una terza calibrazione con condizioni sperimentali leggermente diverse: è stata utilizzata, come catodo, una serpentina di palladio immersa in una soluzione LiOH 10^{-3} M. Anche durante questa calibrazione si sono presentati problemi simili a quelli descritti nel caso precedente, cioè l'instabilità del sistema causata da un cortocircuito tra anodo e catodo, in seguito alla rottura della serpentina di palladio. In questo caso, inoltre, va valutato il termine W_{ass} (29), che potrebbe assumere valori non trascurabili. Come si può osservare dal graf. 2.19, se inseriamo in un grafico i valori di ΔT e della potenza dissipata nella cella,

otteniamo una serie di punti che si trovano grosso modo su una retta che ha un coefficiente di poco maggiore di quello determinato in precedenza.

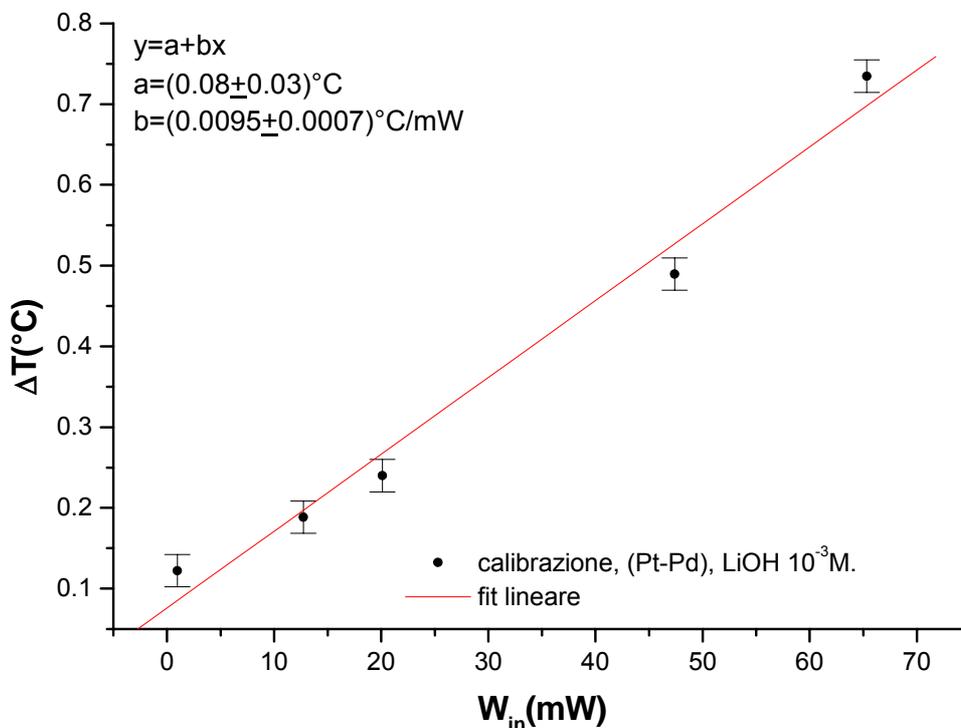


Grafico 2.19 - Calibrazione con catodo di palladio e LiOH 10^{-3} M.

Per comprendere se il termine W_{ass} abbia qualche influenza sulla calibrazione, riportiamo, in tabella 6, i valori di ΔT , quelli di W_{in} e quelli del caricamento raggiunto in condizioni stazionarie.

W_{in} (mW)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	X (H/Pd)
0.98	0.122	0.75
12.73	0.189	0.77
20.11	0.240	0.77
47.39	0.490	0.78
65.34	0.735	0.81

Tabella 6 - Valori di W_{in} , ΔT e del caricamento durante la calibrazione con catodo di palladio.

Il primo valore di ΔT è associato ad una potenza dissipata molto bassa, dovuta ad una corrente di elettrolisi di circa 0.5mA, mantenuta per circa 6000sec. Questo testimonia come, con questa configurazione sperimentale, si possano raggiungere caricamenti abbastanza elevati ($\cong 0.8$), con correnti di elettrolisi piccolissime e, quindi, pochissima dissipazione di potenza all'interno del sistema. Dalla fig.1.5 si possono ricavare i valori della variazione di entalpia legati all'assorbimento dell'idrogeno da parte del palladio. Tenendo conto che il catodo di palladio ha un volume pari a $80 \times 50 \cdot 10^{-4} \times 2.5 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-4} \text{cm}^3$, una densità di 12gr/cm³ e che il peso di una mole è 106gr si ottiene il numero di moli di atomi di palladio: $(1 \cdot 10^{-4} \cdot 12 \text{gr/cm}^3) / 106 \text{gr} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{moli}$. Considerando il primo valore di caricamento della tabella 7 possiamo stimare l'energia rilasciata nel sistema: $E = 14000 \text{J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot 1.1 \cdot 10^{-5} \text{moli} \cdot 0.75 = 0.12 \text{J}$. Poiché questa energia viene rilasciata in circa 6000 sec, si ottiene: $W_{\text{in}} = 0.12 \text{J} / 6000 \text{sec} = 2 \cdot 10^{-2} \text{mW}$, valore trascurabile rispetto ai valori di potenza immessi nel sistema. Allo stesso modo si possono calcolare i contributi di W_{ass} per gli altri punti della calibrazione, ottenendo valori ancora più piccoli. La leggera differenza della curva di calibrazione ottenuta con questa configurazione non può essere, dunque, imputata al termine W_{ass} , ma va ricondotta ad altri fenomeni fisici, tra cui potrebbe esserci il termine W_{ricomb} (37).

Per valutare questo contributo, riportiamo, nel grafico 2.20, l'andamento della resistenza interna della cella, della corrente di elettrolisi e della densità di corrente. Sapendo che $A_{\text{cat}} = 0.4 \text{cm}^2$, possiamo ricavare il valore del rapporto q_r (35) tra la potenza immessa nel sistema e quella dovuta alla ricombinazione di H₂-O₂. Considerando la condizione stazionaria in cui $W_{\text{in}} = 20 \text{mW}$ e $i_{\text{el}} = 5 \text{mA/cm}^2$, otteniamo: $i_0 = V_0 / (R_{\text{cella}} \cdot A_{\text{cat}}) = 6 \cdot 10^{-4} \text{A/cm}^2$ e, quindi, $q_r = b^{1/2} \cdot 1.7$. Per la calibrazione precedente avevamo stimato $q_r = b^{1/2} \cdot 0.33$, valore cinque volte minore rispetto a quello appena calcolato. Possiamo quindi ipotizzare che, nel caso della calibrazione con il catodo d'oro, l'effetto di ricombinazione sia trascurabile e provare a calcolare il valore del parametro b , confrontando i coefficiente ottenuti.

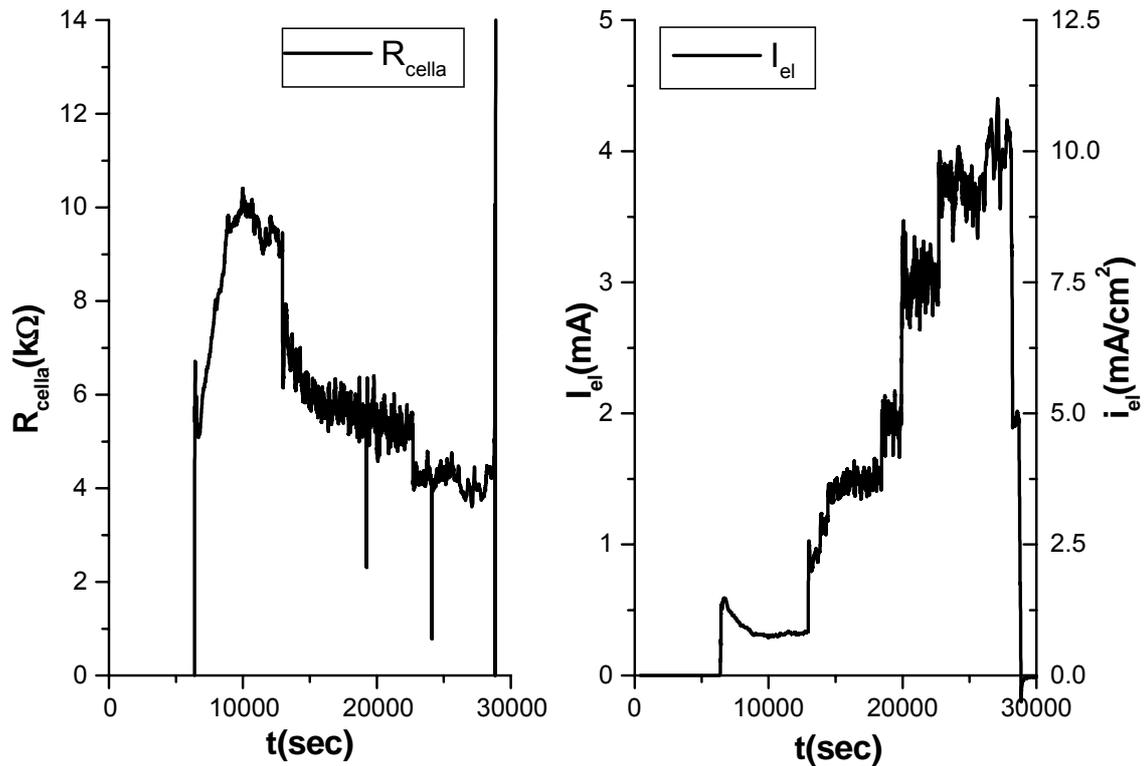


Grafico 2.20 - Andamento di R_{cella} , I_{el} e della densità di corrente di elettrolisi (i_{el}), relativo alla calibrazione con catodo di palladio e $\text{LiOH } 10^{-3}\text{M}$.

Dal coefficiente della retta nel grafico 2.19 si ricava che, dissipando 20mW nel nostro sistema, otteniamo una variazione di temperatura (rispetto a ΔT_0) pari a: $\Delta T = 0.0095^\circ\text{C}/\text{mW} \cdot 20\text{mW} = 0.19^\circ\text{C}$. Se considerassimo il coefficiente ricavato nel caso precedente, però, stimeremmo una potenza di $0.19^\circ\text{C}/0.0088^\circ\text{C}/\text{mW} \approx 22\text{mW}$. Questo significa che stiamo fornendo al sistema 20mW per mezzo dell'elettrolisi, più 2mW dovuti alla ricombinazione $\text{H}_2\text{-O}_2$. A questo punto possiamo calcolare, grazie alla (36), il valore della corrente di ricombinazione: $i_r = (W_{\text{out}} - W_{\text{in}}) / V_0 A_{\text{cat}} = 3.38\text{mA}/\text{cm}^2$. Sostituendo questo valore e $i_{\text{el}} = 5\text{mA}/\text{cm}^2$ nella (32) otteniamo $b \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{A}^{1/2}/\text{cm}$. Per verificare se il modello sia corretto, usiamo la (35) e otteniamo, per $i_{\text{el}} = 5\text{mA}$, $q_r = 1.7 \cdot b^{1/2} = 0.14$, valore che si avvicina molto a quello ottenuto sperimentalmente, cioè $q_r = 2\text{mW}/20\text{mW} = 0.10$. Considerando $b = 7 \cdot 10^{-3} \text{A}^{1/2}/\text{cm}$, possiamo calcolare i veri valori

di W_{in} per la seconda calibrazione, che saranno dati da $W_{in}+q_rW_{in}$. Nella tabella 7 sono riportati i valori ottenuti e nel grafico 2.21 la nuova retta di calibrazione.

W_{in} (mW)	i_{el} (mA/cm ²)	q_r	$W_{in}+q_rW_{in}$ (mW)
0.98	1	1.59	2.54
12.73	3.75	0.22	15.53
20.11	5	0.14	22.93
47.39	7.5	0.08	51.18
65.34	10	0.05	68.61

Tabella 7 - Valori di q_r ottenuti per diverse intensità di corrente, relativamente alla calibrazione con catodo di palladio e LiOH $10^{-3}M$, considerando $b=7 \cdot 10^{-3} A^{1/2}/cm$.

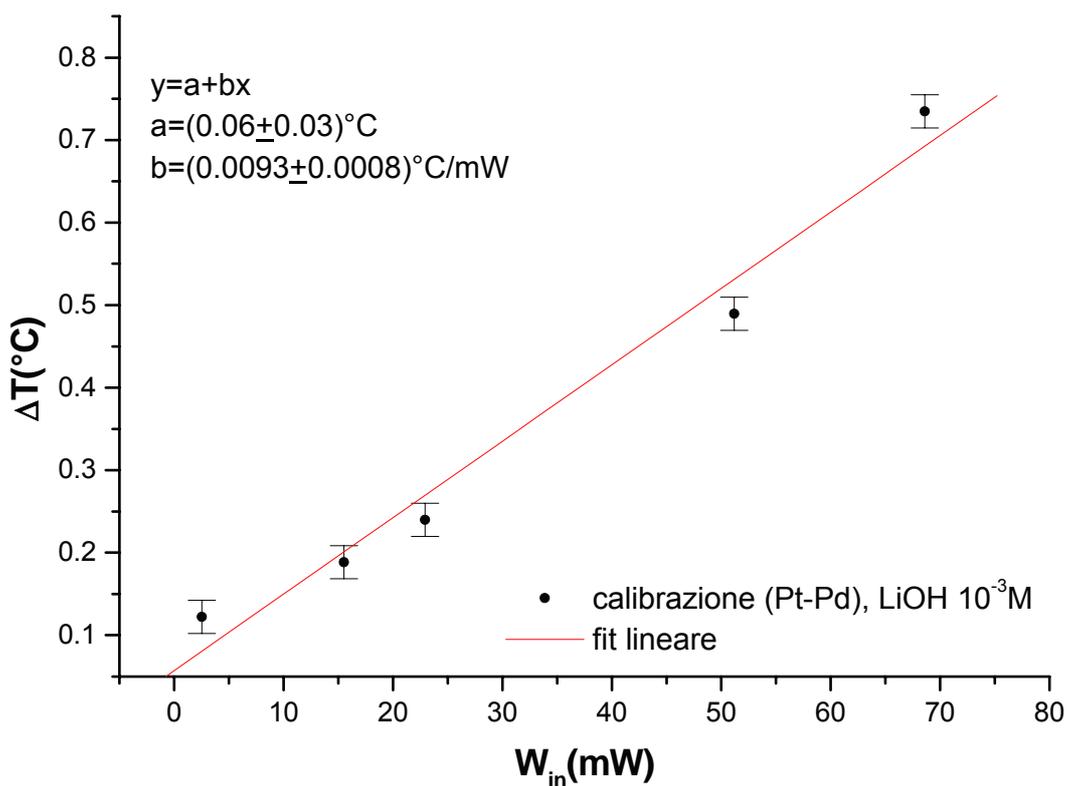


Grafico 2.21 - Calibrazione con catodo di palladio e LiOH $10^{-3}M$, corretta tenendo conto della potenza dovuta alla ricombinazione H_2-O_2 .

Avendo determinato il valore del parametro b , possiamo apportare le correzioni alla retta di calibrazione ottenuta nel primo caso, cioè utilizzando un catodo costituito da una piastrina di palladio di misure $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Nella tabella 8 sono riportati i valori di W_{in} , quelli della densità di corrente di elettrolisi e quelli di q_r , calcolati con la (35). Dal grafico 2.22 si può osservare come la nuova retta abbia un coefficiente più simile, anche se un po' superiore, a quello delle calibrazioni ottenute con la serpentina d'oro o di palladio. E' da notare anche, come sia aumentato l'errore sul fit lineare rispetto a quello del grafico 2.6, poiché nella valutazione di W_{ricomb} abbiamo introdotto ulteriori incertezze che hanno provocato un disallineamento dei punti dalla linea retta.

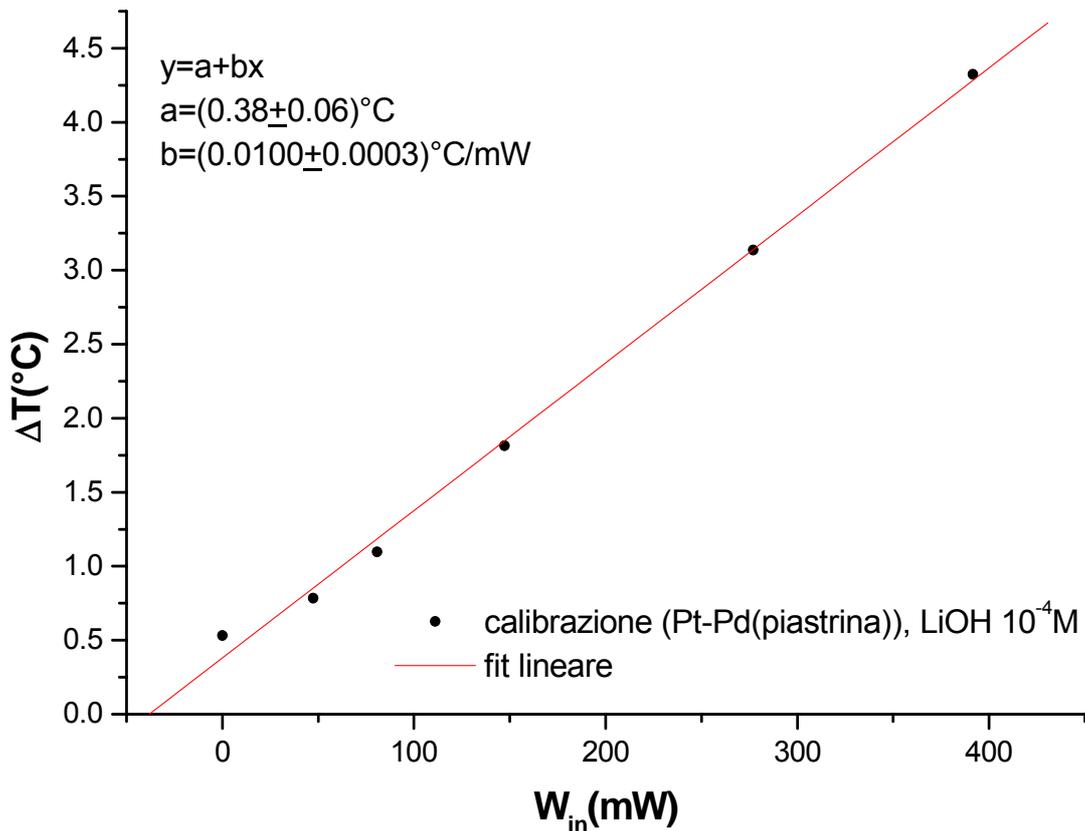


Grafico 2.22 - Nuova retta di calibrazione ottenuta considerando il contributo di W_{ricomb} per l'esperimento in cui è stata utilizzata una piastrina di palladio, al posto della serpentina, come catodo.

W_{in} (mW)	i_{el} (mA/cm ²)	q_r	$W_{in}+q_rW_{in}$ (mW)
0	0	0	0
30.34	0.6	0.56	47.33
61.59	0.9	0.31	80.68
129.25	1.5	0.14	147.35
254.01	2.1	0.09	276.87
365.85	2.5	0.07	391.46

Tabella 8 - Valori di q_r ottenuti per la calibrazione ottenuta usando un catodo costituito da una piastrina di palladio.

In conclusione abbiamo ottenuto tre valori per la retta di calibrazione:

$$1/a=(1.00\pm 0.03)\cdot 10^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C/mW, CATODO: piastrina di palladio}$$

$$1/a=(0.88\pm 0.04)\cdot 10^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C/mW, CATODO: serpentina d'oro}$$

$$1/a=(0.93\pm 0.08)\cdot 10^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C/mW, CATODO: serpentina di palladio}$$

Il primo dei tre coefficiente, però, si discosta di poco dai primi due a causa, probabilmente, del fatto che la diversa configurazione del catodo può modificare leggermente il meccanismo di dissipazione del calore. Considereremo, quindi, come valore per gli esperimenti successivi, una media pesata degli ultimi due, cioè:

$$1/a=(0.89\pm 0.04)\cdot 10^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C/mW}$$

2.6 Esperimenti con la cella statica

Dopo le opportune calibrazioni della cella, sono stati effettuati alcuni esperimenti, usando come catodi le serpentine di palladio e come soluzione elettrolita LiOD 10^{-3} M. Nel grafico 2.23 riportiamo il risultato di uno degli esperimenti condotto nelle condizioni sopra citate. La potenza in uscita è calcolata considerando $W_{out}=(\Delta T+\Delta T_0)\cdot a=(\Delta T+\Delta T_0)/0.89\cdot 10^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C/mW}$, mentre l'espressione della potenza immessa nel sistema è $W_{in}=V_{cat}I_{cat}+(V_{el}-1.54)I_{el}$, trascurando tutti gli altri termini presenti nella (16), che assumono valori trascurabili come dimostrato in precedenza.

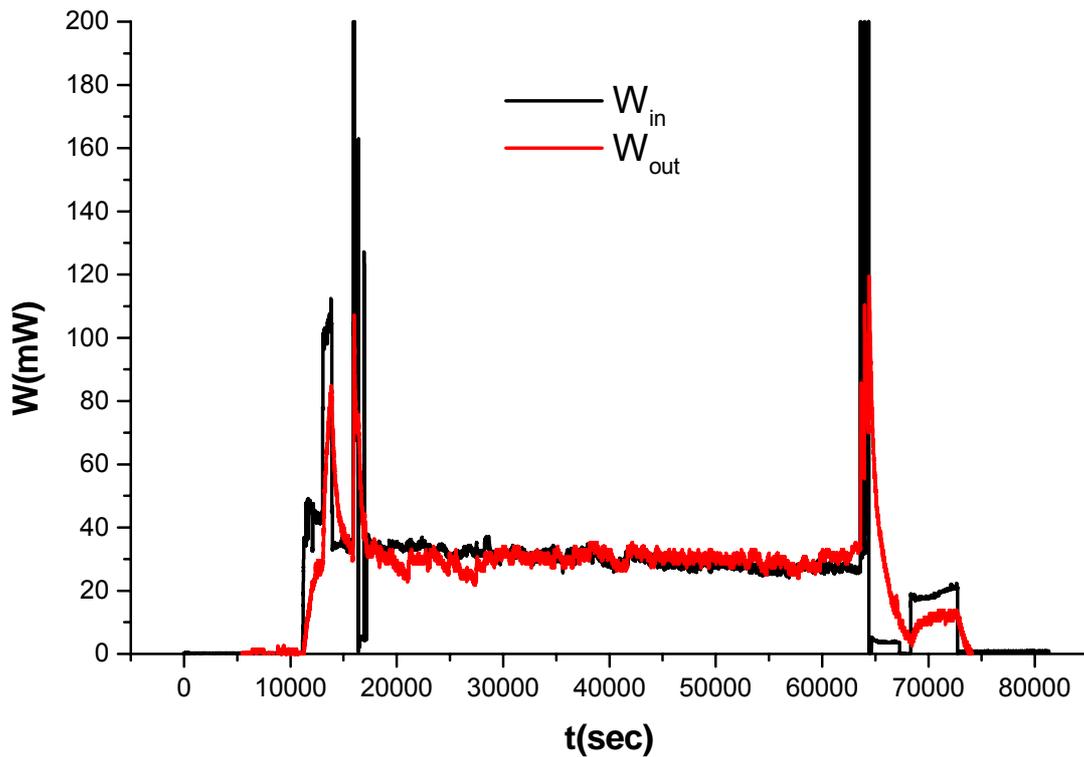


Grafico 2.23 - Andamento della potenza in entrata e in uscita da una cella, usando una serpentina di palladio come catodo e una soluzione $\text{LiOD } 10^{-3}\text{M}$.

Dal grafico si vede come W_{out} assuma gli stessi valori di W_{in} , nelle condizioni di regime stazionario. Facendo una media di W_{in} e W_{out} tra 20000 e 60000 secondi, otteniamo:

$$W_{\text{in}} = (30 \pm 2) \text{ mW}$$

$$W_{\text{out}} = (30 \pm 1) \text{ mW}$$

considerando l'errore su W_{in} , dovuto a offset e imprecisioni della catena di acquisizione (vedi par.1.4: "misure e acquisizione dati"), pari a 2mW e l'errore percentuale su W_{out} pari a quello compiuto sul coefficiente $1/a$, cioè 4.5%. La differenza tra le due potenze è nulla, all'interno dell'errore, risultato che conferma la correttezza della calorimetria e il buon funzionamento dell'apparato sperimentale. Durante l'intervallo di tempo considerato è stato raggiunto un caricamento medio pari a 0.85.

Riportiamo anche i risultati di un esperimento che, invece, ha evidenziato un comportamento anomalo. Nel grafico 2.24 è riportato l'andamento delle potenze in

entrata e in uscita dalla cella elettrolitica, in condizioni del tutto analoghe al caso precedente. Non è riportato l'andamento di W_{in} nell'intervallo compreso tra 29000 e 40000 secondi, poiché in questo periodo un problema ha impedito l'acquisizione di I_{el} e, quindi, una corretta valutazione di W_{in} .

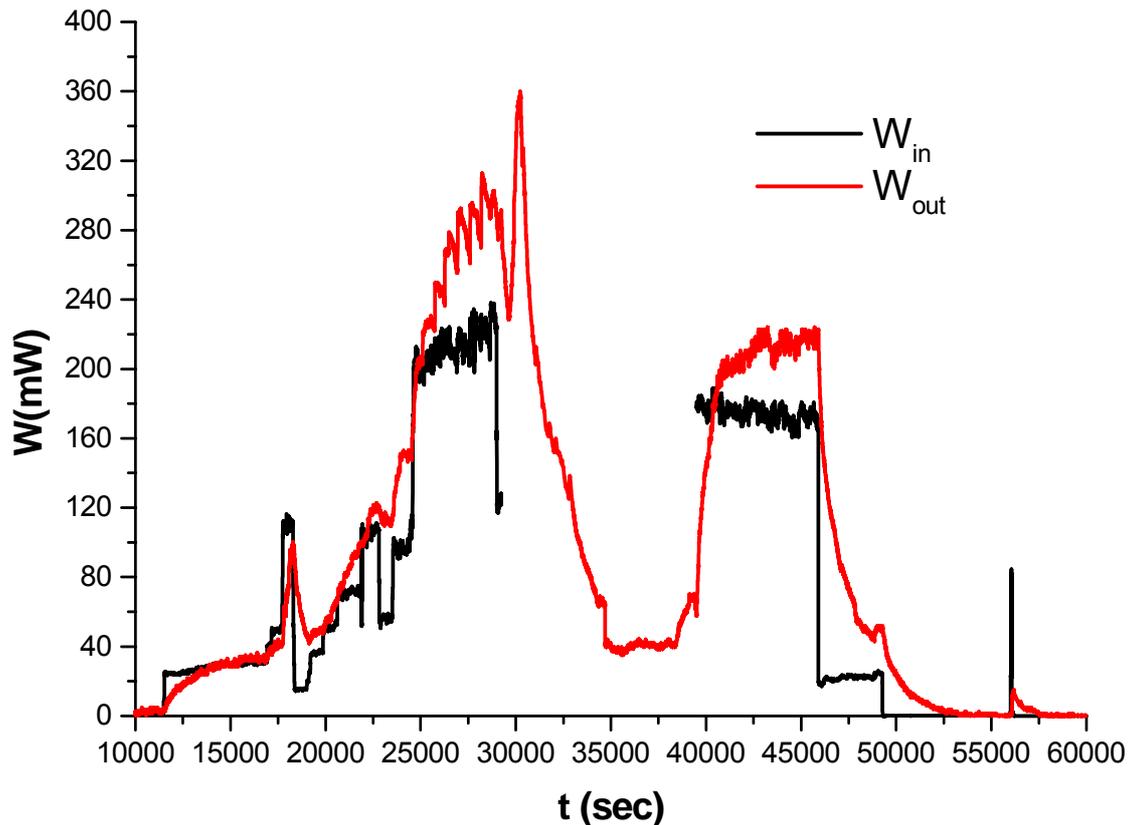


Grafico 2.24 - Andamento di W_{out} e W_{in} durante un esperimento di elettrolisi con catodo di palladio e soluzione $LiOD 10^{-3}M$.

Dal grafico si vede come, in questo caso, la potenza in uscita sia apparentemente maggiore di quella in entrata. Nella tabella 9 sono riportati i valori medi di W_{in} e W_{out} per alcuni intervalli temporali in cui è stato raggiunto il regime stazionario, considerando come errore su W_{in} 2mW e su W_{out} il 4.5% del suo valore, come spiegato in precedenza.

t (sec)	W_{in} (mW)	W_{out} (mW)	W_{out}-W_{in} (mW)
10000-11200	2.3±2	2.6±0.1	0.3±2
15100-16700	30.5±2	32.1±1	1.6±2
27600-28900	224.6±2	293±13	68±13
43100-45800	171.9±2	214±10	42±10
54200-55800	0.2±2	0.66±0.03	0.4±2

Tabella 9 - Valori di W_{out} , W_{in} e loro differenza, per diversi intervalli di tempo, durante l'esperimento riportato nel graf. 2.24.

La potenza in uscita riprende i valori della potenza immessa nel sistema nei primi due intervalli e nell'ultimo, mentre è maggiore nella parte centrale dell'esperimento. Questa differenza potrebbe essere imputata ad una non linearità del coefficiente di dissipazione termica della cella ad alte potenze dissipate, in quanto il valore di $1/a$ utilizzato è stato ricavato da calibrazioni ottenute immettendo nel sistema potenze minori di 100mW. Se, però, utilizzassimo, per stimare W_{out} , il coefficiente ottenuto usando come catodo una piastrina di palladio (graf. 2.22), che sicuramente è lineare fino a potenze di circa 400mW, otterremmo:

$$W_{out}=(261\pm 10)\text{mW} \quad \text{per } 27600 < t < 28900 \text{ secondi}$$

$$W_{out}=(190\pm 8)\text{mW} \quad \text{per } 43100 < t < 45800 \text{ secondi}$$

Considerando, come errore relativo, quello derivante dal coefficiente della retta del grafico 2.22, cioè il 3%. Anche usando un coefficiente che, probabilmente, costituisce una sovrastima di quello reale, si ottiene una differenza tra W_{in} e W_{out} , positiva al di fuori dell'errore:

$$W_{out}-W_{in}=(36\pm 10)\text{mW} \quad \text{per } 27600 < t < 28900$$

$$W_{out}-W_{in}=(18\pm 8)\text{mW} \quad \text{per } 27600 < t < 28900$$

Possiamo anche valutare il contributo del termine W_{ricomb} , sostituendo nella (35) i valori opportuni, cioè: $A_{cat}=0.4\text{cm}^2$, $R_{cella}=2\text{k}\Omega$, $I_{el}=10\text{mA}$, $b=7\cdot 10^{-3}$. La percentuale di potenza dovuta alla ricombinazione è, quindi: $q_r=0.04$. Sottraendo ai valori nella tabella 9, il contributo dovuto alla ricombinazione D_2-O_2 , otteniamo:

$$W_{\text{out}}-W_{\text{in}}=(59\pm 13)\text{mW} \quad \text{per } 27600 < t < 28900 \text{ secondi}$$

$$W_{\text{out}}-W_{\text{in}}=(35\pm 10)\text{mW} \quad \text{per } 27600 < t < 28900 \text{ secondi}$$

valori positivi al di fuori dell'errore e che corrispondono, in termini di energia, rispettivamente a $(59\pm 13)\text{mW}\cdot 1300\text{sec}=(77\pm 17)\text{J}$ e a $(35\pm 10)\text{mW}\cdot 2700\text{sec}=(95\pm 27)\text{J}$. Durante questi intervalli di tempo, il caricamento medio raggiunto è stato pari a $x=0.92$ e, in particolare nel terzo e quarto tratto della serpentina, si sono raggiunti addirittura caricamenti pari a circa 0.95.

Nei paragrafi 2.4 e 2.6 sono stati presentati alcuni risultati sperimentali che, però, non possono essere considerati come definitivi, ma solo come testimonianza di un lavoro ancora molto lungo. Per arrivare a dei risultati più certi, è necessario aumentare il numero di calibrazioni del sistema, in modo da poter determinare con più esattezza il valore della potenza dovuta alla ricombinazione di $\text{D}_2\text{-O}_2$, da verificare la linearità della risposta della cella in seguito a sollecitazioni termiche elevate e da abbassare l'errore relativo sul coefficiente di calibrazione. A questo punto andrà condotta una serie numerosa di esperimenti sia con LiOH , sia con LiOD , per poter avere una statistica migliore. A livello pratico, il problema più grave si è rivelato la scarsa aderenza della serpentina di palladio al vetrino che fa da supporto; i maggiori sforzi tecnici dovranno essere, per questo motivo, rivolti alla risoluzione di questo problema.

In conclusione, è stato presentato l'apparato sperimentale utilizzato per misure calorimetriche, sono state mostrate le calibrazioni del sistema e i risultati di alcuni esperimenti. Dai dati presentati è evidente come, con questa configurazione, si riesca ad ottenere una sensibilità pari a circa trenta milliwatt, per la cella con flusso di elettrolita, e pari a meno di dieci milliwatt, per la cella statica. Viene, inoltre, mostrato che il fenomeno di ricombinazione di D_2 e O_2 contribuisce per meno del 10% delle potenze tipiche immesse nel sistema. I risultati degli esperimenti presentati permettono di concludere che la tecnica calorimetrica sviluppata è buona, anche se presenta alcuni problemi che verranno affrontati nel capitolo successivo, ma evidenziano, in alcuni casi, degli innalzamenti anomali di temperatura del sistema.

Capitolo 3

SVILUPPO DI UNA TECNICA CALORIMETRICA MEDIANTE USO DI TERMOCAMERA A INFRAROSSI

Nel capitolo precedente è stata descritta la tecnica “tradizionale” di calorimetria, che si basa sull’utilizzo di un sensore di temperatura all’interno della cella, costituito, nel nostro caso, da una resistenza opportunamente calibrata. Questa tecnica, come abbiamo visto, ha presentato alcuni inconvenienti sperimentali, tra cui, in primo luogo, il fatto che la temperatura fosse misurata in un solo punto della cella e che non vi fosse un monitoraggio diretto sul catodo di palladio. Per questo si è deciso di sviluppare una tecnica calorimetrica nuova, basata sull’utilizzo di una camera a infrarossi, per mezzo della quale fosse possibile ottenere una mappa termica dell’intero sistema. Verrà, quindi, descritta la progettazione di una nuova cella e lo sviluppo dell’apparato di acquisizione dati e immagini; in particolare è stata sviluppata una serie di programmi in linguaggio LabView che permettono, oltre ad un’analisi on-line delle immagini acquisite, un’analisi a esperimento terminato della luminosità di ogni zona del catodo di palladio. Infine verranno mostrate una serie di calibrazioni che permettono di concludere che, con questo metodo, è possibile ottenere sensibilità inferiori ai dieci milliwatt, ma con una serie di notevoli vantaggi rispetto al metodo tradizionale.

3.1 Motivi dello sviluppo di una tecnica calorimetrica mediante termocamera

Per molti mesi è stata sviluppata una calorimetria di tipo tradizionale su celle elettrolitiche che consisteva (vedi capitoli 1 e 2) nella misura della temperatura dell'acqua all'interno della cella per mezzo di una termoresistenza. Durante questo periodo sono venuti alla luce alcuni problemi di tipo sperimentale che hanno reso abbastanza complicata una valutazione corretta della calorimetria e una correlazione tra i vari dati forniti dall'apparato sperimentale (misure di temperatura, misura della resistenza del Palladio, ecc.). Tra questi i principali e più difficili da risolvere si sono rivelati i seguenti:

- Durante l'elettrolisi si ha una formazione di bolle di gas le quali, date le piccole dimensioni della cella, vanno a disturbare il campo elettrico tra i due elettrodi (vedi graf. 2.8), rendendo così instabile la potenza immessa nel sistema (vedi par. 2.4), ma soprattutto rendono molto più difficoltoso il raggiungimento dell'equilibrio termico all'interno del sistema e, andando a colpire la termoresistenza, possono alterare la calorimetria o rendere molto fluttuante la temperatura misurata, impedendo così una calorimetria molto accurata.
- La termoresistenza è posizionata nella parte superiore della cella e misura la temperatura dell'acqua in un solo punto; quella che si ricava è, dunque, un'informazione parziale che non ci permette di conoscere il comportamento dell'intero sistema e studiare eventuali disuniformità.
- L'esperimento viene condotto alla "cieca", non si ha, cioè, un monitoraggio diretto su ciò che avviene all'interno della cella. Questo impedisce di poter controllare la quantità di bolle presenti all'interno e, soprattutto, di osservare direttamente il film di Palladio. Esso, infatti, quando assorbe idrogeno o deuterio si deforma, rendendo difficoltosa l'aderenza al substrato. Durante l'esperimento la serpentina inizia dapprima a sollevarsi per poi rompersi definitivamente. Poiché l'unico controllo su di essa è costituito dalla misura di resistenza, a volte questo dato è stato di difficile interpretazione.

Essendo questi problemi strettamente connessi al tipo di esperimento si è rivelato necessario progettare nuove soluzioni che portassero al superamento di queste difficoltà. Si è deciso, dunque, di sviluppare una calorimetria tramite una termocamera sensibile agli infrarossi, in modo da avere, oltre alle informazioni precedenti, un profilo termico dell'elettrodo di palladio. Questo tipo di esperimento avrebbe presentato alcuni vantaggi:

- La possibilità di monitorare la cella durante l'esperimento e trarre informazioni sulle condizioni della serpentina e sulla quantità di bolle presenti.
- La disponibilità di informazioni riguardanti l'intero esperimento, in maniera tale da poter distinguere eventuali fenomeni locali o disuniformità.
- La possibilità di monitorare direttamente sia l'acqua sia il palladio per studiare eventuali differenze di risposta a sollecitazioni termiche.
- La capacità di fare un'analisi di fenomeni locali e di durata temporale molto breve, vista la capacità della termocamera di acquisire parecchi fotogrammi al secondo.

Sarà descritta, dunque, la progettazione e lo sviluppo dell'apparato sperimentale e, successivamente, le calibrazioni dell'apparato stesso.

3.2 Progettazione della nuova cella

La cella elettrolitica è concettualmente la stessa dell'esperimento precedente (vedi cap. 2). E' costituita, dunque, da un involucro in teflon, che contiene da un lato una piastrina di Pt (anodo), di dimensioni 15x18mm, e dall'altro un'apertura circolare in cui viene posto il vetrino con la deposizione di Pd (catodo). La distanza tra anodo e catodo è di 5 mm e il volume di acqua contenuto nella cella è pari a 4.7cm³.

Il catodo è simile nelle dimensioni e nella procedura di fabbricazione a quello usato negli esperimenti precedenti (vedi cap. 2), ma dispone di soli due contatti elettrici, poiché non siamo interessati a monitorare cinque tratti di resistenza, ma uno soltanto. Esso è costituito dalla sovrapposizione di due film della forma riportata in fig. 3.2. Il

primo, di cromo, è lungo 73.35cm, spesso 40nm e largo 50 μ m; il secondo, sovrapposto al primo è di palladio, lungo 73.35cm, spesso 2.7 μ m e largo 50 μ m.

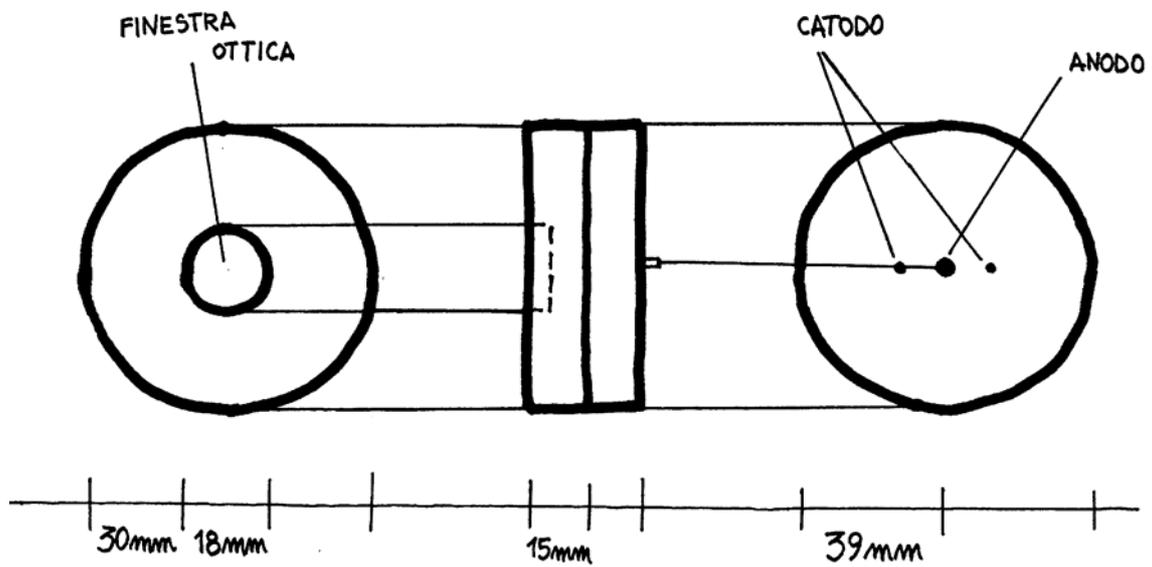


Figura 3.1 - La nuova cella elettrolitica, vista dall'esterno.

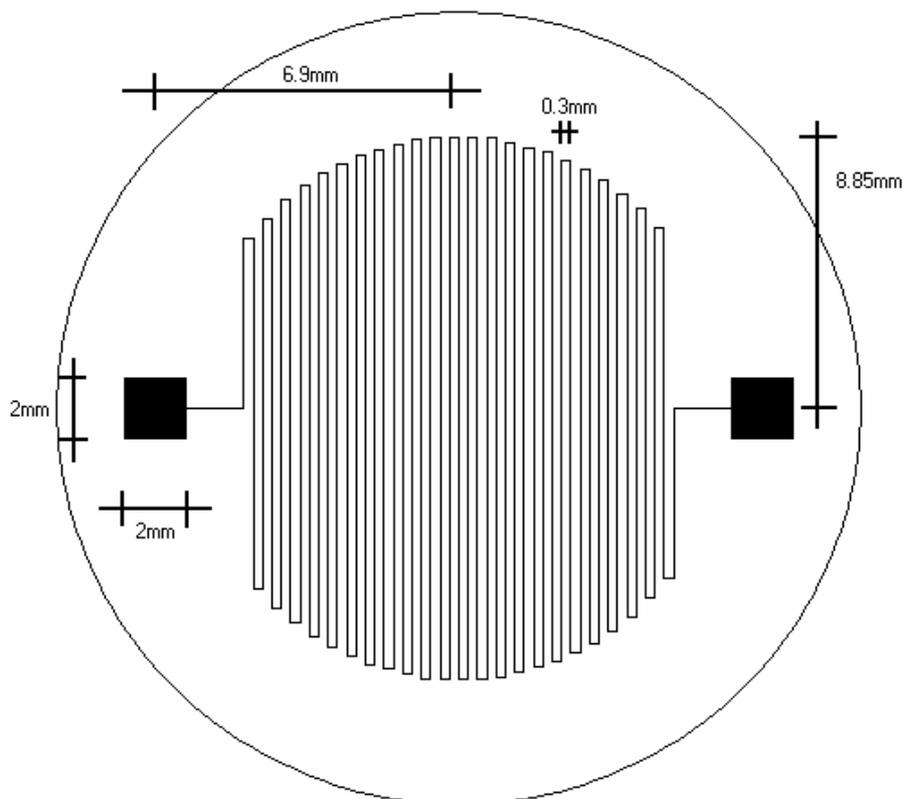


Figura 3.2 - Maschera per la fotolitografia del catodo di Cr/Pd.

Con questa configurazione siamo, quindi, in grado di avere una “finestra” cui accoppiare la misura della radiazione infrarossa. Si deve, però, scegliere un substrato per la deposizione di Pd che sia trasparente alle lunghezze d’onda cui lavora la camera (3-5 μm). Tra i materiali adatti sono stati scelti il seleniuro di zinco (ZnSe) e lo zaffiro (Al_2O_3), poiché facilmente reperibili nella forma a noi adatta.

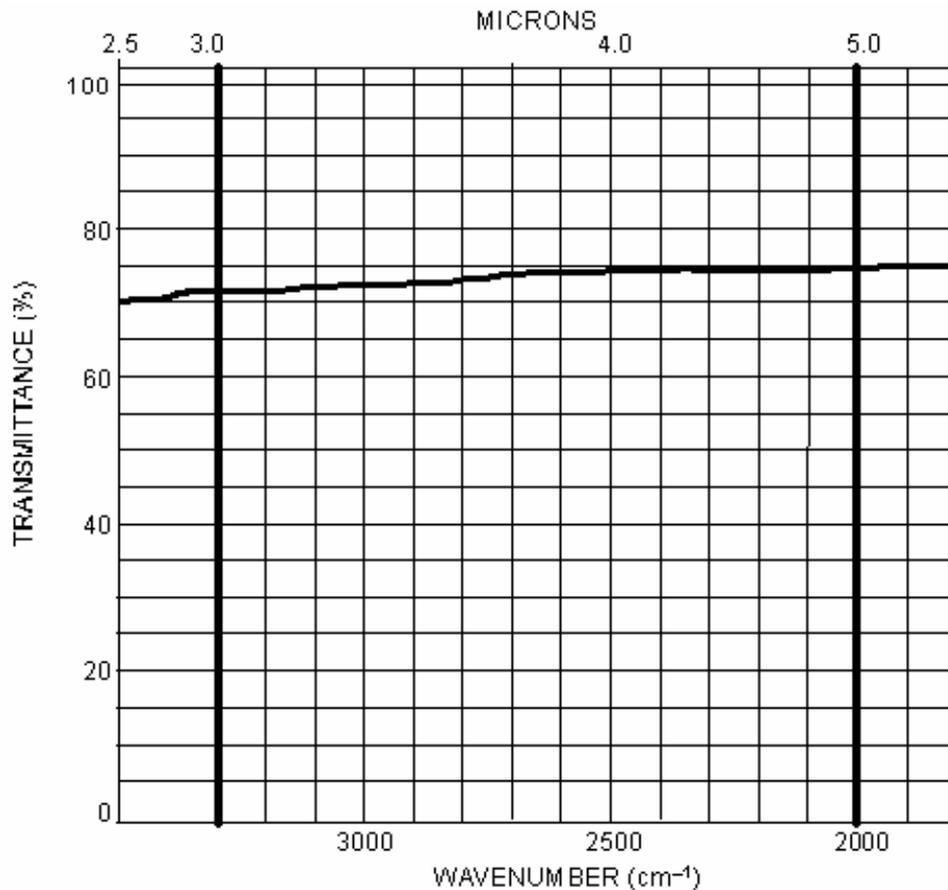


Figura 3.3 – Percentuale di radiazione trasmessa attraverso 2mm di ZnSe, in funzione della lunghezza d’onda della radiazione incidente.

Si nota come, per il ZnSe, nella zona di interesse, la percentuale di trasmissione sia buona e costante al variare della lunghezza d’onda della radiazione incidente. Lo stesso vale per Al_2O_3 che, per $\lambda > 0.25\mu\text{m}$ (sino a $\lambda = 6\mu\text{m}$) presenta una buona trasparenza agli infrarossi; inoltre questo tipo di materiale è più economico del ZnSe, caratteristica che ne permette una maggiore possibilità di utilizzazione. Essendo previste, per la produzione di deposizioni di Pd, delle collaborazioni esterne con aziende

che lavorano nel settore di microelettronica, per il futuro si pensa di usare anche delle finestre in germanio, in quanto più facilmente disponibili.

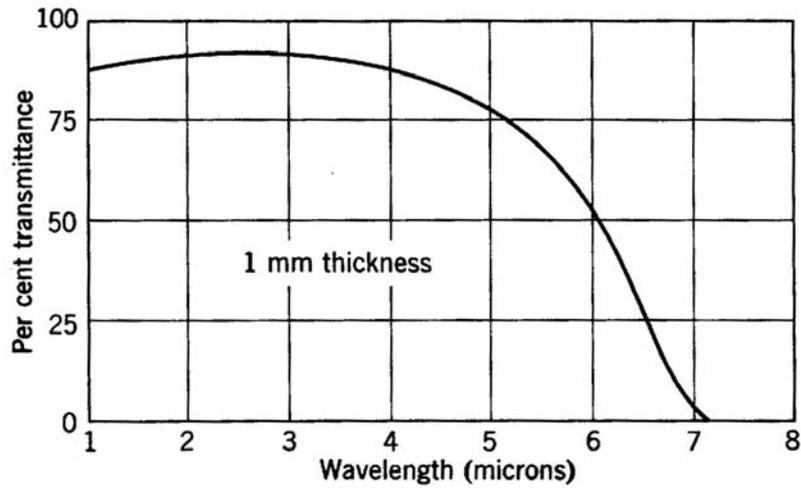


Figura 3.4 - Percentuale di radiazione trasmessa in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente per Al₂O₃ [17].

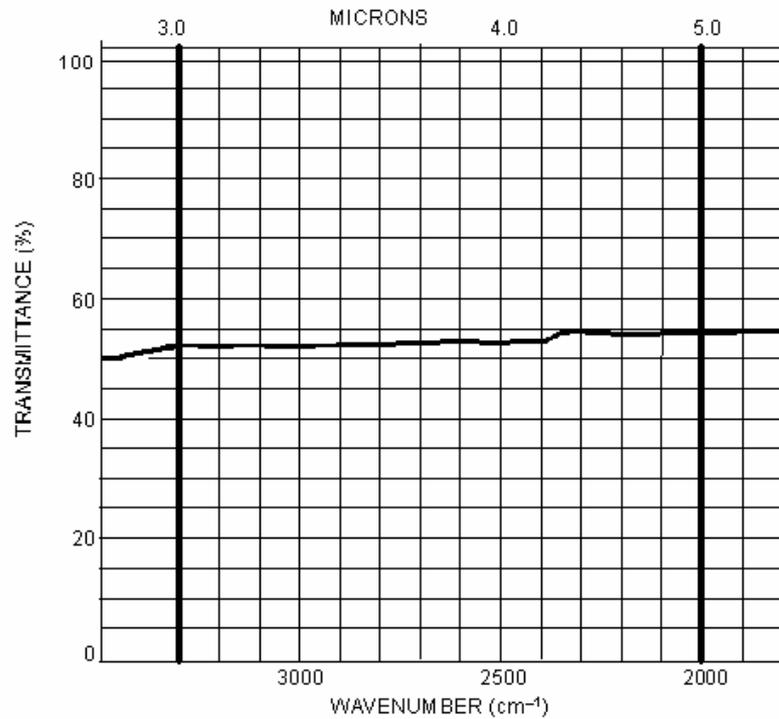


Figura 3.5 - Percentuale di radiazione trasmessa attraverso 2mm di Ge, in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente.

3.3 Termocamera

La termocamera è costituita da una serie di rivelatori sensibili, nel nostro caso, ai raggi infrarossi. La radiazione elettromagnetica viene emessa da ogni corpo caldo secondo la legge di Planck che ci fornisce l'espressione della densità di energia di una radiazione di frequenza compresa tra ω e $\omega+d\omega$ ($\omega=2\pi\nu$), emessa da un corpo nero a temperatura T:

$$dE = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega \quad (41)$$

Osservando lo spettro emesso da un corpo nero (fig. 3.6) si osserva che la curva raggiunge il suo massimo quando $\hbar \omega = kT$. Se il corpo che emette si trova, dunque, ad una temperatura di 300K si avrà il massimo dell'emissione intorno ad energie pari a circa 0.03eV, cioè non nello spettro visibile, ma nell'infrarosso.

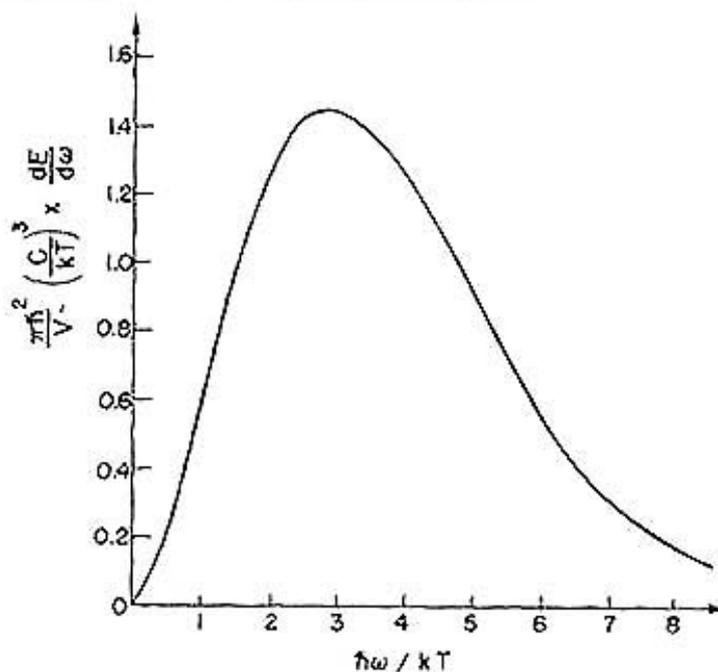


Figura 3.6 – Spettro di un corpo nero [18].

Poiché la camera a infrarossi è sensibile alla radiazione di lunghezza d'onda compresa tra $\lambda_{\min}=3\mu\text{m}$ e $\lambda_{\max}=5\mu\text{m}$ ($\lambda = 2\pi c/\omega$), la quantità totale di energia raccolta sarà:

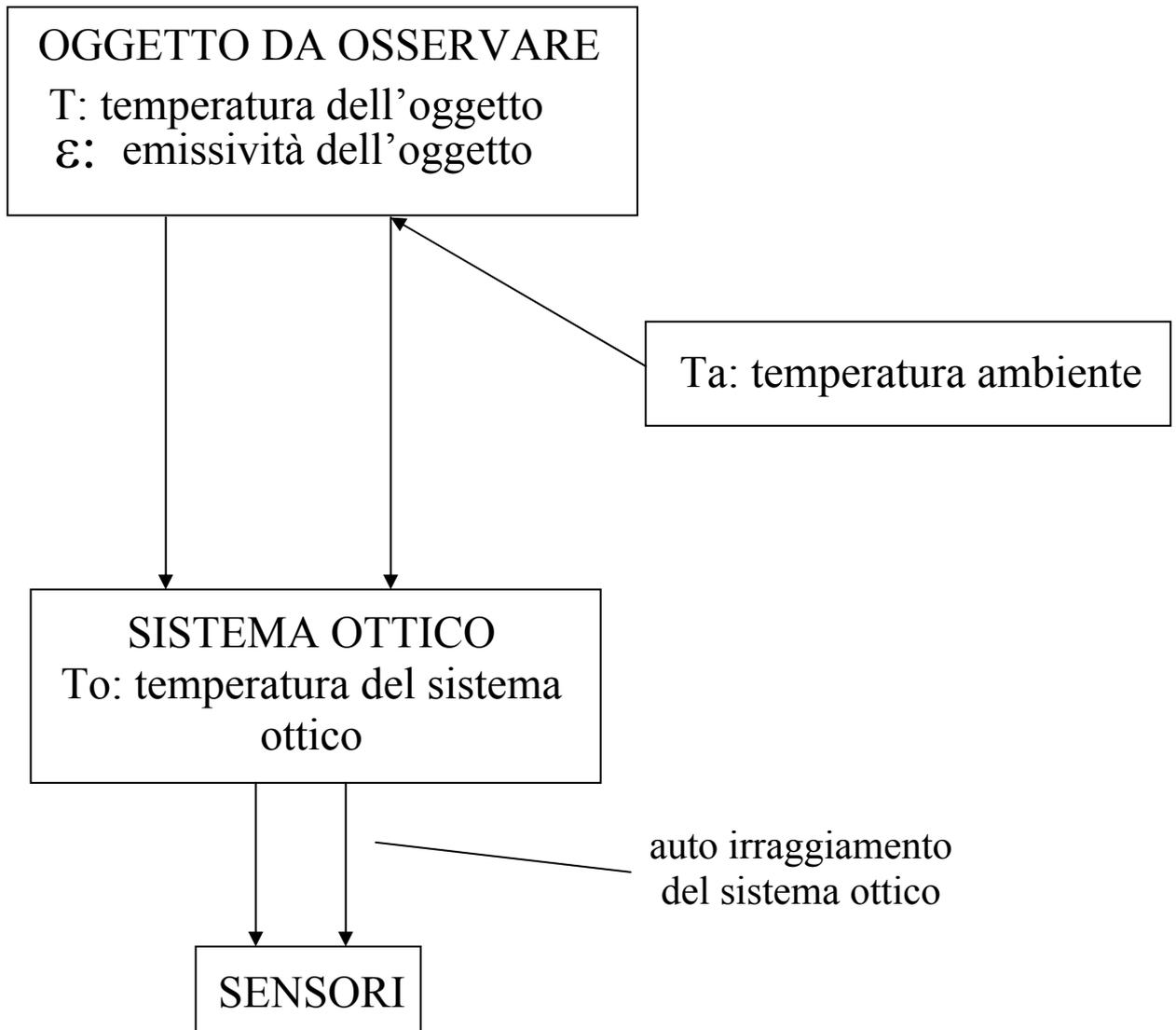
$$W(T) = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} dE(\omega) \quad (42)$$

Come si nota, dopo aver calcolato l'integrale, rimane solamente una dipendenza dalla temperatura T dell'oggetto che emette. Misurando, dunque, l'emissione nell'infrarosso di un oggetto si può ricavare la sua temperatura se essa assume valori non troppo lontani da T_{amb} .

La legge di Planck è, però, valida solamente per un corpo nero ideale, cioè un oggetto che assorbe ogni tipo di luce e non ne riflette. In realtà ogni corpo reale in parte assorbirà la radiazione che lo colpisce e in parte la rifletterà; definiamo dunque l'emissività ε come il rapporto tra l'energia emessa da un corpo a temperatura T e quella emessa da un corpo nero alla stessa temperatura. Per oggetti opachi sarà $\varepsilon \approx 1$ (es. per H_2O $\varepsilon=0.98$), mentre per quelli molto riflettenti, come i metalli, sarà $\varepsilon \ll 1$ (es. per il Pd $\varepsilon=0.37$). Si devono, inoltre, considerare altri elementi per avere una corretta misura di temperatura: anche l'aria assorbe la radiazione, per cui si lavora in un range di lunghezza d'onda (3-5 μm) in cui l'atmosfera è "trasparente" agli infrarossi; il sistema di lenti ha un certo coefficiente di trasmissione che però viene trascurato essendo prossimo a 1 e, inoltre, poiché si trova a una certa temperatura T_0 avrà lui stesso una spettro di emissione di cui si dovrà tenere conto. La radiazione che giunge ai sensori sarà data dalla somma di $\varepsilon \cdot W(T)$, cioè l'emissione diretta dell'oggetto, della radiazione emessa dall'ambiente e riflessa, la cui espressione è $(1-\varepsilon) \cdot W(T_a)$ e dell'auto irraggiamento del sistema ottico:

$$\text{RADIAZIONE INCIDENTE} = \varepsilon \cdot W(T) + (1-\varepsilon) \cdot W(T_a) + \text{auto irr.}$$

Per quanto riguarda l'ultimo termine l'apparato è dotato di un sistema di auto regolazione, che misura la temperatura del sistema ottico e apporta le dovute correzioni allo spettro; per avere una valutazione corretta della temperatura si dovrà inserire nel programma di gestione della camera i valori di T_a e di ε . In sintesi, l'intero sistema può essere schematizzato nella maniera seguente:



La camera termica di cui disponiamo è il modello LAIRD S270 della NIKON, che usa come rivelatori 270000 giunzioni PtSi di tipo Schottky appositamente sviluppati dalla Nikon, raffreddati a circa -200°C , che possono rivelare radiazioni di lunghezza d'onda compresa tra 3 e $5\mu\text{m}$. L'intervallo di temperature che si può misurare va da -20 a $+250^{\circ}\text{C}$ a seconda dell'otturatore che si usa: noi utilizzeremo quello che ci permette di lavorare tra -20 e $+55^{\circ}\text{C}$. La velocità di acquisizione dei fotogrammi è di 30 fot/sec; è possibile acquisire le immagini su monitor, oppure su PC in forma analogica o digitale.

Con l'acquisizione analogica (che useremo noi) si ha un'immagine in cui ogni pixel assume una tonalità di grigio compresa tra 0 e 255; si ha, inoltre, la possibilità di scegliere cinque punti di cui la camera fornisce la temperatura assoluta, opzione che verrà sfruttata per stabilire una scala di conversione tra toni di grigio e temperatura (vedi par. 3.6).

Il sistema è dotato di una lente in germanio di 21mm di lunghezza focale, in grado di mettere a fuoco da 0.5m sino all'infinito con un campo visivo di 19.4° orizzontali e 14.5° verticali. Nell'immagine seguente (fig. 3.7) è riportata la raffigurazione dell'area visibile in funzione della distanza dall'obiettivo.

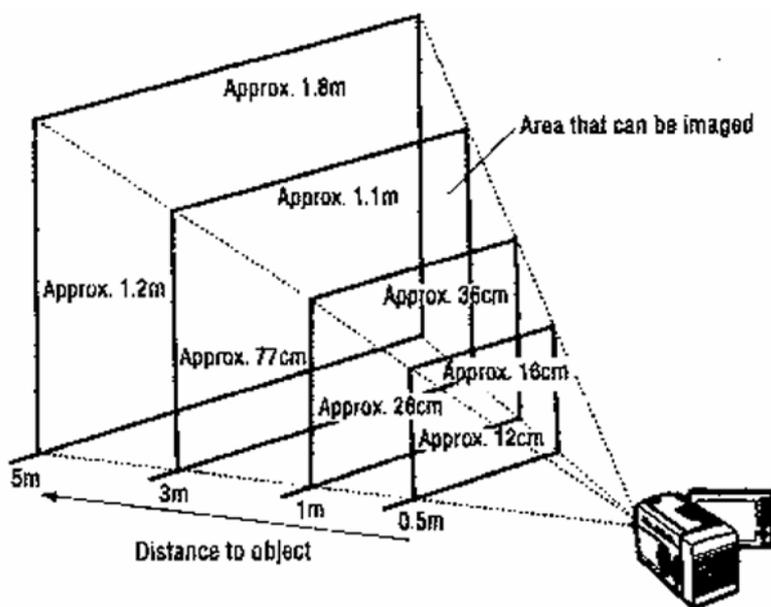


Figura 3.7 - Campo visivo della camera utilizzata per la calorimetria.

Dovendo inquadrare un'area relativamente piccola (2.5cm^2) è stato necessario posizionare la cella alla distanza minima di 0.5m. A questa distanza l'area inquadrata è di circa 200cm^2 , quindi, se vogliamo osservare un'area di 2.5cm^2 , usiamo l'1.3% del numero di pixel a disposizione, perdendo gran parte della risoluzione spaziale. L'immagine (vedi fig. 3.8) non permette, quindi, di distinguere la serpentina, rendendo difficoltosa la calorimetria.

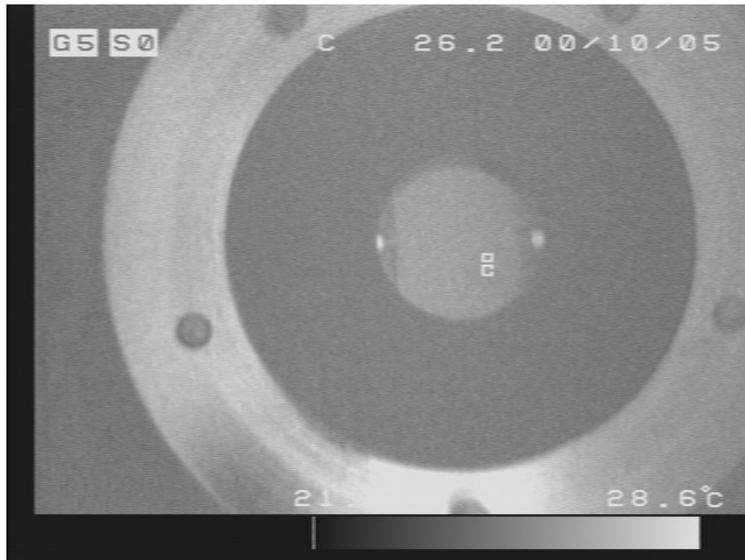


Figura 3.8 - Immagine della cella ottenuta con l'ottica standard.

Si è dovuto, quindi, acquistare un MACRO close-up in grado di mettere a fuoco a 53mm. In questo modo si riesce a raggiungere una risoluzione tale da poter distinguere la deposizione di Pd, come si può notare nell'immagine seguente. Con questa configurazione un pixel corrisponde a circa 30x30 μ m, mentre la larghezza della deposizione è di 50 μ m.

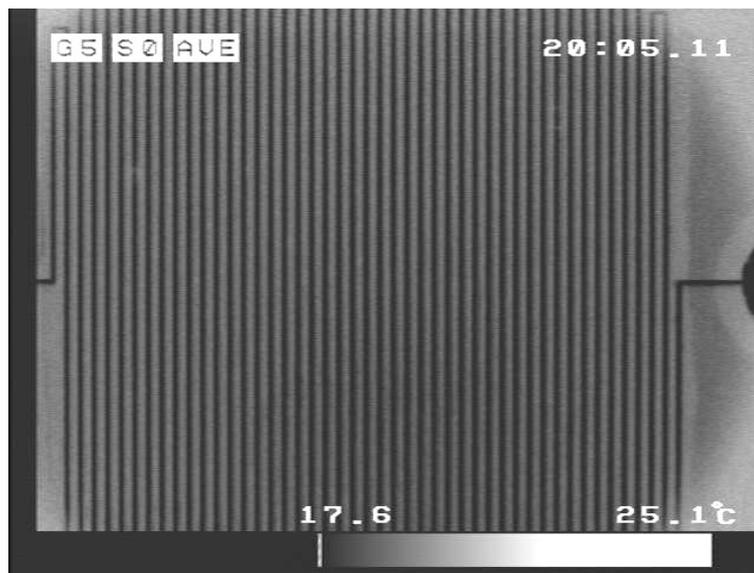


Figura 3.9 - Immagine della cella ottenuta con l'ausilio del MACRO.

3.4 Acquisizione immagini

Dalla termocamera esce un segnale di tipo analogico, che può venire acquisito tramite monitor, oppure tramite PC. Nel nostro caso la camera è connessa a una scheda di acquisizione immagini della NATIONAL INSTRUMENTS (modello 1407) che ha la funzione di “frame-grabber”, cioè permette una acquisizione molto veloce dei fotogrammi e fornisce delle immagini a 256 toni di grigio (8 bit).

E' stato necessario, però, sviluppare un programma apposito, che consentisse di fare un'analisi in tempo reale e di registrare i dati ottenuti e alcuni fotogrammi, che potessero essere analizzati in seguito. Nella figura 3.10 è riportata una parte del pannello di comando del programma, scritto in linguaggio LabView (versione 5.0). Esso è costituito da un ciclo, all'interno del quale viene acquisita un'immagine e analizzata; in particolare è calcolata la media dei toni di grigio di cinque aree che possono venire impostate, specificando un vertice e la lunghezza dei due lati e viene visualizzato il valore sul relativo grafico (Waveform Chart). Il programma, inoltre, calcola una media mobile e la relativa deviazione standard degli ultimi 10 valori, che vengono visualizzati sul grafico e negli appositi display. Durante il ciclo vengono, inoltre, visualizzati la sua durata (circa 34msec) e i fotogrammi acquisiti, che possono venire ingranditi nelle due direzioni (tasti “zoom”). Si può anche impostare (“registra ogni ...SEC”) ogni quanto effettuare una registrazione sia dell'immagine, che viene conservata nella cartella indicata sul pannello, sia dei valori delle medie sulle aree selezionate che vengono registrate nel file scelto (“file path”). Inoltre sono disponibili varie opzioni: premendo il tasto “registra” si può in ogni istante acquisire un'immagine e i rispettivi valori delle medie; abilitando il controllo automatico il programma acquisisce automaticamente tutti i dati se il valore di una delle medie si discosta di più o meno il valore impostato nell'apposito display (“valore della dev. st...”) rispetto alla media sugli ultimi dieci punti; è possibile visualizzare sull'immagine le aree che vengono analizzate (tasto “mostra rettangoli...”) e, infine, si possono salvare i fotogrammi sia in formato bitmap (BMP), sia in formato jpeg (JPG). Questa opzione si è resa necessaria poiché i file BMP occupano in memoria circa 300Kb, cioè circa 10

volte in più di quelli in formato jpeg (30Kb), che sono compressi e quindi perdono parte dell'informazione e della qualità di partenza. Dovendo registrare un'immagine ogni dieci secondi, per una durata di parecchie ore, è stato necessario non sovraccaricare troppo la memoria del computer, in modo tale da evitare rallentamenti nella durata del ciclo di acquisizione.

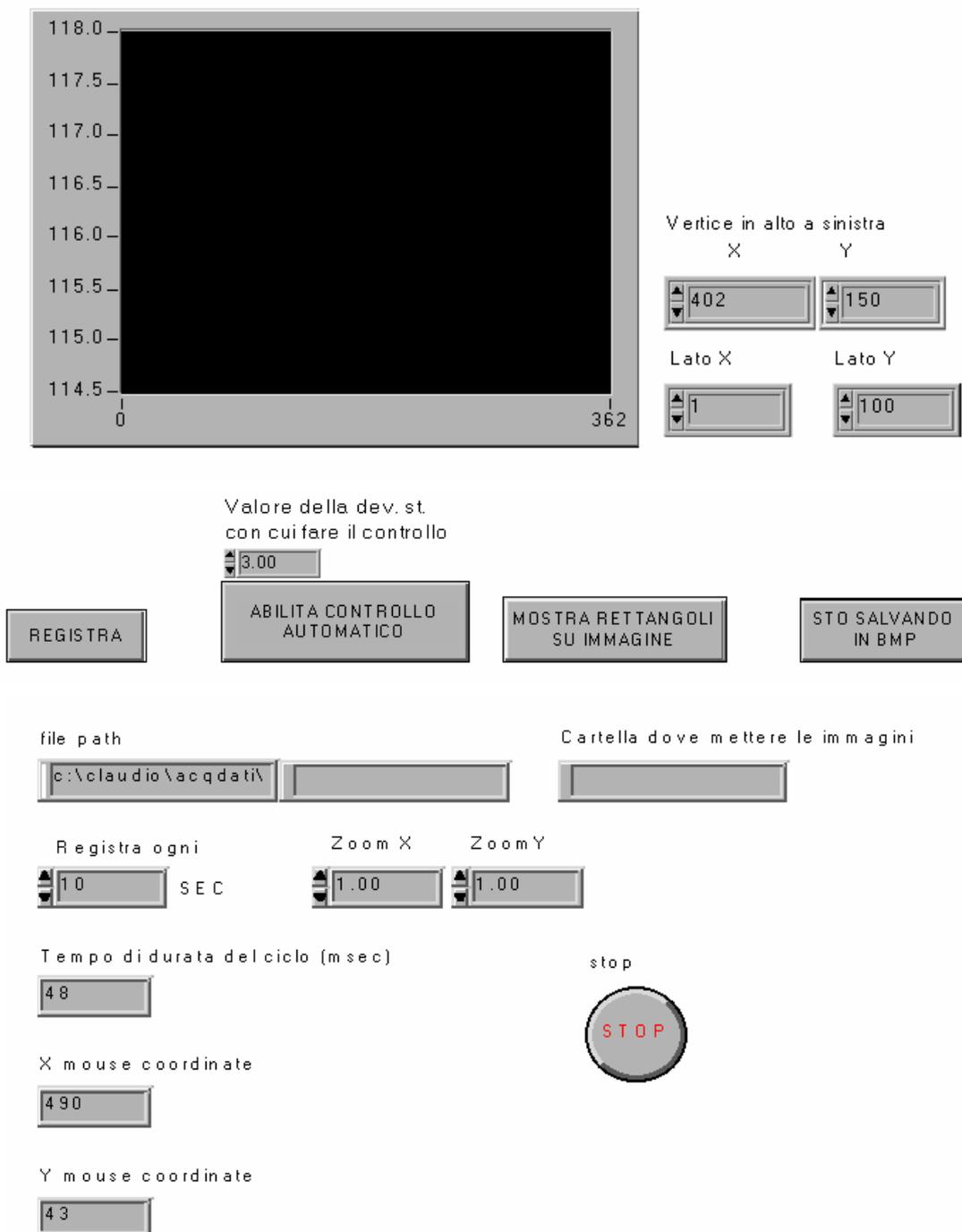


Figura 3.10 - Pannello di comando del programma di acquisizione immagini.

3.5 Acquisizione dati del sistema

Durante l'esperimento devono essere acquisiti anche tutti gli altri dati necessari a una corretta interpretazione della calorimetria. In fig. 3.11 è riportato lo schema dell'apparato di misura; le informazioni da registrare sono:

- La tensione applicata tra anodo e catodo ($V_{\text{elettrolisi}}$), che tipicamente assume valori compresi tra 0 e circa 20V.
- La corrente di elettrolisi. Essa viene calcolata misurando la differenza di potenziale (V_{res2}) che si instaura ai capi di una resistenza piccola nota ($R_2=10\Omega$).
- La tensione applicata ai capi del catodo (V_{cat}) per sfruttare l'effetto Coehn-Aharanov (vedi par. 2.1 e 5.5), che varia in genere tra 0 e circa -10V.
- La corrente che scorre sul catodo, ottenuta misurando V_{res1} ai capi di R_1 ($R_1=10\Omega$).
- La temperatura all'interno della cella, per poter avere un monitoraggio esterno sui dati della termocamera. Essa viene misurata con una termoresistenza di platino (Pt100) opportunamente calibrata; quindi, iniettando una corrente di $150\mu\text{A}$, si deve acquisire la d.d.p. che si instaura ai suoi capi .
- La resistenza del campione di Pd. Questo dato ci fornisce un'indicazione sulla quantità di H o D assorbito dal palladio (vedi par. 2.2), poiché la resistenza del Pd varia in funzione del caricamento. E' necessario, però, che non vi siano correnti che scorrono sul catodo al momento della misura; per questo vi sono dei relays che possono isolare il catodo dal resto del circuito e permettere la lettura della d.d.p. ai capi della serpentina (V_{Pd}), in seguito all'iniezione di $150\mu\text{A}$ di corrente (I_{ex}). Proprio questa misura è la più delicata, poiché se trascorre un intervallo di tempo troppo breve tra l'apertura dei relays e la lettura di tensione vi è il rischio di errore dovuto alla persistenza di correnti nel circuito, mentre se l'intervallo è troppo lungo il campione inizia a scaricarsi. Ottimizzando questi parametri si sono ottenuti dei valori che vanno da circa 100

a 800 msec a seconda del circuito e del filtro impostato sul modulo di acquisizione.

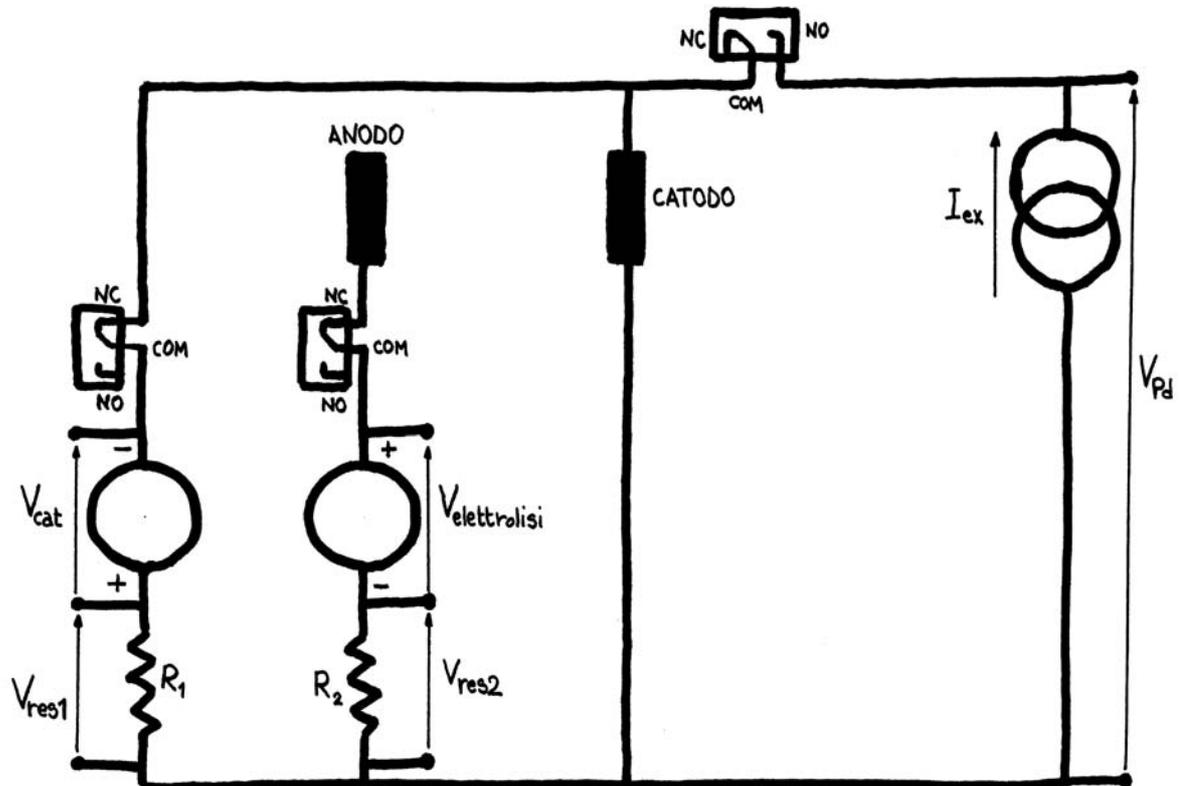


Figura 3.11 - Schema elettrico dell'esperimento di calorimetria tramite termocamera.

Per poter effettuare un esperimento del genere serve, dunque, un sistema di acquisizione molto duttile, rapido e che consenta di acquisire tensioni che vanno da frazioni di volt (0.015V) per la termoresistenza, fino a decine di volt per V_{cat} e $V_{elettrolisi}$. Per questo motivo si è deciso di usare un condizionatore di segnale del tipo SCXI della National Instruments unitamente ad una scheda che permettesse l'acquisizione dei dati via PC. Lo strumento SCXI accetta in entrata segnali fino a +/-250V e restituisce in uscita un segnale compreso tra 0 e 10V; è costituito da tre moduli, ognuno con caratteristiche diverse:

- SCXI 1121: ha 4 canali di acquisizione e 4 di eccitazione. Può iniettare correnti di 150 o 450 μ A ed effettuare una lettura in tensione; il segnale acquisito può venire amplificato da 2 a 100 volte prima di giungere alla

scheda di acquisizione. Su di esso è montato il modulo 1321, al quale vengono connessi i cavi del circuito.

UTILIZZO DEI CANALI:

- ex0 inietta $150\mu\text{A}$ sulla termoresistenza ($R \cong 100\Omega$)
 - ch0 legge una tensione ($V = 100\Omega \cdot 150\mu\text{A} = 0.015\text{V}$) e la amplifica per 100
 - ex1 inietta $150\mu\text{A}$ sul catodo, quando i relays disinseriscono il circuito
- SCXI 1120: ha 8 canali di acquisizione, la cui lettura può venire amplificato da 2 a 100 volte. Su di esso è montato il modulo 1327 che permette di attenuare le tensioni in entrata di 100 volte.

UTILIZZO DEI CANALI:

- ch0 legge la tensione sul catodo ($-30\text{V} < V < 0\text{V}$) che viene attenuata per 100 e amplificata di 10
 - ch1 legge la tensione su R_1 ($V_{\text{max}} \cong 30\text{mA} \cdot 10\Omega = 0.3\text{V}$) e la amplifica di 10
 - ch2 legge la tensione tra anodo e catodo ($0\text{V} < V < 50\text{V}$) che viene attenuata per 100 e amplificata di 5
 - ch3 legge la tensione su R_2 ($V_{\text{max}} \cong 10\text{mA} \cdot 10\Omega = 0.1\text{V}$) e la amplifica di 20
 - ch4 legge la tensione sul catodo ($V \cong 150\mu\text{A} \cdot 100\Omega = 0.015\text{V}$), quando i relays interrompono il circuito e viene iniettata la corrente
- SCXI 1160: contiene 12 relays. Su di esso è montato il modulo 1324 al quale viene collegato il circuito.

UTILIZZO DEI CANALI:

- NC0 (normally closed) è collegato il generatore di tensione sul catodo
- NC1 è collegato il generatore di tensione sull'anodo
- NO2 (normally opened) è collegata la lettura di tensione sul catodo; viene chiuso dopo che gli altri due sono rimasti aperti per circa 100msec

La velocità e la duttilità di questo strumento, comportano, però, qualche problema sulla precisione della misura. Tra i vari canali esistono infatti degli offset che pesano in maniera diversa a seconda dei guadagni e delle attenuazioni e devono essere controllati uno ad uno. Facendo il confronto delle singole letture con un multimetro della Keithley (modello 2001) si ottengono i seguenti risultati:

- Ch0: $err = \pm 5 \cdot 10^{-2} V$
- Ch1: $err = \pm 10^{-5} V$
- Ch2: $err = \pm 0.1 V$
- Ch3: $err = \pm 5 \cdot 10^{-4} V$

Poiché la potenza dissipata nel sistema è data da: $P = V_{cat} I_{cat} + (V_{el} - 1.53) I_{el}$ (vedi par. 1.3)

l'errore totale compiuto nella misura sarà:

$err = \sqrt{(I_{cat} \delta_{V_{cat}})^2 + (V_{cat} \delta_{I_{cat}})^2 + (I_{el} \delta_{V_{el}})^2 + (V_{el} \delta_{I_{el}})^2}$, sostituendo i valori opportuni si ottiene $err_{max} = \pm 1 mW$.

- Ch4: $err = \pm 10^{-3} V$

Poiché la resistenza del Pd è data da $R = V/I$, si avrà che $\delta_R = 10^{-3} V / 150 \mu A = 6.7 \Omega$. Visto che la resistenza da misurare è di circa 1000Ω si ha un errore relativo pari a: $err\% = 0.67\%$

- Ch0 (mod1121): $err = \pm 1.3 \cdot 10^{-5} V$

Poiché $R = V/I$, si avrà che $\delta_R = 1.3 \cdot 10^{-5} V / 150 \cdot 10^{-6} A = 0.087 \Omega$ (trascurando l'errore sulla corrente iniettata). La relazione tra R_{Pt} e T è: $R(T) = R_0 [1 + AT + BT^2 + C(T-100)^3]$ con $A = 3.9 \cdot 10^{-3}$, $B = -5.8 \cdot 10^{-7}$, $C = -4.27 \cdot 10^{-12}$ (se $T > 0^\circ C$), quindi se $T = 20^\circ C$ si ha $R = 107.8 \Omega$. Trascurando i termini quadratici e cubici si ha: $\delta_T = \delta_R / A \cdot R_0$; inserendo i valori si ottiene $\delta_T = 0.22^\circ C$ sulla temperatura assoluta. Nella figura 3.12 è riportato lo schema dei moduli di condizionamento del segnale e la loro connessione.

Il segnale in uscita dall'SCXI viene acquisito tramite una scheda DAQ CARD AI16XE50 della NAT. INST. montata all'interno di un PC portatile. Essa accetta in entrata un segnale in tensione compreso tra ± 10 Volt e permette un'acquisizione con la tecnica del "multiplexing": la scheda effettua una scansione canale per canale, dopodiché si può fare una media dei valori acquisiti in un certo numero di secondi.

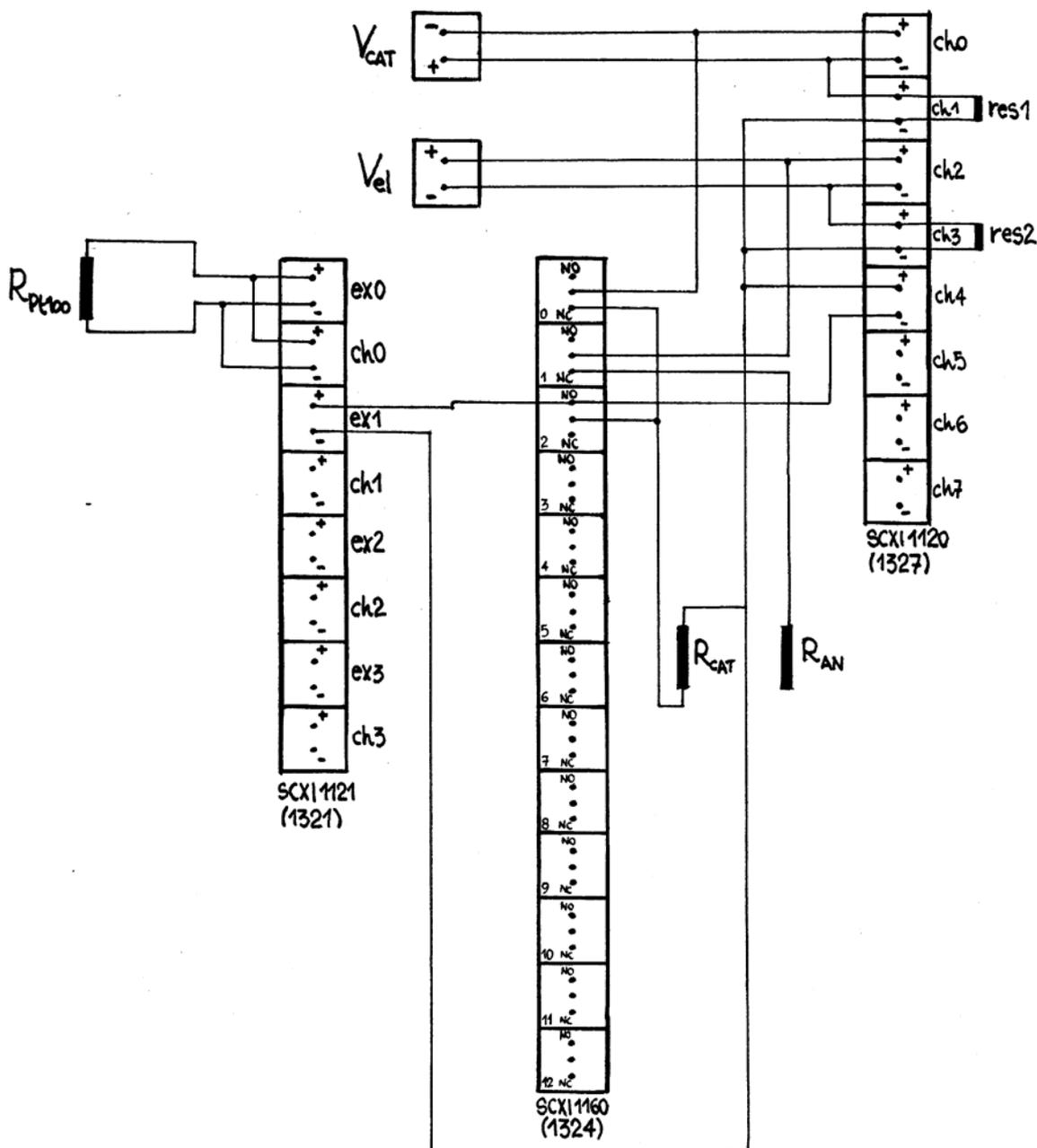


Figura 3.12 - Schema dei moduli di condizionamento del segnale e loro connessioni.

Per gestire l'intero sistema è stato sviluppato un programma in linguaggio LabView. Esso è costituito da un primo ciclo, nel quale vengono configurati tutti i canali della scheda (pannello "AI config."): per ognuno di essi è possibile specificare il limite minimo e massimo del segnale di ingresso, in maniera tale da poter sfruttare al meglio i bit della scheda. Terminata questa operazione inizia un nuovo ciclo la cui

durata viene fissata tramite il comando “Durata ciclo” (es. 4sec); all’interno di esso viene effettuata una scansione canale per canale con una velocità di 1000 scan./sec. Al termine dei 4 secondi vengono calcolate le medie dei valori misurati e vengono visualizzati sul pannello “output array”.

Per quanto riguarda la misura della resistenza del palladio è possibile impostare l’intervallo di tempo dopo cui aprire i relays inseriti nel circuito (“misura R_{cat} ogni...”) e il numero di msec (“msec to wait”) dopo i quali effettuare la misura di d.d.p. ai capi della serpentina; dopo un certo numero di misure (“registra ogni...”) tutti i dati vengono salvati su un file specificato in partenza. Sui diagrammi vengono riportati gli andamenti di $P_{el} = (V_{el}-1.54)I_{el}$, di $P_{cat} = V_{cat}I_{cat}$, della temperatura, misurata con la termoresistenza posta nella parte superiore della cella e, infine, di $R_{cat} = V_{cat}/I_{cat}$.

The interface consists of several windows and controls:

- Directory di default:** c:\celle_dat
- Nome di default:** sample.txt
- Path generato:** C:\celle_dat\
- Configurazione AI:**
 - Descrizione: V_res_an
 - Canali: ob0!sc 1!md 3!3
 - Hi Lim: 0.00
 - Lo Lim: -0.10
- Misura Rcat ogni:** 4 sec
- # misure:** 14383
- Misura esclusa:** (button)
- Registra ogni:** 15 misure
- # registrazioni:** 3325
- Stop:** (button)
- milliseconds to wait:** 1000
- Durata ciclo (ms):** 4000
- Waveform Chart:** T cella (°C) with a graph showing temperature fluctuations between 17.6 and 18.6.
- Output Array:**

0.04	V _{cat} (V)
0.00	I _{cat} (mA)
0.00	P _{cat} (mW)
0.00	V _{el} (V)
0.03	I _{el} (mA)
-0.05	P _{el} (mW)
0.00	V mis. cat. (V)
0.00	R _{cat} (ohm)
17.39	T cella (°C)

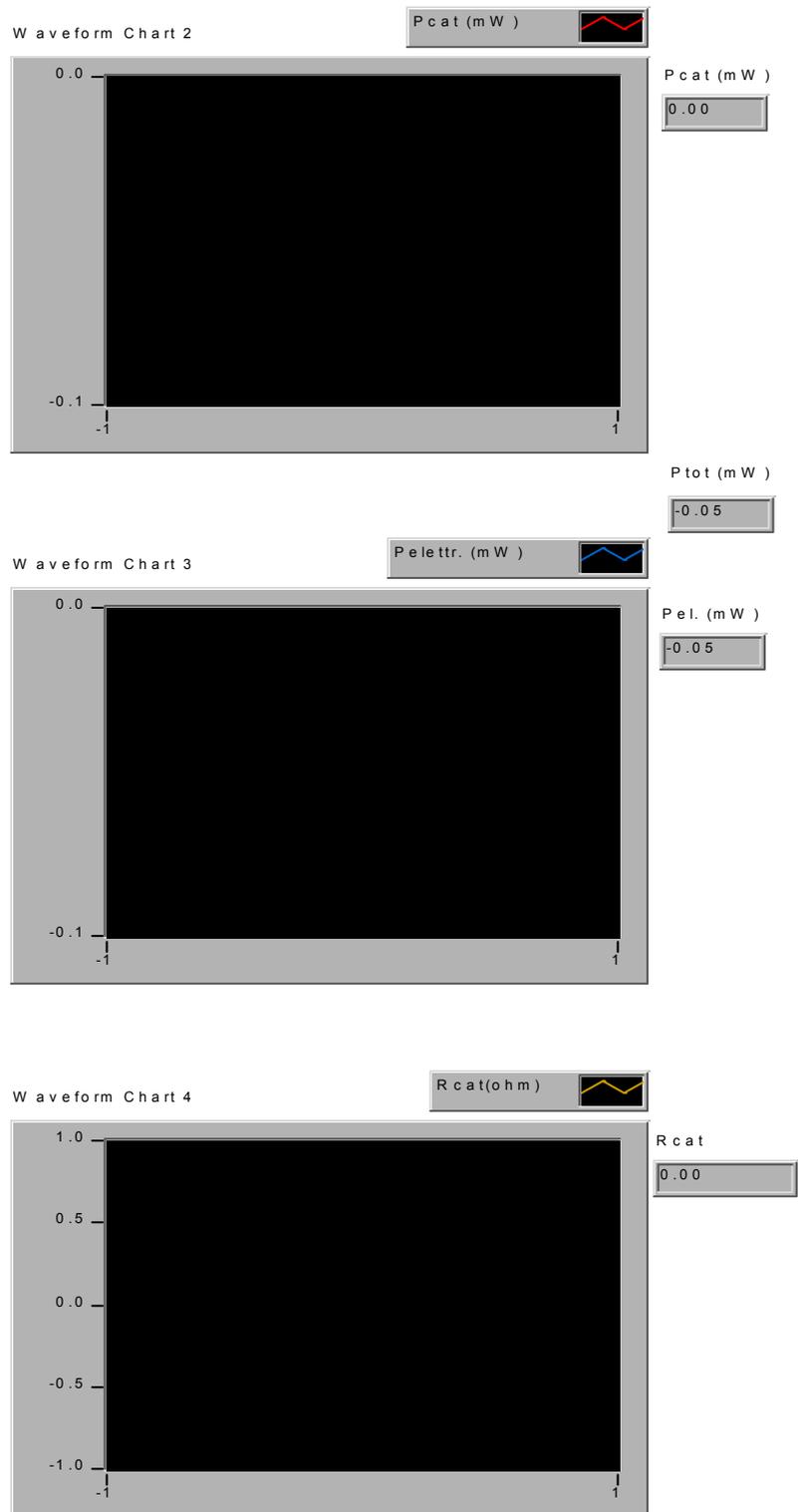


Figura 3.13 - Pannello di controllo del programma di acquisizione dati.

3.6 Conversione tra toni di grigio e temperatura

L'immagine che viene acquisita dal PC non porta direttamente con sé le informazioni sulla temperatura assoluta di ogni singolo pixel, ma semplicemente una mappatura termica espressa in toni di grigio. Ogni tono di grigio, compreso tra 0 e 255 (0 corrisponde al bianco e 255 al nero), indica quanto la temperatura di un singolo pixel si discosta dalla temperatura ambiente di riferimento che viene impostata (vedi par. 3.3). E' necessario, quindi, effettuare una calibrazione che ci permetta di sapere a quanti gradi centigradi corrisponda la variazione nell'intensità luminosa di un tono di grigio. Poiché il range di temperatura indicato per la termocamera (avendo fissato una certa T_{amb}) è di circa 7°C , ci aspettiamo che il fattore di conversione sia dato da $7^{\circ}\text{C}/256=0.027^{\circ}\text{C}/\text{toni di grigio}$, cioè un tono di grigio corrisponde a circa 0.03°C . Per effettuare la calibrazione è stata sfruttata l'opzione che permette di conoscere la temperatura assoluta ($\pm 0.2^{\circ}\text{C}$) di cinque pixel. Sono state, quindi, acquisite le immagini di una lastra metallica pitturata con vernice nera-opaca, in modo da avere emissività uguale a uno (vedi par. 3.3), e scaldata a diverse temperature. E' stato creato un programma che prelevasse l'intensità luminosa dei 5 pixel e, una volta inseriti i valori assoluti delle temperature, fornisse la curva di conversione. Lo stesso procedimento è stato ripetuto con diverse temperature ambiente di riferimento e per diverse emissività.

Nei grafici seguenti sono riportati i risultati ottenuti, impostando diverse T_{amb} (20,22,27.2,32,46.3°C)(grafici 3.14-15-16-17-18). I coefficienti ottenuti sono riportati in un unico grafico in funzione della temperatura (graf. 3.19). Se, ad esempio, $T_{amb}=21^{\circ}\text{C}$ si ottiene $c=(0.0388\pm 0.0005)^{\circ}\text{C}/\text{tono di grigio}$. Si nota come l'errore relativo sia molto basso (1%) e il valore sia un po' superiore a quello atteso. Questa differenza è dovuta al fatto che in realtà non vengono utilizzati tutti i toni grigio, ma si ha un fenomeno di saturazione per valori inferiori a 27 e superiori a 222, come si può intuire dalle rette di calibrazione e più direttamente dal grafico 3.22. Se consideriamo, quindi, il numero di toni di grigio non più pari a 256, ma a 190, otteniamo una stima del coefficiente di conversione ($7/190=0.036^{\circ}\text{C}/\text{tono di grigio}$) più vicina al vero. Questa restrizione rende ancora più importante la scelta di T_{amb} da impostare, poichè si deve

fare in modo che, quando l'acqua si scalda, non venga superato il limite superiore, mentre quando tutto il sistema si trova a temperatura ambiente, l'intensità luminosa non scenda sotto il valore pari a 27 toni di grigio.

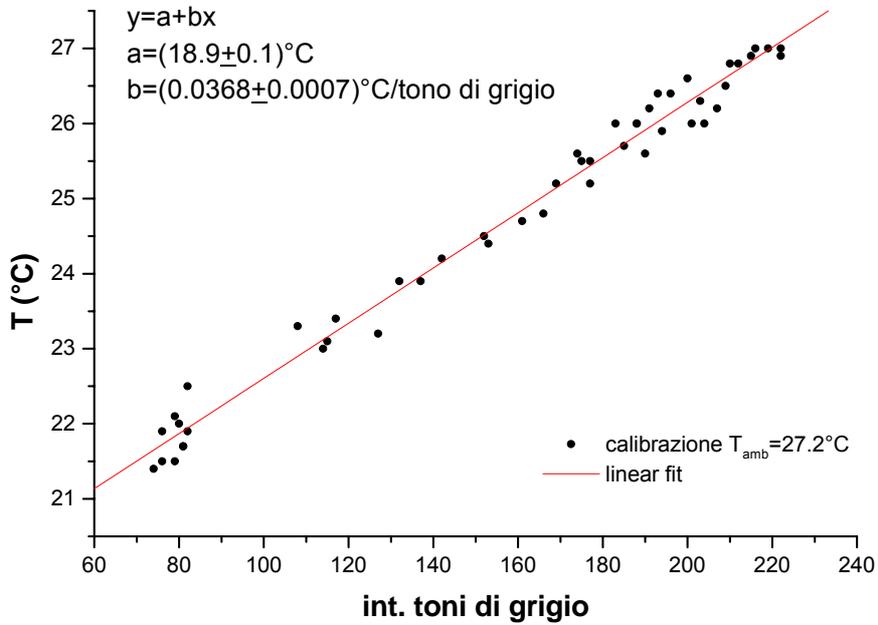


Grafico 3.14 - Conversione tra toni di grigio e °C per $T_{\text{amb}}=27.2^{\circ}\text{C}$.

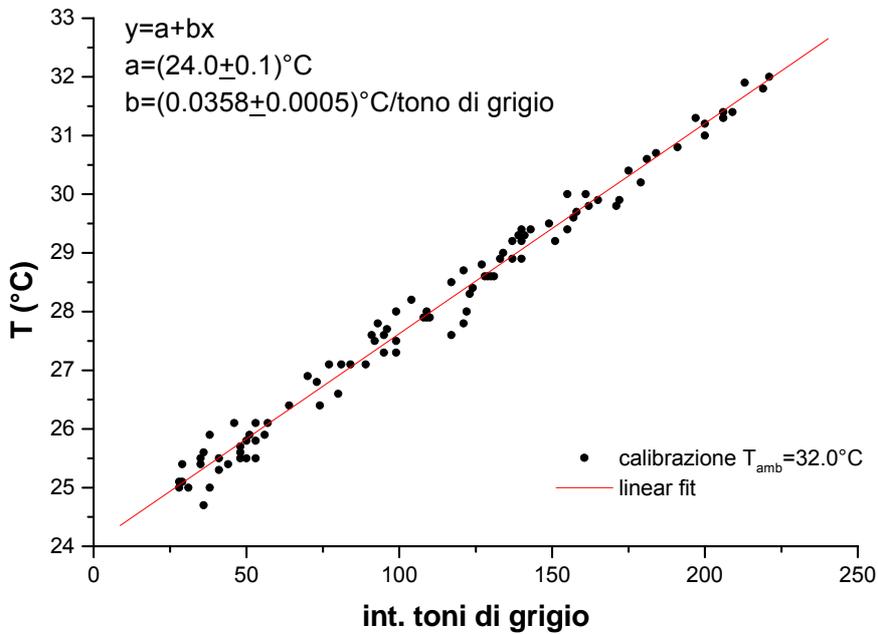


Grafico 3.15 - Conversione tra toni di grigio e °C per $T_{\text{amb}}=32^{\circ}\text{C}$.

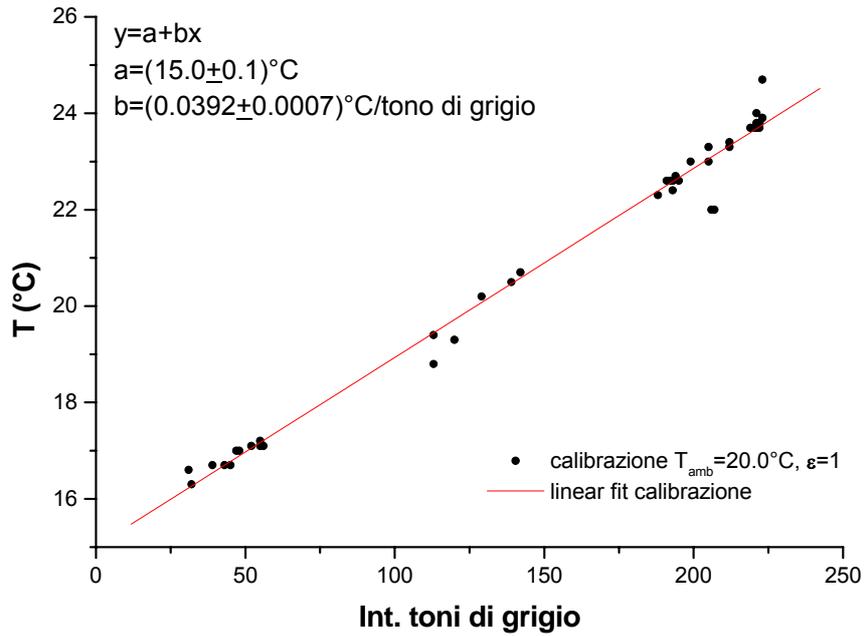


Grafico 3.16 - Conversione tra toni di grigio e °C per $T_{\text{amb}}=20^{\circ}\text{C}$.

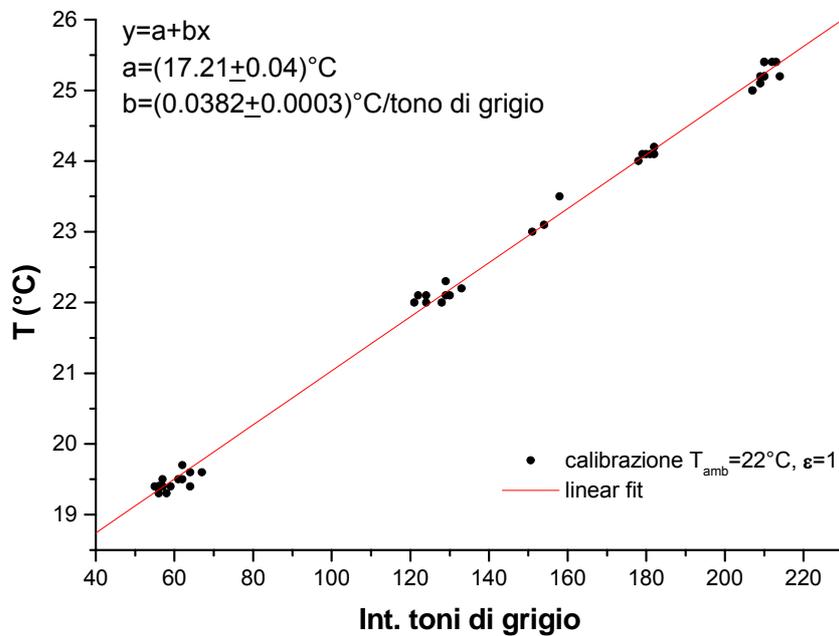


Grafico 3.17 - Conversione tra toni di grigio e °C per $T_{\text{amb}}=22^{\circ}\text{C}$.

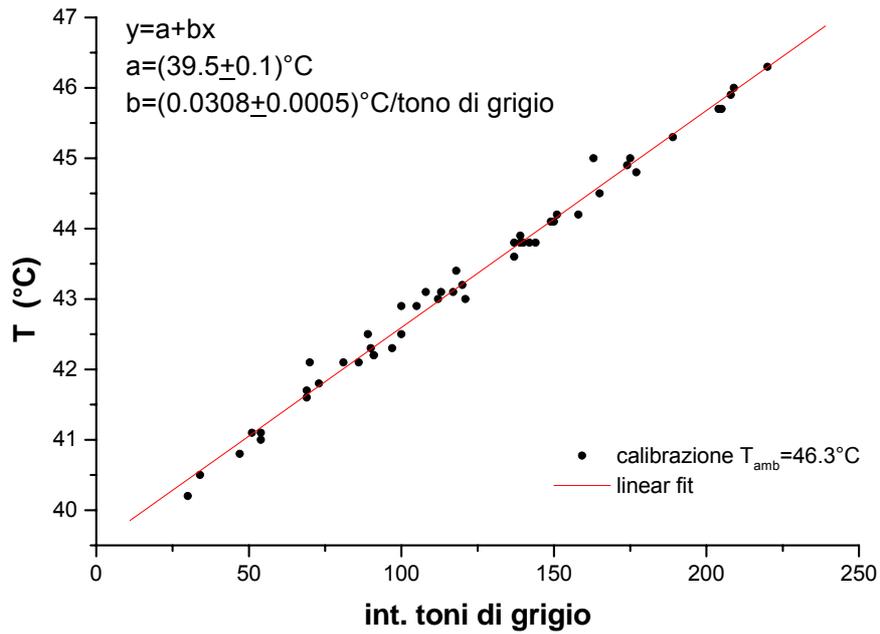


Grafico 3.18 - Conversione tra toni di grigio e °C per $T_{\text{amb}}=46.3^{\circ}\text{C}$.

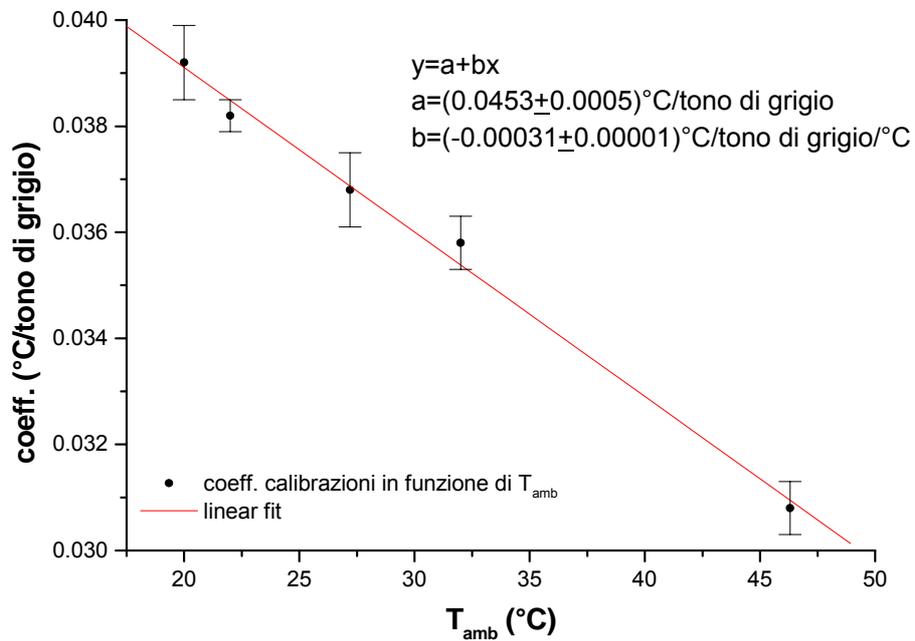


Grafico 3.19 - Coeff. di conversione tra toni di grigio e °C in funzione di T_{amb} impostata.

Nei grafici seguenti sono riportate le calibrazioni ottenute con lo stesso campione ($\epsilon=1$), ma avendo impostato diversi valori di emissività (0.7,0.35) sul programma di acquisizione. Come è stato spiegato in precedenza (vedi par. 3.3), un corpo ha emissività minore di uno a causa del fatto che non assorbe tutta la radiazione che lo colpisce, ma la riflette in parte. L'intensità luminosa rilevata sarà, dunque, costituita in parte dalla riflessione dell'emissione ambientale, che rimane costante, e solo per la rimanente parte dall'emissione vera e propria del corpo, che varia al variare della temperatura di esso. Ci si aspetta dunque che, a parità di variazione di temperatura, la variazione dell'intensità della radiazione emessa da un sistema di emissività ϵ sarà ϵ volte minore rispetto alla variazione per un corpo nero; allo stesso modo se effettuo una calibrazione di un corpo nero, ma ad esso assegno un'emissività ϵ , otterrò una retta con una pendenza $1/\epsilon$ volte maggiore. In effetti si verifica sperimentalmente quanto detto; se si divide il coeff. ottenuto a $T_{amb}=22^\circ\text{C}$ per $\epsilon=0.7$ (vedi graf. 3.17) si ottiene: $(0.0382^\circ\text{C}/\text{tono di grigio})/0.7=0.0546^\circ\text{C}/\text{tono di grigio}$ che coincide con il coeff. della retta 3.20; se si divide il coeff. ottenuto a $T_{amb}=20^\circ\text{C}$ per 0.35 (vedi graf. 3.16) si ottiene: $(0.0392^\circ\text{C}/\text{tono di grigio})/0.35=0.112^\circ\text{C}/\text{tono di grigio}$ che coincide con il coeff. della retta 3.21. Se, quindi, conosciamo la risposta a variazioni di temperatura di due elementi diversi possiamo risalire al rapporto delle loro emissività.

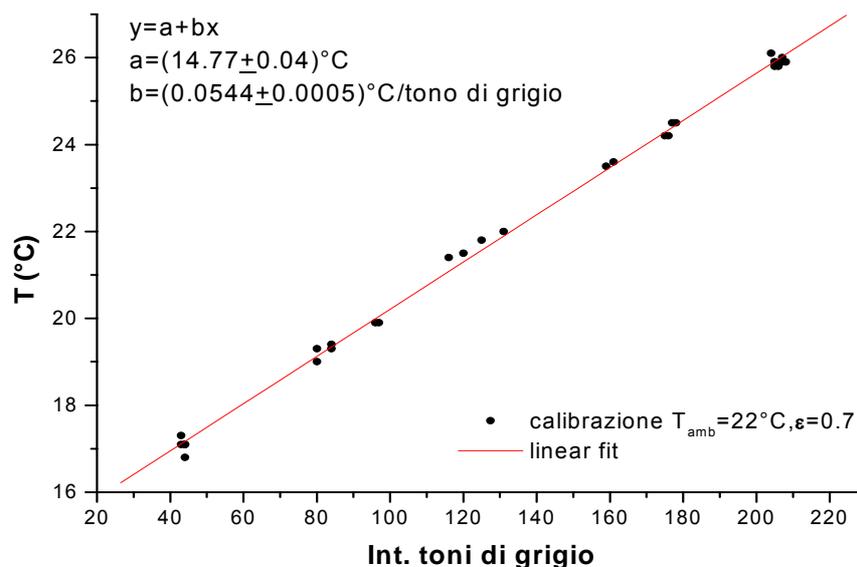


Grafico 3.20 - Conversione tra toni di grigio e °C per $T_{amb}=22^\circ\text{C}$ e $\epsilon=0.7$.

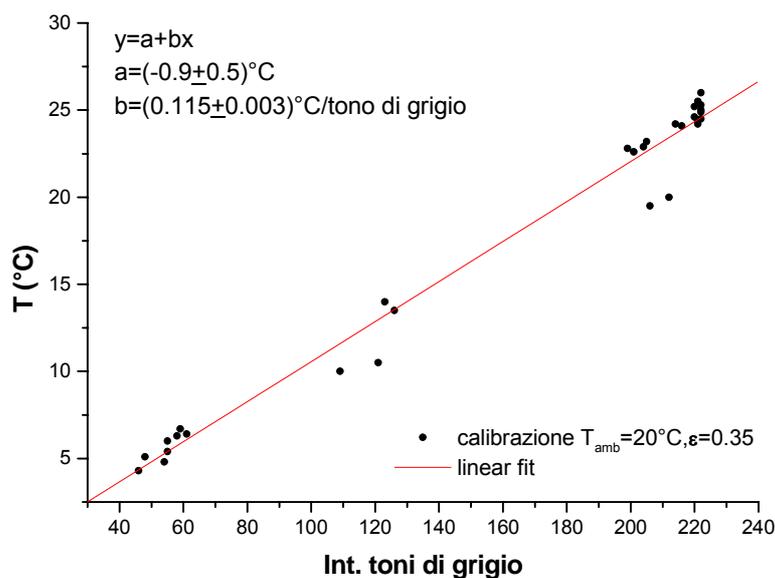


Grafico 3.21 - Conversione tra toni di grigio e °C per $T_{\text{amb}}=20^{\circ}\text{C}$ e $\epsilon=0.35$.

3.7 Calibrazione del sistema con catodo di cromo

Una volta messo a punto l'intero apparato sperimentale, è stata fatta una prima prova con una deposizione di cromo della forma riportata in fig. 3.2, ma spessa $0.45\mu\text{m}$ e con resistenza pari a $40\text{k}\Omega$ e utilizzando una soluzione elettrolita $\text{LiOH } 10^{-3}\text{M}$ in H_2O . Purtroppo la resistenza presentava dei difetti di costruzione, a causa dei quali si è rotta molto presto, non permettendo di dissipare nella cella più di 10mW . Il sistema è servito, però, per effettuare un monitoraggio dell'andamento dell'intensità luminosa dell'acqua e del cromo (graf. 3.22) durante parecchie ore e fare un confronto con la temperatura rilevata dalla termoresistenza. L'acquisizione è iniziata alle ore 21.51, avendo fissato $T_{\text{amb}}=18^{\circ}\text{C}$. Le due intensità seguono in maniera abbastanza fedele l'andamento della temperatura misurata con la termoresistenza (T_{cella})(graf. 3.22), facendo intuire che la precisione di una calorimetria tramite camera a infrarossi sarà molto simile a quella tradizionale. E' evidente, inoltre, il fenomeno di saturazione per un'intensità di grigio pari a 27.

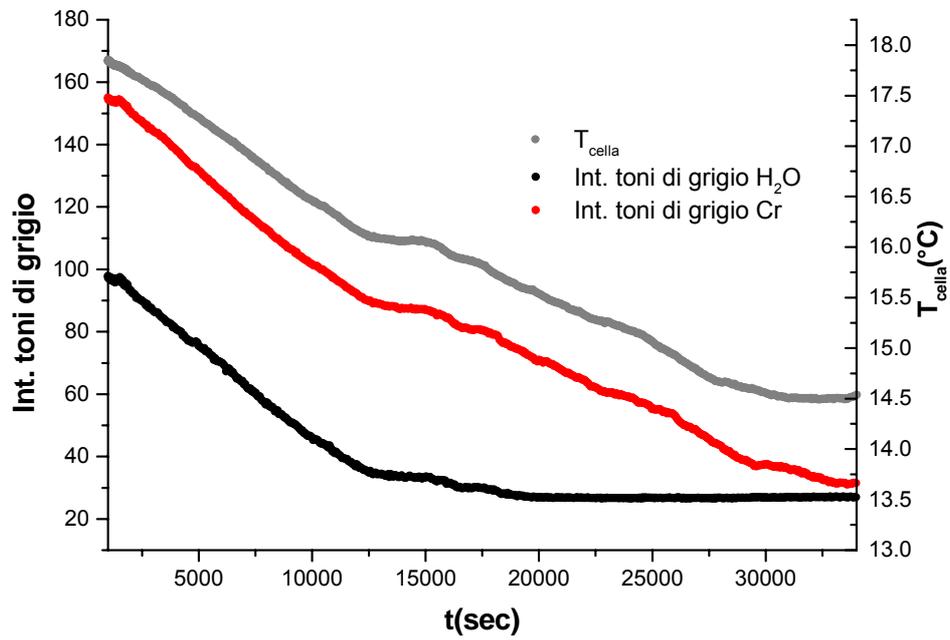


Grafico 3.22 - Andamento dei toni di grigio e di T_{cella} , in assenza di potenza immessa, a partire dalle ore 21.51.

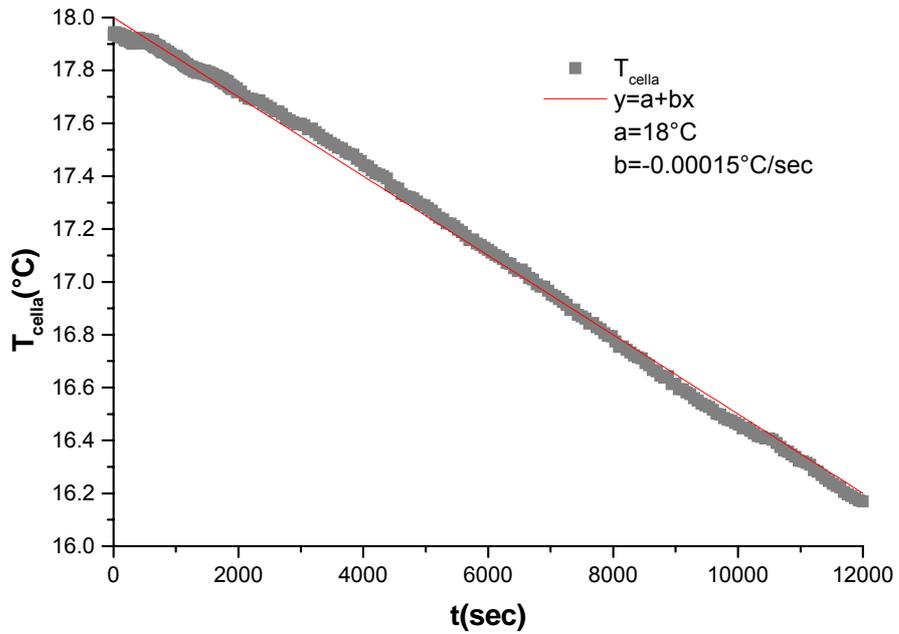


Grafico 3.23 - Andamento di T_{cella} e fit lineare per i primi 11000 sec.

Nel grafico 3.24 si osserva un salto improvviso di intensità luminosa ($\Delta\text{Int.}=8.57$), che però non ha nessun significato fisico, ma è imputabile ad una instabilità della termocamera. Pur non costituendo un grave problema (basta traslare i valori di luminosità del valore opportuno), è necessario che in futuro si comprenda il motivo di tali “salti” e si elimini l’inconveniente.

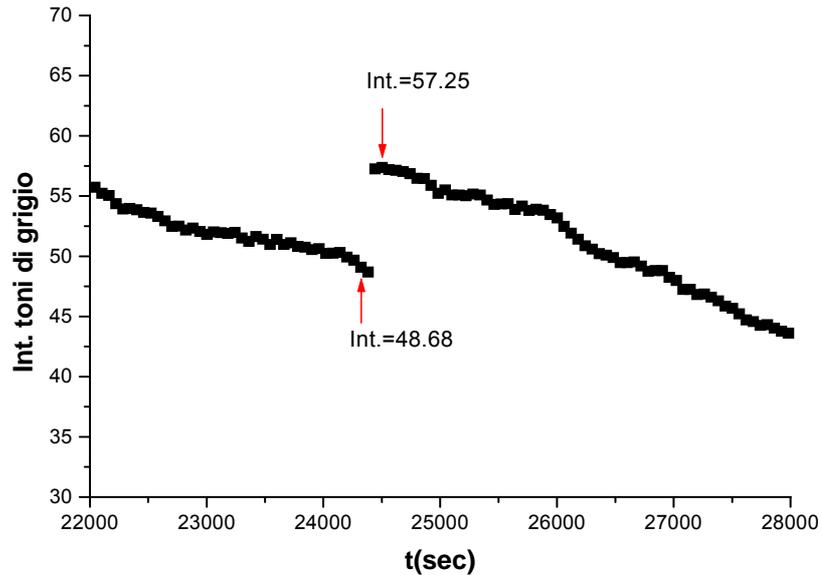


Grafico 3.24 - Salto di luminosità durante l’esperimento.

3.8 Calibrazione del sistema con catodo di palladio

Dopo questa prova ne è stata effettuata una ulteriore con un campione di palladio di spessore $2.7\mu\text{m}$ e resistenza 861Ω (per $x=0$) e con soluzione elettrolitica $\text{LiOD } 10^{-3}\text{M}$ in D_2O . Il campione è stato sottoposto ad un pre-caricamento in atmosfera di deuterio ($p\cong 1\text{atm}$). Nel grafico 3.25 è riportato l’aumento di resistenza dovuto al caricamento del campione; l’equilibrio a 1 atm di pressione si ha quando $x=D/Pd=0.6$ e quindi $R/R_0\cong 1.8$, ma, come si osserva, il campione si rompe prima di raggiungere questo caricamento. Questa rottura può essere imputata al fatto che il pre-caricamento è avvenuto troppo velocemente e a pressione troppo elevata; in futuro sarà quindi

necessario studiare dei cicli di carica meno violenti e più sicuri, che permettano di iniziare l'esperimento in elettrolisi, partendo da un caricamento già buono.

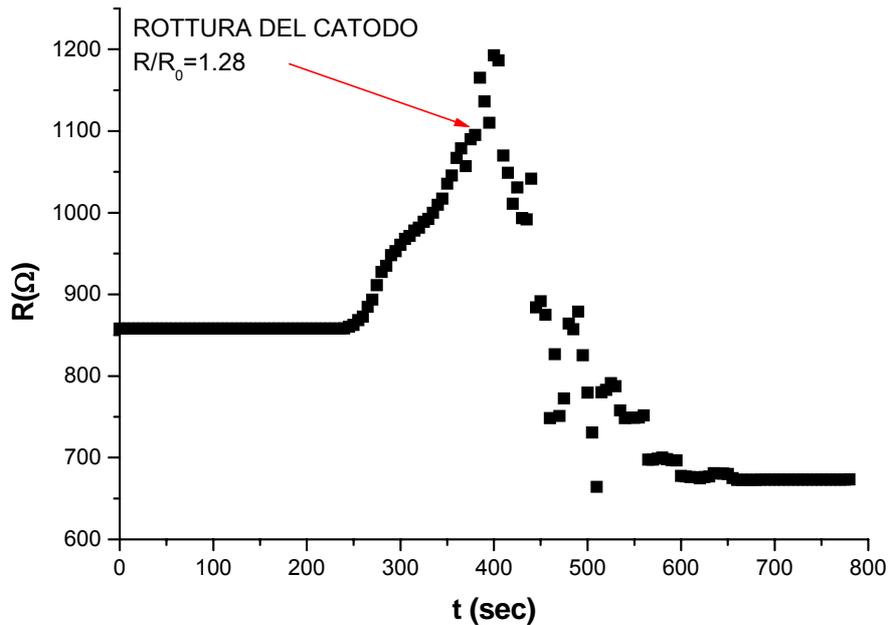


Grafico 3.25 - Andamento temporale della resistenza del palladio, sottoposto a caricamento in atmosfera gassosa di deuterio.

La rottura del campione ha, quindi, impedito di effettuare una calibrazione della cella dissipando potenza sul catodo; tuttavia è stato possibile fornire potenza al sistema, facendo scorrere una corrente di elettrolisi ($P=(V_{el}-1.54)I_{el}$). La calibrazione è iniziata alle ore 18.03, avendo fissato $T_{amb}=21.5^{\circ}C$. Nei grafici seguenti (3.26-27) vengono riportati gli andamenti della temperatura, della potenza dissipata e dell'intensità luminosa del Pd e di D_2O . La variazione di temperatura dovuta alla potenza dissipata nella cella è, però, sovrapposta all'abbassamento di temperatura dell'ambiente circostante. Si devono quindi separare i due contributi per poter correlare l'innalzamento di temperatura alla quantità di potenza dissipata all'interno della cella.

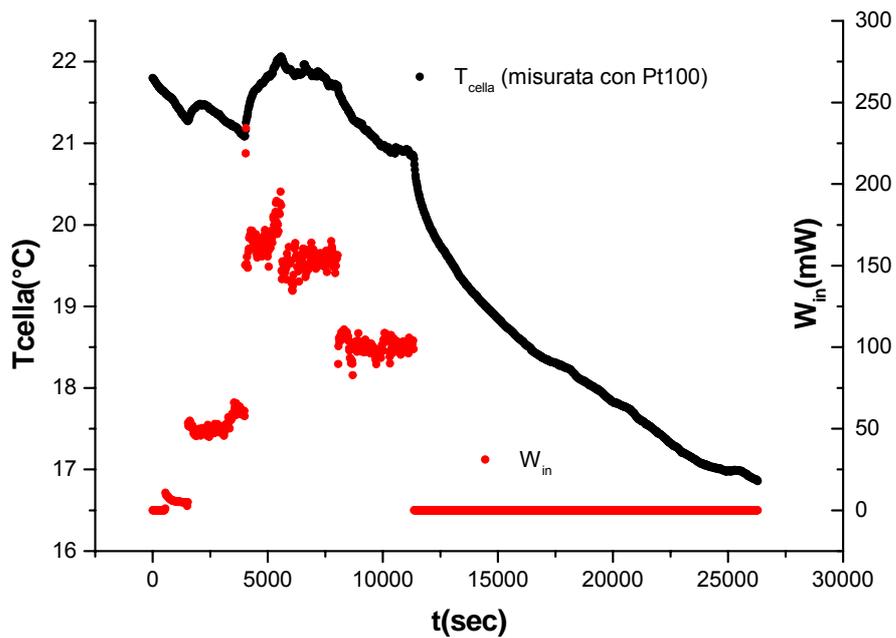


Grafico 3.26 - Andamento temporale di T_{cella} e P_{in} durante l'esperimento.

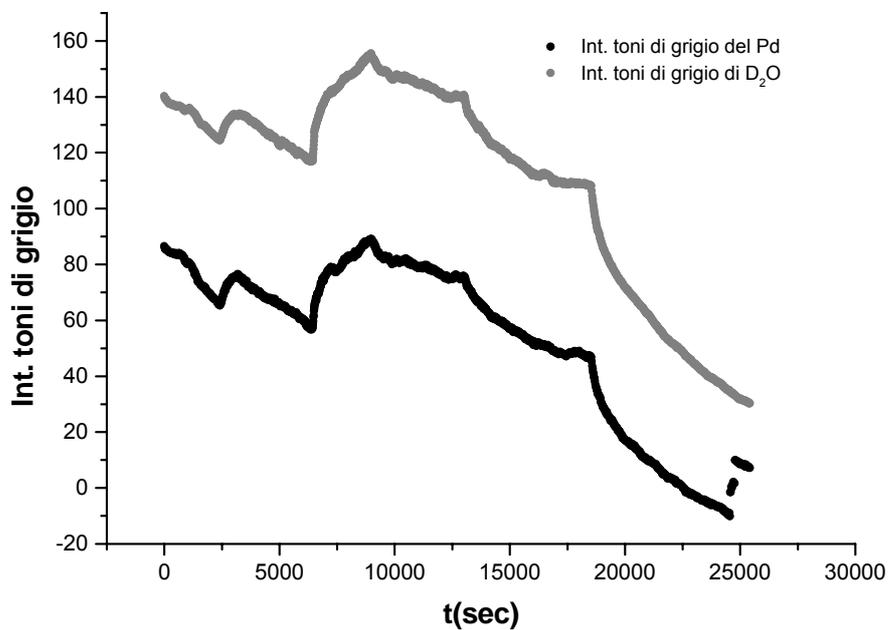


Grafico 3.27 - Andamento temporale delle intensità di toni di grigio della deposizione Cr/Pd e di D_2O durante l'esperimento.

Per quanto riguarda l'analisi della temperatura misurata tramite la termoresistenza, si può considerare che la diminuzione della temperatura abbia un andamento lineare. Questa assunzione è ragionevole in quanto la retta calcolata considerando l'andamento asintotico di T_{cella} (quando $P_{in}=0$)(graf. 3.28) ha un coefficiente molto vicino a quello del fit lineare della curva riportata sul grafico 3.23, che illustra l'andamento della temperatura ambiente nelle ore in cui è stata svolta la calibrazione.

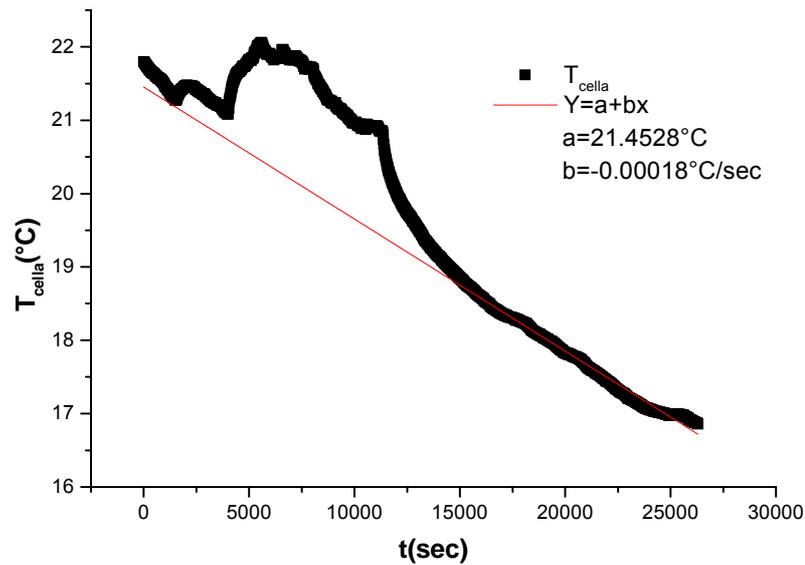


Grafico 3.28 - Andamento temporale di T_{cella} e stima dell'andamento della temperatura ambiente.

Sottraendo all'andamento di T_{cella} la retta considerata si ottiene la vera variazione di temperatura dovuta alla dissipazione di potenza (vedi il grafico 3.29). Considerando gli intervalli temporali in cui viene raggiunto l'equilibrio termico e facendo la media dei valori di P_{in} e ΔT_{cella} si ottengono i punti di calibrazione riportati nella tabella 1.

A questi dati si possono aggiungere le informazioni ottenute durante la prova con la deposizione di cromo (par. 3.7); infatti, prima che si rompesse la resistenza, è stata immessa una potenza di circa 10mW e si ha avuto un innalzamento di circa 0.1°C . Alla tabella 1 aggiungiamo, quindi, i valori mediati nel tempo: $P_{in}=10.5478\text{mW}$, $\Delta T_{cella}=0.11466^{\circ}\text{C}$. Possiamo ora riportare tutti questi valori in un grafico ed ottenere la retta di calibrazione 3.30.

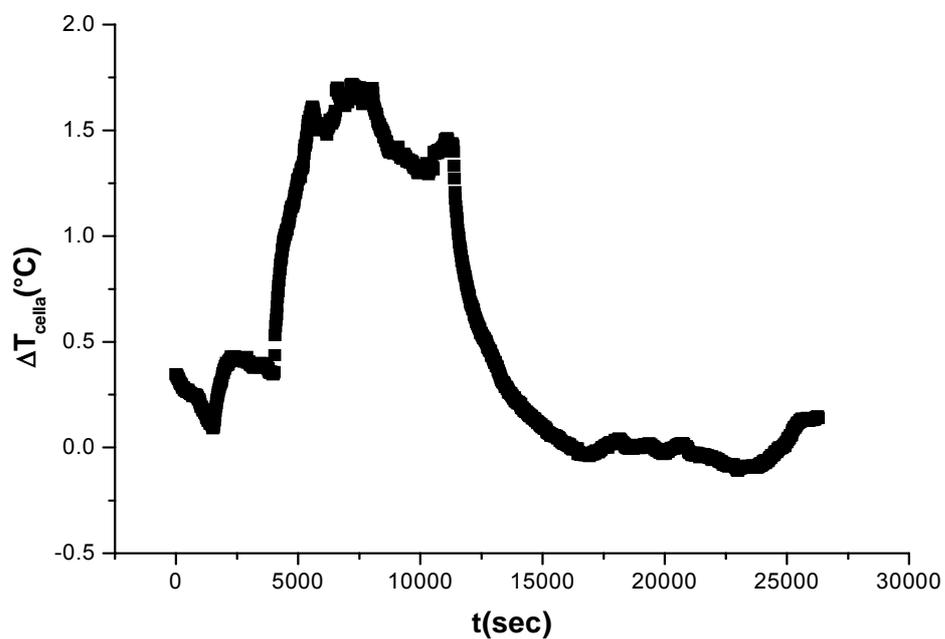


Grafico 3.29 - Variazione di T_{cella} dovuta alla dissipazione di potenza all'interno della cella.

t(sec)	P_{in}(mW)	ΔT_{cella}(°C)
1447-1517	4.2688	0.10139
2937-3997	56.4324	0.38167
6296-8036	153.6139	1.65394
9536-11336	100.0640	1.36602
17535-21654	0.0401	-0.00115
Cal. con cromo	10.5478	0.11466

Tabella 1 – Valori medi delle potenze immesse nel sistema e dei relativi innalzamenti di temperatura.

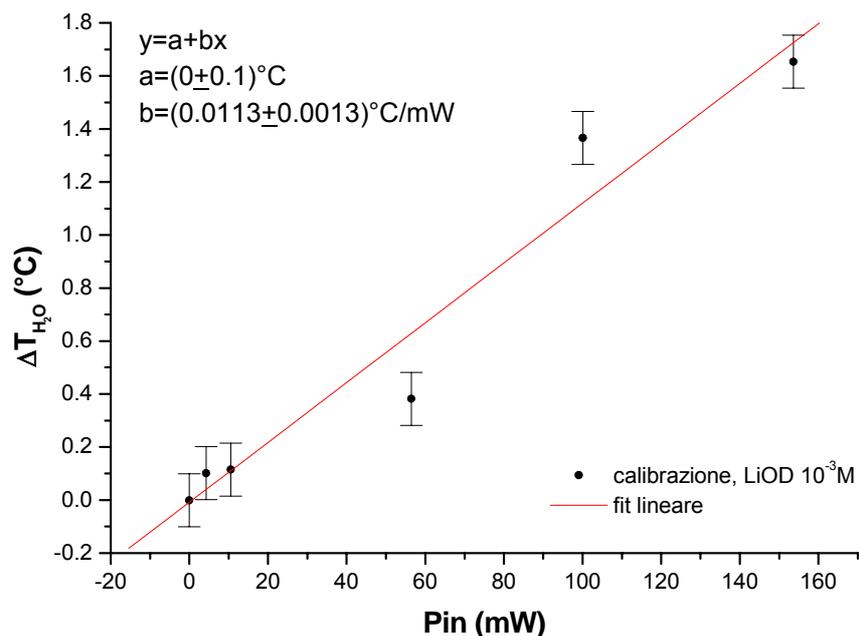


Grafico 3.30 - Variazione di T_{cella} in funzione della potenza immessa nel sistema.

La retta che si ottiene interseca gli assi nell'origine e ha un coefficiente angolare $b=0.0113^{\circ}\text{C/mW}$, molto simile a quello delle celle statiche utilizzate in precedenza (vedi par. 2.5). Nel grafico è stato riportato un errore sui valori di ΔT pari a 0.1°C ; questo valore è molto più alto di quello che si otterrebbe considerando l'errore sulla media di ΔT negli intervalli temporali considerati nella tabella 1, poiché è stato tenuto conto dell'incertezza nella scelta della retta che rappresentasse l'andamento della temperatura ambiente (vedi graf. 3.28). Il coefficiente ottenuto ci dice che una potenza di 1mW dissipata all'interno del sistema produce un innalzamento di 0.01°C della temperatura della cella. Considerando la sensibilità della termoresistenza (0.01°C) e le instabilità proprie del sistema (qualche centesimo di grado) si può pensare di riuscire a sviluppare con questa cella una calorimetria ordinaria che sia sensibile a potenze di pochi milliwatt.

Lo stesso procedimento adottato per l'analisi di T_{cella} , è stato usato per l'analisi delle intensità di grigio relative a D_2O e Cr/Pd , misurate con la termocamera. Sottraendo all'andamento dei toni di grigio mostrati nel grafico 3.27, una retta che rappresentasse l'andamento della temperatura ambiente si ottengono i seguenti grafici:

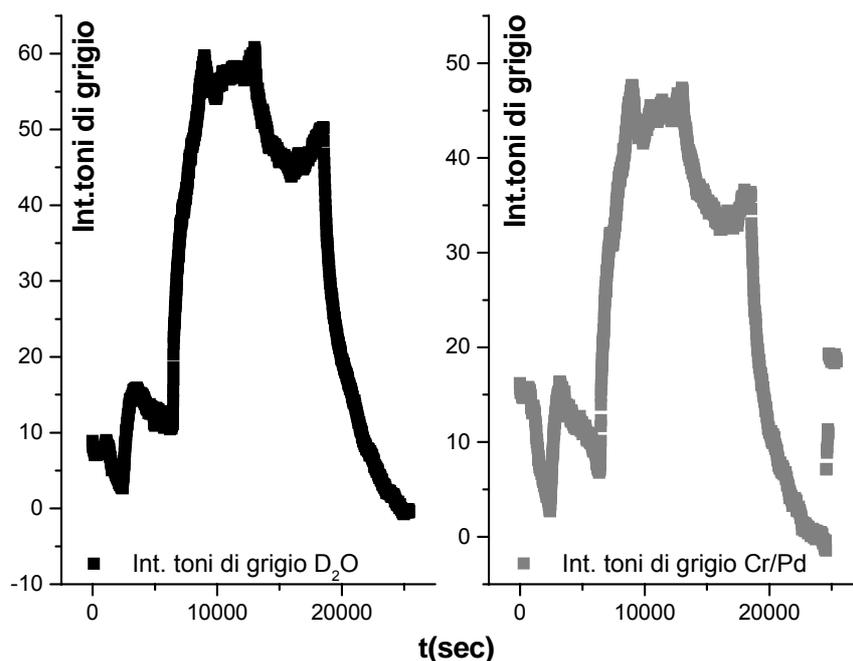


Grafico 3.31 - Variazione dell'intensità dei toni di grigio dovuta alla dissipazione di potenza all'interno del sistema.

Considerando gli intervalli temporali in cui si raggiunge l'equilibrio termico per diversi valori di potenza dissipati all'interno del sistema, come effettuato in precedenza, si possono ottenere due rette di calibrazione:

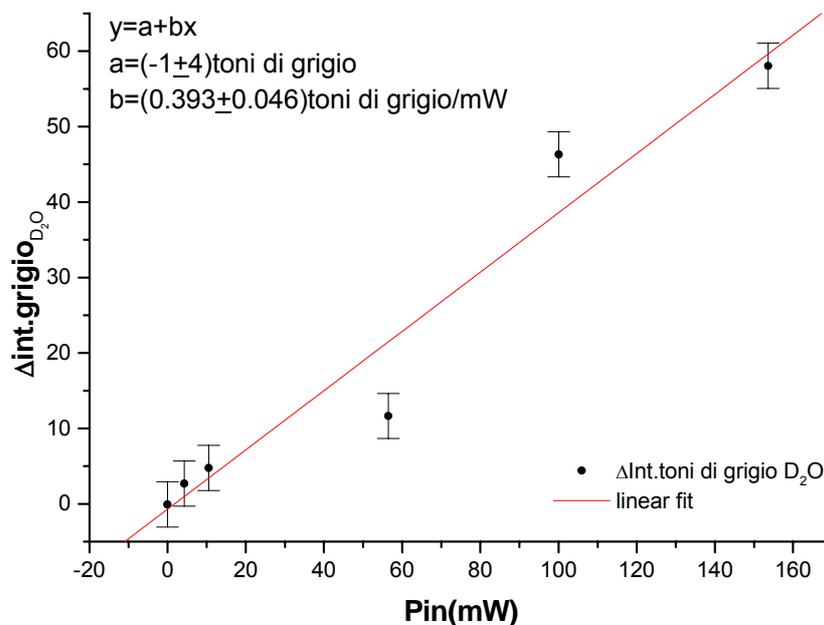


Grafico 3.32 - Variazione dell'intensità dei toni di grigio per D₂O, in funzione della potenza immessa nel sistema.

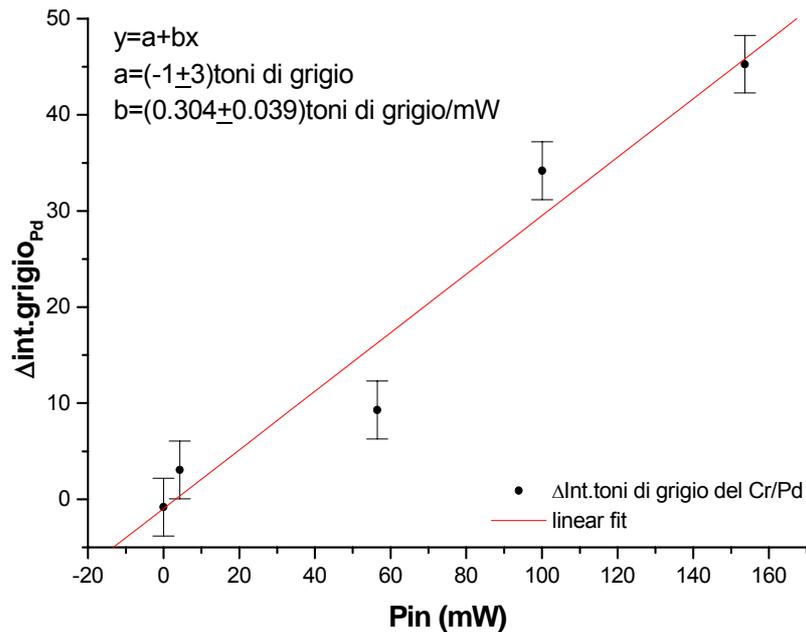


Grafico 3.33 - Variazione dell'int. dei toni di grigio per Cr/Pd, in funzione della potenza immessa nel sistema.

Entrambe le rette passano per l'origine e i due coefficienti sono: $(0.393\pm 0.046)\text{toni di grigio/mW}$ per la soluzione in D_2O e $(0.304\pm 0.039)\text{toni di grigio/mW}$ per il metallo; la differenza tra i due è poco oltre l'errore, ma permette di stimare il rapporto tra le emissività: $\epsilon_{Pd}/\epsilon_{D2O}=(0.77\pm 0.13)$. Poiché l'emissività dell'acqua è circa 0.98, si deduce che l'emissività del sistema metallico è circa 0.75, valore che risulta molto più elevato di quello tabulato ($\epsilon_{Pd}=0.37$); questa differenza può essere giustificata dal fatto che, in realtà, non osserviamo direttamente una superficie metallica liscia, bensì l'interfaccia tra una deposizione di cromo e palladio e lo zafiro. In corrispondenza dell'interfaccia si può ipotizzare che il materiale presenti una rugosità superiore al normale e che vi sia una non perfetta adesione al sub-strato.

Conoscendo il fattore di conversione tra toni di grigio e $^{\circ}C$ (se $T=21.5^{\circ}C$, $c=(0.0386\pm 0.0005)^{\circ}C/\text{toni di grigio}$; vedi par. 3.6) si possono confrontare i valori dei coefficienti di calibrazione con quello ottenuto per mezzo della calorimetria tradizionale. Considerando $\Delta T=A+B\cdot P_{in}$ si ha:

- CALORIMETRIA TRADIZIONALE $B_{\text{trad}}=(0.0113\pm 0.0013)^{\circ}\text{C/mW}$
- CALORIMETRIA CON CAMERA A INFRAROSSI

Conoscendo il coeff. di conversione $c=(0.0386\pm 0.005)^{\circ}\text{C/toni}$ di grigio per $\varepsilon=1$, si ottiene $B=b\cdot c/\varepsilon$ (dove b è il coeff. delle rette di calibrazione 3.32-3.33 espresso in toni di grigio/mW) e $\delta_B = \sqrt{(b\delta_c)^2 + (c\delta_b)^2}$, da cui:

$$\text{per D}_2\text{O } (\varepsilon=1) \quad B_{\text{D}_2\text{O}}=(0.015\pm 0.002)^{\circ}\text{C/mW}$$

$$\text{per Cr/Pd } (\varepsilon= 0.77\pm 0.13) \quad B_{\text{Pd}}=(0.015\pm 0.003)^{\circ}\text{C/mW}$$

I valori ottenuti analizzando la luminosità della deposizione metallica e della soluzione elettrolitica non risultano, al momento attuale, significativamente diversi da quelli ottenuti con una calorimetria tradizionale.

Questi risultati confermano la possibilità di effettuare una calorimetria del nostro sistema tramite camera a infrarossi con sensibilità pari al metodo tradizionale, ma con una serie di vantaggi che verranno ora illustrati.

Avendo registrato i fotogrammi relativi a tutto l'esperimento, è possibile effettuare anche un'analisi delle immagini al termine dell'esperimento; per questo è stato appositamente sviluppato un programma in LabView che è in grado di riprendere tutte le immagini acquisite e fornire l'andamento nel tempo dell'intensità media di alcune aree selezionabili. Nel grafico 3.34 viene riportato l'andamento temporale della potenza dissipata nella cella, stimata a partire dall'andamento della luminosità delle quattro aree segnate in figura 3.35. Come si vede chiaramente nell'immagine, nella parte destra si hanno delle zone di luminosità molto elevata; in questi punti accade che la serpentina di palladio, precedentemente rotta, va a toccare l'anodo e quindi produce un corto circuito, dando luogo, localmente a temperature molto elevate. Facendo, quindi, l'analisi delle aree indicate si osserva chiaramente come vi sia un gradiente di temperatura e come l'andamento dell'area n.4 presenti delle irregolarità dovute alla presenza o meno del corto circuito. Se si risale a P_{in} attraverso la procedura descritta si possono avere delle differenze anche dell'ordine di 50mW, a seconda della zona che si considera. Con la calorimetria tradizionale, invece, non si aveva a disposizione una mappatura del genere e quindi sarebbe stato possibile incorrere in errate conclusioni; ad esempio, nel caso in cui il corto circuito del catodo sull'anodo fosse avvenuto in una zona prossima alla termoresistenza, probabilmente si sarebbe compiuto un errore sovrastimando la potenza in uscita.

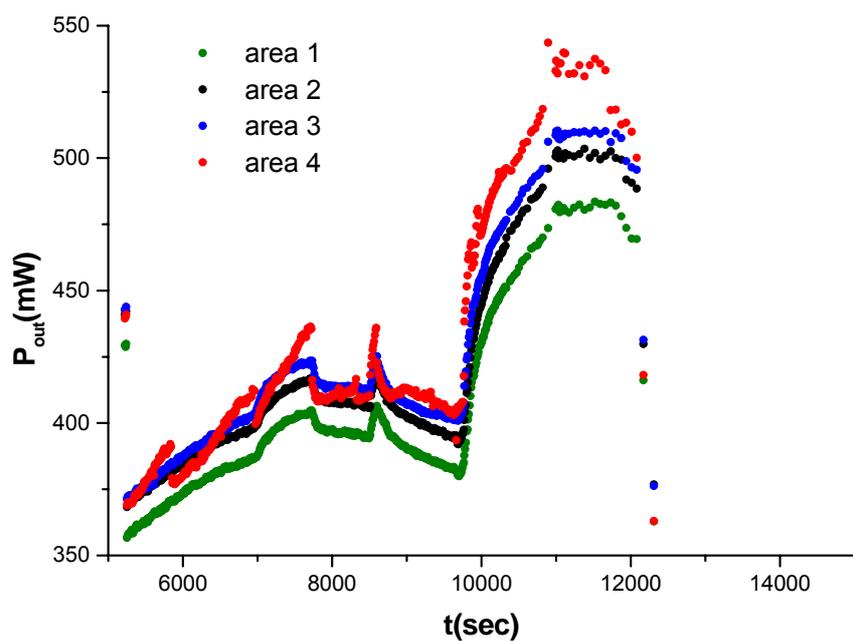


Grafico 3.34 - Andamento dell'int. dei toni di grigio per D₂O, relativamente a diverse aree delle immagini acquisite.

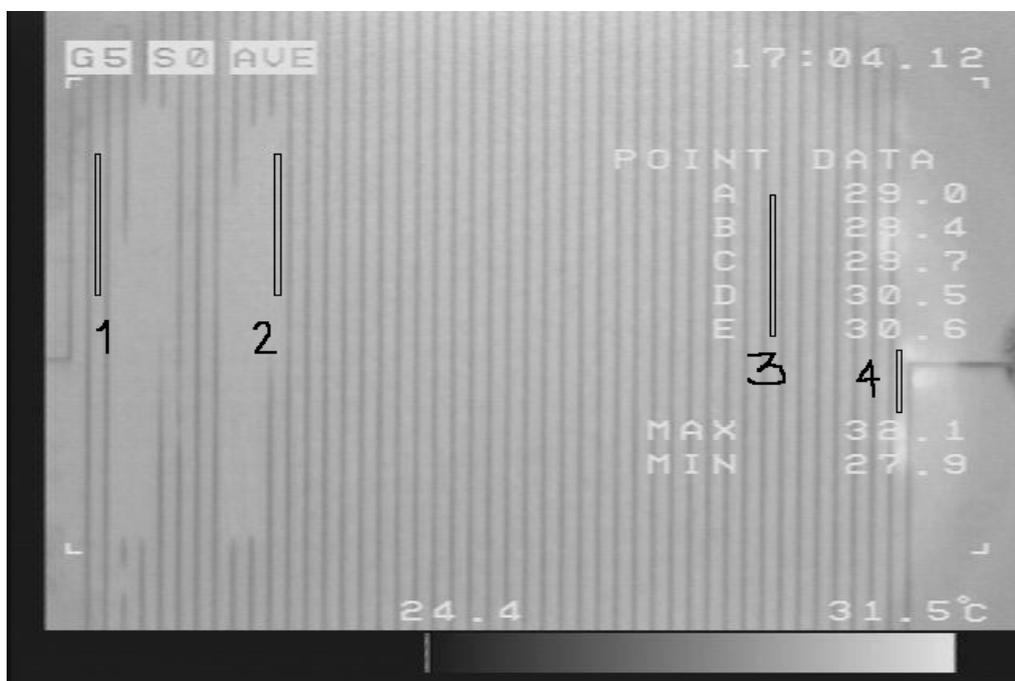


Figura 3.35 - Immagine dell'esperimento e aree di cui è stata fatta l'analisi.

Un'altra interessante caratteristica dell'apparato è quella di poter fare una scansione temporale molto veloce (30fot/sec); in linea teorica è quindi possibile evidenziare fenomeni di brevissima durata nel tempo. Nel grafico 3.36 è riportato l'andamento dell'intensità luminosa di un singolo pixel; la deviazione standard di ogni singola misura è pari a 5 toni di grigio (circa 0.2°C), quindi sarebbe possibile andare a vedere se ci sono dei punti che si discostano in maniera sensibile sfruttando l'opzione "abilita controllo automatico" del programma di acquisizione dati (vedi par. 3.4). Sfruttando questa caratteristica si potrebbe, inoltre, pensare di studiare risposte veloci e non all'equilibrio, di sistemi in cui venga dissipata potenza.

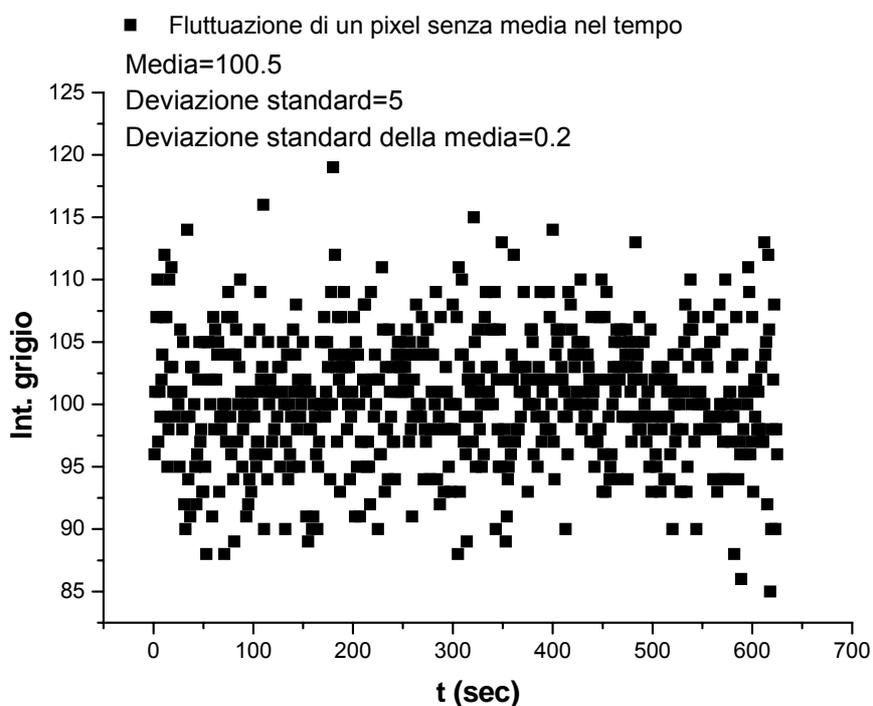


Grafico 3.36 - Oscillazione dell'intensità luminosa di 1 pixel.

3.9 Sviluppi futuri

E' stato presentato lo studio e lo sviluppo di un nuovo metodo calorimetrico che presenta, però, ancora molti margini di miglioramento. In futuro si potrà lavorare su diversi aspetti:

- Sarà necessario condurre le calibrazioni e gli esperimenti in un ambiente termostato, in modo da poter controllare la temperatura ambiente e avere una calorimetria più accurata.
- Si dovrà determinare in maniera più precisa la differenza di emissività tra la deposizione di Cr/Pd e l'acqua.
- Andrà effettuata una verifica dei programmi di acquisizione dati e immagini, in modo da eliminare ogni inconveniente e da accertarsi del corretto funzionamento per periodi molto lunghi (qualche giorno). Inoltre si dovranno eliminare i "salti" di luminosità descritti nel grafico 3.24.
- Andrà eseguita una serie molto numerosa di calibrazioni del sistema, per conoscere nei minimi particolari la sua risposta, in termini di innalzamento di temperatura, a dissipazioni di potenza e ridurre quindi l'errore sulla stima di P_{out} negli esperimenti successivi.
- Si potrà pensare ad alcuni esperimenti atti a studiare la risposta dei diversi materiali a tempi brevi, sfruttando la velocità di acquisizione della termocamera.

In conclusione, abbiamo mostrato come sia possibile sviluppare una tecnica calorimetrica alternativa, basata sull'utilizzo di una camera a infrarossi, con sensibilità pari alla tecnica tradizionale, ma con il vantaggio di poter disporre di una mappa termica dell'intero sistema. In questo modo è possibile studiare le disuniformità di temperatura del catodo di palladio e tenere sotto controllo la sua condizione durante la durata dell'esperimento.

Capitolo 4

MISURE DI VARIAZIONE DI RESISTENZA DEL PALLADIO DURANTE IL CARICAMENTO E ANOMALIE RISCONTRATE

Come è stato spiegato nel secondo capitolo, per monitorare la quantità di deuterio assorbita dal palladio, è possibile misurare la resistenza del campione. Conoscendo la relazione tra variazione di resistenza del palladio e caricamento è possibile determinare $x = \text{Pd}/\text{D}$. Dalle misure effettuate all'interno della cella elettrolitica si ha evidenza di un'anomalia che consiste nell'abbassamento del massimo della curva R/R_0 (R_0 è la resistenza per $x=0$), rispetto ai valori noti in letteratura, relativi a campioni bulk. Questo fenomeno non può essere ricondotto a condizioni particolari della nostra cella, ma sembra connesso alla particolare struttura del catodo di palladio utilizzato. Questi risultati sono stati anche confermati da misure di resistenza effettuate su campioni caricati in atmosfera di D_2 gassoso.

4.1 Risultati delle misure di resistenza

Per valutare il caricamento ($x=D/Pd$), viene effettuata una misura di resistenza del campione di palladio. E' noto [15-16], infatti, come vari la resistenza del palladio in funzione del numero di atomi di idrogeno o deuterio assorbiti da esso (vedi par. 2.2). Misurando la resistenza del catodo, grazie al grafico riportato in fig. 2.4, si può, dunque, risalire al caricamento del campione. Nel grafico 4.1 è riportato l'andamento temporale del rapporto tra il valore misurato e quello iniziale, per cinque tratti del catodo di palladio (vedi fig. 2.2 e par. 2.1). Nel grafico vi è, inoltre, l'andamento della corrente di elettrolisi, il cui valore rimane compreso tra 1 e 4mA, che corrispondono ad una densità di corrente di 2.5 e 10mA/cm² ($A_{cat}=0.4cm^2$). Si può notare come, con densità di corrente non elevata, la curva delle resistenze riesca a superare il massimo, indicando il raggiungimento di $x>0.8$ (vedi fig. 2.4).

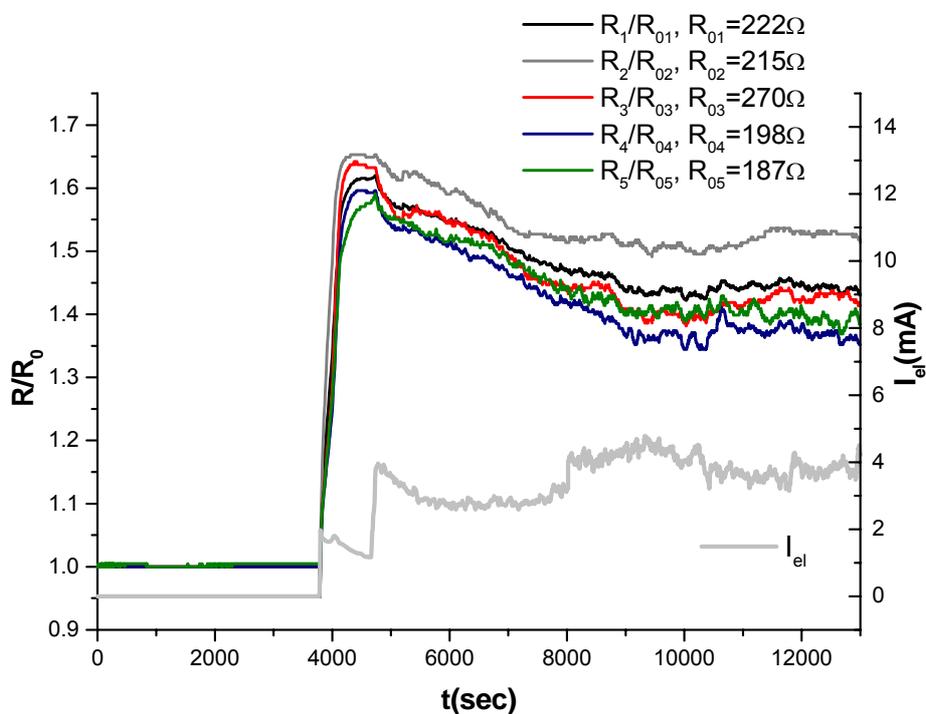


Grafico 4.1 – Andamento delle curve di resistenza e della corrente di elettrolisi, per un esperimento compiuto con il catodo costituito da una serpentina di palladio e con soluzione LiOD 10⁻³M.

E' evidente come il massimo raggiunto dalla curva non sia 1.98, come noto (fig.2.4), ma sia, facendo una media sui vari tratti del catodo, pari a circa 1.62. Questo comportamento anomalo si è ripetuto per tutti gli esperimenti compiuti e merita, dunque, un opportuno approfondimento, per comprenderne l'origine. Nei grafici seguenti sono riportati l'andamento delle curve di resistenza per l'esperimento discusso alla fine del paragrafo 2.6, in cui è stata usata una soluzione $\text{LiOH } 10^{-3}\text{M}$. Dal grafico 4.3 si nota chiaramente come, aumentando la corrente di elettrolisi e quindi il caricamento, il rapporto R/R_0 diminuisca, dimostrando come il sistema Pd-D(H) si trovi nella parte destra della curva riportata in fig. 2.4. A $t \cong 28000\text{sec}$ viene abbassata a zero la corrente di elettrolisi e si può vedere il rapporto R/R_0 risalire sino a raggiungere il valore massimo, in precedenza superato, per poi ridiscendere. Questo comportamento dimostra come, senza alcun dubbio, con questa configurazione sperimentale si sia in grado di raggiungere caricamenti elevati ($x > 0.8$) nel giro di poche decine di minuti.

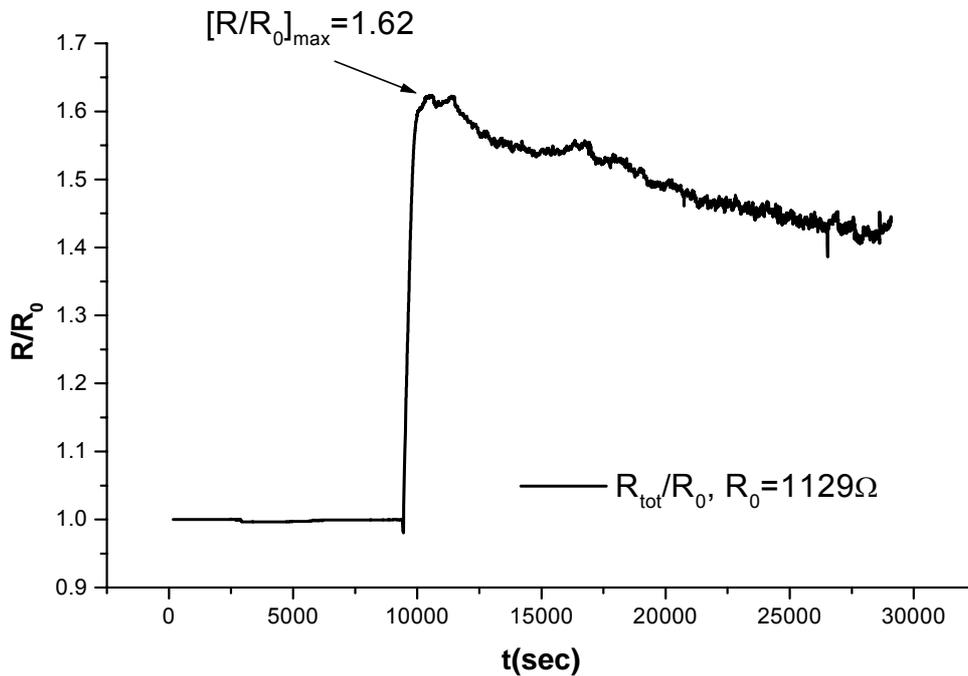


Grafico 4.2 - Andamento della curva di resistenza, in termini di R/R_0 , durante l'esperimento analizzato nel grafico 2.24.

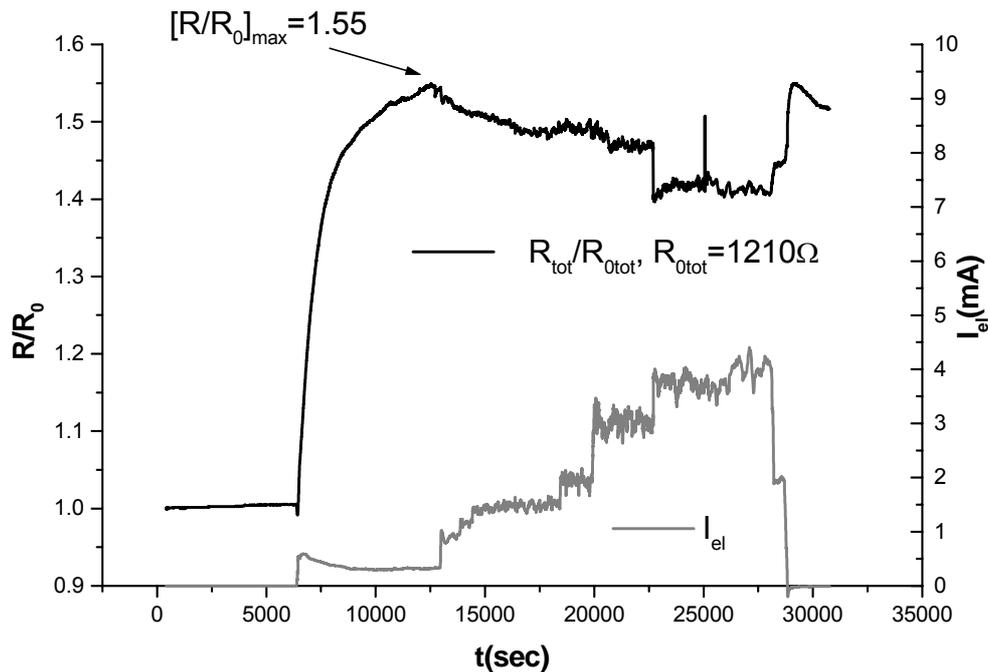


Grafico 4.3 - Andamento della curva di resistenza e della corrente di elettrolisi per un esperimento con catodo di palladio e soluzione $\text{LiOH } 10^{-3}\text{M}$.

4.2 Distribuzione di potenziale sul catodo

Immaginiamo che l'anodo sia collegato a massa e le due estremità della serpentina di palladio (fig. 2.2) siano collegate ad un generatore che porti questi due punti ad una tensione $-V_{el}$. Per calcolare la distribuzione del potenziale sul catodo schematizziamo il sistema come riportato in fig. 4.4: consideriamo il catodo come un filo di lunghezza $L=80\text{cm}$, di spessore $\delta=2.5\mu\text{m}$ e di larghezza $\sigma=50\mu\text{m}$. Questo equivale a trascurare il campo elettrico che si instaura tra le anse della serpentina (fig.4.4), supposizione confermata, poi, dal risultato finale. Poiché il sistema è simmetrico rispetto a $L/2$, consideriamo solo il tratto con $0 < z < L/2$ in cui scorrerà una corrente $j_l(z) = E_l(z) / \rho_{Pd}$, dove $E_l(z)$ è il campo elettrico longitudinale diretto parallelamente all'asse z e ρ_{Pd} è la resistività del palladio.

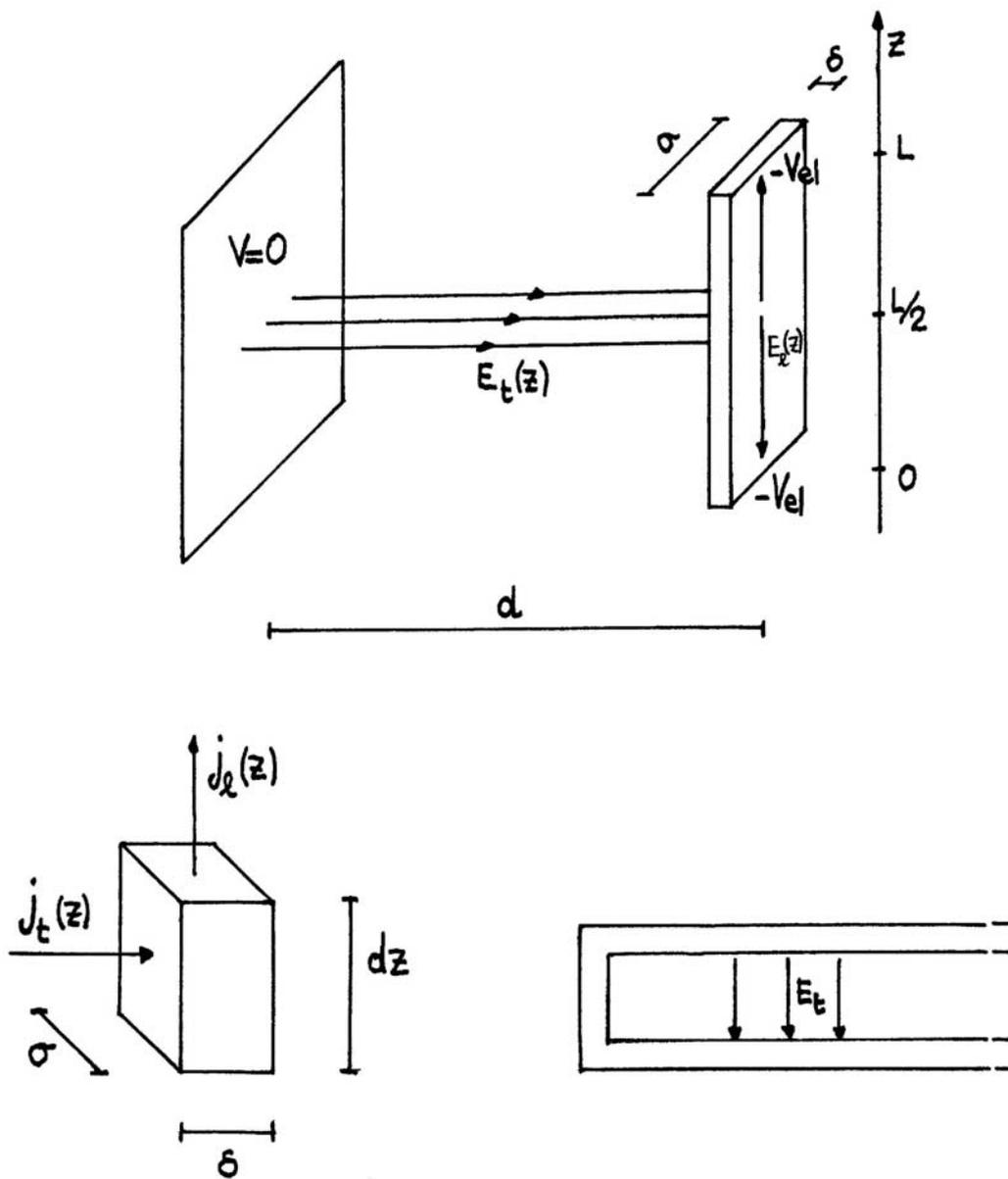


Figura 4.4 – Schematizzazione del sistema elettrolitico, dell'elemento di volume considerato per ottenere la (46) e del campo elettrico trascurabile tra le anse della serpentina.

La relazione tra $j_l(z)$ e il potenziale $V(z)$ lungo il catodo, sarà:

$$\rho_{Pd} \cdot j_l(z) = -\frac{dV(z)}{dz} \quad (43)$$

Consideriamo ora il campo elettrico trasversale, cioè quello diretto perpendicolarmente ad anodo e catodo, generato dalla differenza di potenziale $-V_{el}$. Per la conservazione del flusso avremo:

$$\int_{S_{an}} \vec{E}_t \cdot \vec{n} \cdot da = \frac{Q_{an}}{\epsilon_r} = \frac{Q_{cat}}{\epsilon_r} = \int_{S_{cat}} \vec{E}_t \cdot \vec{n} \cdot da \quad (44)$$

Dove S_{an} e S_{cat} sono le superfici dell'anodo e del catodo, da è l'elemento infinitesimo di superficie, \vec{n} è il versore normale a S_{an} e S_{cat} , Q_{an} e Q_{cat} sono il numero di cariche presenti sull'anodo e sul catodo e ϵ_r è la costante dielettrica relativa dell'elettrolita. Poiché, evidentemente, $Q_{an}=Q_{cat}$, dalla (44) otteniamo che $E_{t,an} \cdot S_{an} = E_{t,cat} \cdot S_{cat}$. Schematizzando il sistema come due superfici affacciate, trascurando, cioè, le linee di campo che vanno dall'anodo alle pareti laterali del catodo ($\delta \cdot L/2$), avremo che $E_{t,an} \cong -V(z)/d$, con d =distanza tra anodo e catodo ($d=0.5\text{cm}$); sostituendo questa espressione nella (44) otteniamo:

$$E_{t,cat} = -\frac{S_{an}}{S_{cat}} \cdot \frac{V(z)}{d} = j_t(z) \cdot \rho_{el} \quad (45)$$

dove $j_t(z)$ è la corrente di elettrolisi e ρ_{el} è la resistività dell'elettrolita ($\rho_{el} \cong 100\Omega \cdot \text{cm}$, per $\text{LiOH } 10^{-3}\text{M}$).

Se consideriamo, ora, un volumetto del catodo di altezza dz e superficie $\delta \cdot \sigma$ (fig.4.4), per la legge di conservazione della carica avremo che la somma della correnti entranti nel volume ($j_t(z)$) sarà uguale alla somma delle correnti uscenti dal volumetto ($j_l(z)$), cioè:

$$\sigma \cdot j_t(z) \cdot dz = \sigma \cdot \delta \cdot \frac{dj_l(z)}{dz} \cdot dz \quad (46)$$

unendo la (43), la (45) e la (46) otteniamo, infine, l'espressione del potenziale $V(z)$ lungo il catodo:

$$V(z) = \frac{S_{cat}}{S_{an}} \cdot \frac{\rho_{el}}{\rho_{Pd}} \cdot d \cdot \delta \cdot \frac{d^2V(z)}{dz^2} \quad (47)$$

che può essere riassunta nell'equazione differenziale:

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} - \mu^2 V(z) = 0 \quad (48)$$

con $\mu^2 = (S_{an}/S_{cat}) \cdot (\rho_{Pd}/\rho_{el}) \cdot [1/(\delta \cdot d)]$.

La soluzione della (48) sarà del tipo: $V(z)=A \cdot e^{\mu \cdot z} + B \cdot e^{-\mu \cdot z}$, dove A e B sono dei parametri da ricavare tramite le opportune condizioni al contorno: $V(0)=-V_{el}$, per definizione, e $V'(L/2) = 0$, poiché la soluzione deve essere raccordabile in $L/2$ con la soluzione simmetrica per $L/2 < z < L$. Risolvendo il sistema che si ottiene, si ricava la soluzione del problema per $0 < z < L/2$:

$$V(z) = -V_{el} \cdot \frac{\text{Ch}[\mu \cdot (L/2 - z)]}{\text{Ch}(\mu \cdot L/2)} \quad (49)$$

Il potenziale assumerà il valore $V=-V_{el}$ per $z=0$ e $V=-V_{el}/\text{Ch}(\mu \cdot L/2)$ per $z=L/2$ e avrà l'andamento illustrato in figura 4.5.

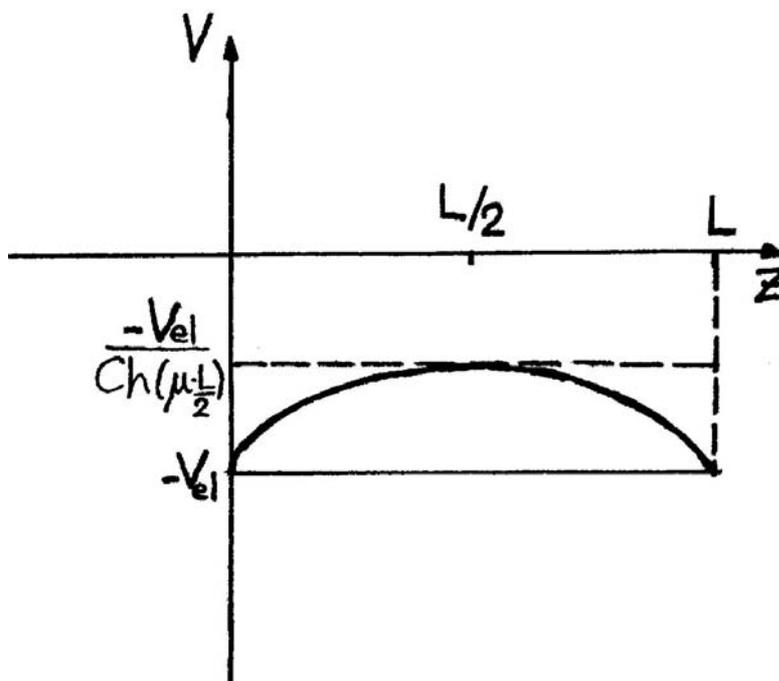


Figura 4.5 - Andamento previsto per il potenziale lungo il catodo.

Quando, però, abbiamo anche un potenziale applicato ai capi del catodo (V_{cat}), l'espressione di $V(z)$ lungo la serpentina, sarà data dalla sovrapposizione della (49) e dell'espressione della caduta di potenziale $V_{cat}(z)$, in modo che le nuove condizioni al contorno siano $V(0)=0$, $V(L)=-V_{cat}$ e $V'(z \rightarrow L/2^-) = V'(z \rightarrow L/2^+)$. Nel grafico 4.6 è

riportato l'andamento sperimentale di $V(z)$ lungo il catodo, nella situazione in cui le due estremità della serpentina sono a massa e l'anodo è ad un potenziale $+V_{el}$. La soluzione del problema, in questo caso, sarà la stessa traslata del valore $+V_{el}$. Il grafico è relativo all'esperimento analizzato nel grafico 4.1, e si riferisce a due valori di V_{el} (5 e 11V) e al caso in cui è stato applicato anche $V_{cat}=-3V$.

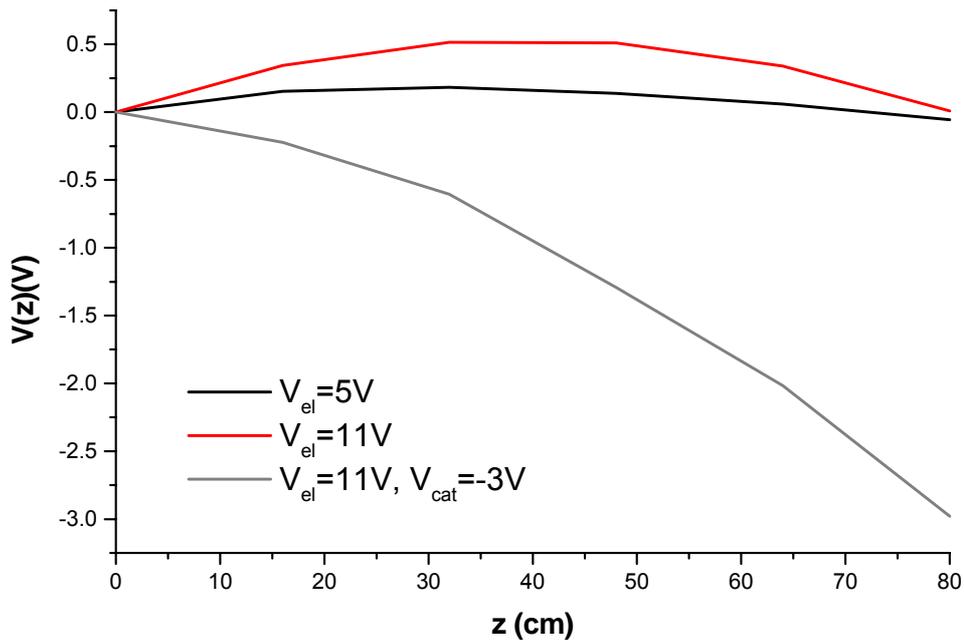


Grafico 4.6 - Andamento sperimentale del potenziale lungo il catodo di palladio per l'esperimento analizzato nel grafico 4.1.

L'andamento reale del potenziale $V(z)$, corrisponde, qualitativamente, a quello dedotto dal modello presentato (fig.4.4). Tenendo conto che $S_{an} \cong 5\text{cm}^2$, $S_{cat} \cong 0.4\text{cm}^2$, $\rho_{Pd} \cong 9.8 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_{el} \cong 100 \Omega \cdot \text{cm}$, $d \cong 0.5\text{cm}$ e $\delta \cong 2.5 \cdot 10^{-4}\text{cm}$ e sostituendo questi valori nell'espressione di μ^2 precedentemente ottenuta, otteniamo $\mu = 0.099\text{cm}^{-1}$. Il valore massimo della curva di fig. 4.5 sarà, dunque, nel caso in cui $V_{el}=11V$ e $V_{cat}=0V$, $V = 11V / [\cdot \text{Ch}(0.099 \cdot 40)] = 0.42V$, valore molto simile al massimo raggiunto dalla curva sperimentale (graf. 4.6), pari circa a 0.5V. Questo risultato conferma la ragionevolezza delle approssimazioni fatte, compresa quella di trascurare il campo elettrico tra le anse della serpentina, il cui valore sarà circa $E = V/d = 0.6V/\text{cm}$, dove $d = 500 \cdot 10^{-4}\text{cm}$ e

$V \cong 0.5V/18 = 0.03V$ (18 è il numero delle anse relativo a metà serpentina), mentre il valore del campo elettrico tra anodo e catodo è $E = 11V/0.5cm = 22V/cm$.

Il caricamento relativo all'esperimento riportato in fig. 4.1 è stato ottenuto senza applicare V_{cat} e con $V_{el} = 11V$. Dall'andamento del potenziale lungo il catodo si può, dunque, stabilire che, tra diversi punti della serpentina, non vi sarà mai una differenza di potenziale maggiore di 0.5V, escludendo, così, fenomeni di autoelettrolisi lungo la serpentina di palladio, che potrebbero rendere disuniforme il caricamento lungo il catodo e giustificare discrepanze tra la curva R/R_0 ottenuta e quella nota in letteratura (fig. 2.4).

4.3 Diffusione di D(H) all'interno del reticolo metallico

Abbiamo visto come le anomalie delle curve R/R_0 ottenute non siano riconducibili ad una disuniformità di caricamento dovuta a fenomeni di autoelettrolisi, ma la disuniformità potrebbe essere data dal fatto che, in realtà, il caricamento avviene su un solo lato della serpentina, mentre la misura di resistenza è una misura "integrale". Va, dunque, valutata la velocità di diffusione degli atomi di deuterio all'interno del palladio.

A temperatura maggiore di 0°C, gli atomi di deuterio o idrogeno disciolti nel reticolo metallico si muoveranno continuamente, spinti dalle forze fluttuanti esercitate dagli atomi circostanti e la probabilità di trovare un atomo in un certo punto e ad un certo istante, potrà essere determinata solo statisticamente. Consideriamo ora un sistema monodimensionale (ci interessa la diffusione solo nella direzione perpendicolare alle due superfici del catodo) e la probabilità $P(x,t) \cdot dx$ di trovare un atomo nel tratto $x+dx$, al tempo t (considereremo la coordinata x come continua), che sarà normalizzata sull'intero spazio, poiché la probabilità di trovare un atomo in un qualsiasi punto del reticolo deve essere uguale a uno, cioè:

$$\int P(x,t) \cdot dx = 1 \quad (50)$$

Poiché le forze a cui è soggetto l'atomo sono casuali, la probabilità di trovare D o H nel punto x , al tempo t sarà uguale al prodotto della probabilità di trovarlo nel punto s , al tempo τ , e della probabilità che nel tempo τ si sposti nel punto x , integrato su tutti i possibili valori di s , cioè:

$$P(x, t) = \int P(x - s, t - \tau) \cdot P(s, \tau) \cdot ds \quad (51)$$

Considerando il limite in cui s e t tendono a zero, otteniamo:

$$P(x, t) = \int P(x, t) \cdot \left(1 - \frac{\partial P}{\partial x} \cdot s + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \cdot s^2 - \frac{\partial P}{\partial t} \cdot \tau\right) \cdot P(s, \tau) \cdot ds \quad (52)$$

tenendo conto della (50) e che $\int s \cdot P(s, t) \cdot ds = 0$, poiché $P(s, t)$ sarà una funzione pari rispetto a s , mentre s è una funzione dispari, si ottiene:

$$\tau \cdot \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int s^2 \cdot \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \cdot P(s, \tau) \cdot ds \quad (53)$$

che può essere riassunta nell'equazione, alle derivate parziali, della diffusione:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \quad (54)$$

dove $D = \frac{1}{2\tau} \cdot \int s^2 \cdot P(s, t) \cdot ds$ è il coefficiente di diffusione.

La soluzione della (54) è:

$$P(x, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \cdot e^{\frac{-x^2}{4Dt}} \quad (55)$$

che rappresenta la probabilità che un atomo, inizialmente a $x=0$ e $t=0$, si trovi in x al tempo t . Se siamo interessati al tempo che ci impiegherà una particella per spostarsi di $\delta=2.5\mu\text{m}$, dovremo inserire questo valore nella (55), ottenendo così una funzione del tempo che assumerà il valore 0 per $t=0$ (la particella a $t=0$ si trova in $x=0$) e per $t \rightarrow \infty$ (la particella si troverà a $x=+\infty$) e avrà un massimo ad un valore di t intermedio, che si può calcolare ponendo $dP(t)/dt=0$. Il risultato è:

$$-\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(4\pi D)^{1/2} \cdot t^{3/2}} \cdot e^{\frac{-\delta^2}{4Dt}} + \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \cdot \frac{\delta^2}{4D} \cdot \frac{1}{t^2} \cdot e^{\frac{-\delta^2}{4Dt}} = 0 \quad (56)$$

da cui si ottiene $t=(\delta^2/2D)^{1/2}$, che rappresenta l'istante in cui sarà massima la probabilità che l'atomo di H(D) si trovi in $x=\delta$. In fig. 4.7 sono riportati i valori sperimentali del coefficiente di diffusione D , in funzione della temperatura. Tenendo conto che per

$T=30^{\circ}\text{C}$, si ha $D=5.9\cdot 10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ e che $\delta=2.5\mu\text{m}$, si ottiene $t=0.23\text{sec}$, valore trascurabile rispetto ai tempi propri dell'esperimento ($t\geq 10^3\text{sec}$).

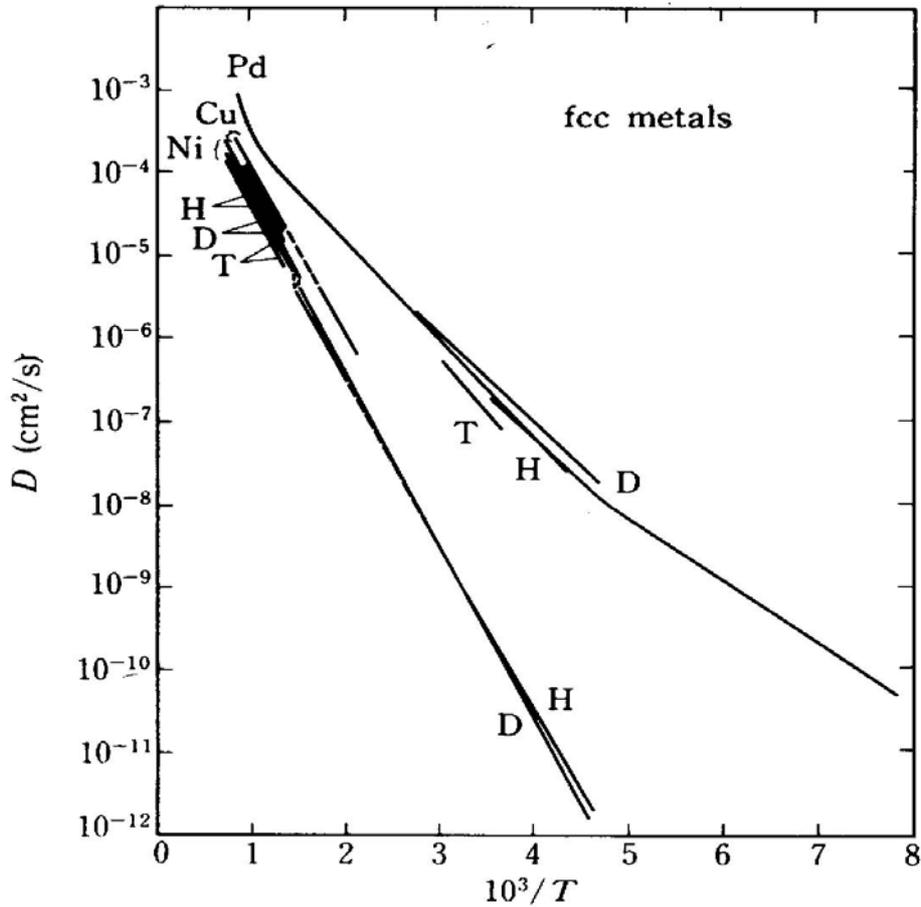


Figura 4.7 - Coefficiente di diffusione degli isotopi dell'idrogeno in alcuni metalli fcc [2].

Si deve, inoltre, tener conto che, in presenza di un gradiente di densità, si crea una corrente di particelle j determinata dall'equazione:

$$j = -D^* \cdot \text{grad}\rho \quad (57)$$

dove ρ è la densità delle particelle e D^* è il coefficiente di diffusione chimico, il cui valore è proporzionale alla derivata del potenziale chimico del sistema, rispetto alla densità delle particelle ($D^* \propto \partial\mu/\partial\rho$). Nel nostro caso avremo una densità maggiore sulla superficie esposta all'elettrolita, che genererà un'ulteriore corrente diretta verso l'altra

faccia del catodo e proporzionale al valore del gradiente stesso. Si può, dunque, concludere che $t=0.23\text{sec}$ rappresenta il tempo massimo che può impiegare un atomo di idrogeno o di palladio per raggiungere la superficie del catodo opposta a quella da cui è entrato nel reticolo. Poiché i tempi di durata dell'esperimento sono dell'ordine delle migliaia di secondi, possiamo considerare il palladio come uniformemente caricato in ogni sezione perpendicolare all'asse z (vedi fig. 4.4). Queste considerazioni permettono di escludere che il fatto che il caricamento avvenga solo su una delle due facce, possa spiegare il comportamento anomalo delle curve R/R_0 misurate.

4.4 Parallelo tra resistenza del catodo e dell'elettrolita

Il fenomeno osservato relativo all'abbassamento del massimo della curva R/R_0 , potrebbe essere imputato ad un parallelo tra la resistenza del catodo e quella dell'elettrolita. Nel grafico 4.8 è riportato un particolare del grafico 4.1, che illustra l'andamento del rapporto R/R_0 nel periodo di tempo precedente l'inizio dell'elettrolisi e nel periodo appena successivo. Si nota come nell'intervallo anteriore a $t=3780\text{sec}$, il rapporto R/R_0 sia pari a 1, anche se nel sistema è stata inserita la soluzione $\text{LiOD } 10^{-3}\text{M}$, fatto che sembrerebbe escludere un parallelo significativo tra serpentina e soluzione. È stato, però, notato, durante alcune calibrazioni in cui è stato usato un catodo d'oro, come il valore della resistenza della serpentina si abbassasse in corrispondenza dell'inizio dell'elettrolisi nel sistema. Questo comportamento può essere spiegato osservando il grafico di fig. 4.9 tratto da [20]: si osserva come la resistenza di una cella elettrolitica sia prossima a $+\infty$ quando il potenziale applicato è al di sotto di un certo valore di soglia, mentre assuma un valore finito quando il potenziale è sufficiente e scorre una certa quantità di corrente di elettrolisi. Poiché la nostra misura viene effettuata in maniera veloce (par. 2.1), cioè, tramite alcuni relays, viene interrotta l'alimentazione della cella per circa 50msec ed effettuata la misura di resistenza, è plausibile che si abbia un effetto di parallelo solo quando ci troviamo nella situazione in cui la resistenza dell'elettrolita assume un valore finito.

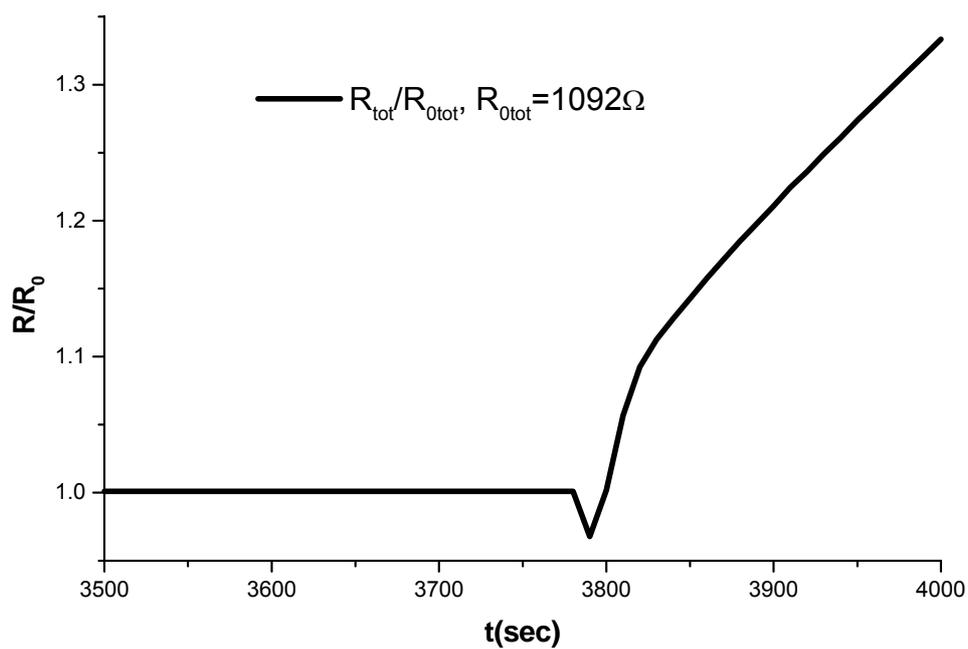


Grafico 4.8 - Particolare del grafico 4.1; la curva è relativa alla resistenza totale del catodo.

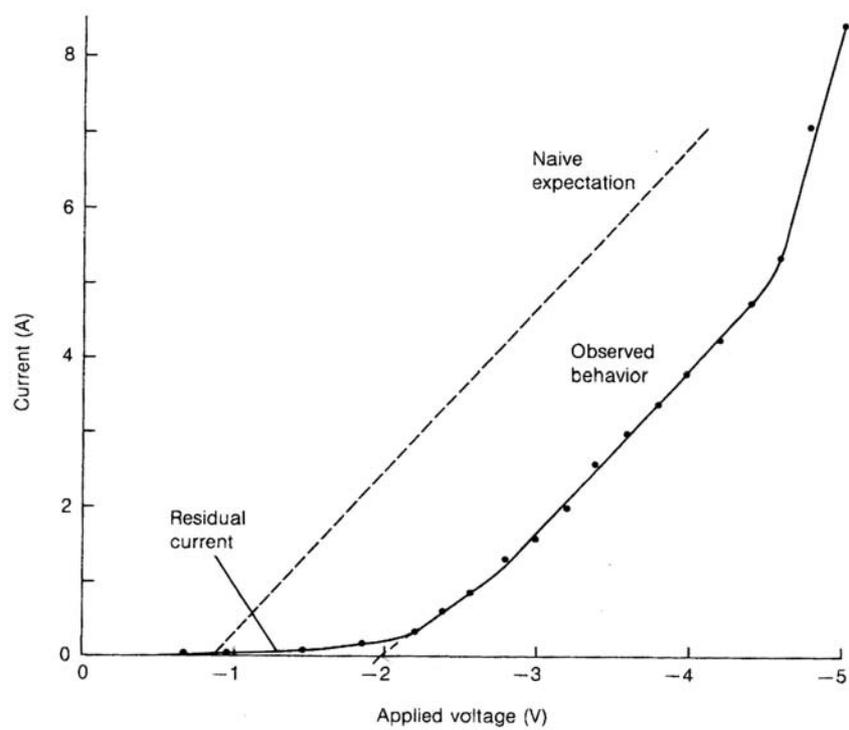


Figura 4.9 - Relazione tra corrente e tensione per una cella elettrolitica [20].

Alla luce di questo è possibile studiare l'andamento del grafico 4.8: a $t=3780\text{sec}$ inizia l'elettrolisi e, in effetti, si ha un abbassamento istantaneo del valore della resistenza che passa da 1092Ω ad un minimo di 1057Ω per $t=3790\text{sec}$; a questo punto il valore della resistenza inizia ad aumentare, a causa dell'aumento del caricamento del campione, raggiungendo un valore di 1094Ω per $t=3800\text{sec}$. Se, dunque, ipotizziamo che l'inizio del caricamento avvenga in corrispondenza dell'inizio dell'elettrolisi, cioè per $t=3780\text{sec}$, e consideriamo l'abbassamento iniziale del valore di R dovuto al contributo dei due fenomeni, possiamo stimare l'abbassamento dovuto al parallelo pari a 72Ω . La resistenza dell'elettrolita sarà data da $(1/1020-1/1093)^{-1}\Omega=15.3\text{k}\Omega$, valore ottenuto con una corrente di elettrolisi di 1.7mA . Lo stesso tipo di procedimento è stato utilizzato per un esperimento analogo a quello descritto, ma effettuato una settimana dopo. Il risultato è $R_{el}=16.7\text{k}\Omega$ relativamente ad una corrente di elettrolisi di 0.3mA .

A questo punto, considerando in media $R_{el}=16\text{k}\Omega$, possiamo stimare il contributo all'abbassamento del massimo di R/R_0 , dovuto al fenomeno del parallelo tra la resistenza della serpentina e quella dell'elettrolita. Nel primo dei due esperimenti citati, partiamo da $R_0=1092\Omega$ e ci aspetteremmo un massimo di R (vedi fig. 2.4) pari a $1092\Omega \cdot 1.98=2162\Omega$; tenendo conto del parallelo di $16\text{k}\Omega$ (il massimo viene raggiunto senza che sia cambiato il valore della corrente di elettrolisi, come si può vedere dal grafico 4.1), ci aspetteremmo di misurare $R_{max}=(1/2162+1/15300)^{-1}\Omega=1894\Omega$, che corrisponde a $R/R_0=1.73$, da confrontare con $R/R_{0max}=1.62$ da noi misurato. Nel secondo esperimento, procedendo allo stesso modo, si ottiene un valore massimo di R/R_0 pari a 1.8 , contro il valore 1.67 misurato.

Possiamo, quindi, concludere che il fenomeno dell'abbassamento del massimo della curva R/R_0 possa essere imputato in parte al parallelo dovuto alla resistenza dell'elettrolita ($\cong 16\text{k}\Omega$, in questo caso), ma in parte resti ancora non spiegato. In particolare il valore da noi misurato è inferiore a quello previsto di un fattore $Q=0.94$ nel primo caso e $Q=0.93$ nel secondo caso.

4.5 Misure di resistenza a bassa temperatura

Oltre alle misure di resistenza descritte, effettuate all'interno della cella elettrolitica, è stato costruito un altro apparato sperimentale che fosse in grado di raggiungere basse temperature ($T \cong 20\text{K}$), per poter caricare la serpentina di palladio in un'atmosfera di D_2 ad alta pressione. Si vede, infatti, dalle figg. 4.10-4.11, che rappresentano le curve isoterme per il sistema $\text{D(H)}/\text{Pd}$ per temperature che vanno da 298°C a -78°C , che, a parità di pressione del gas di deuterio (o idrogeno), il caricamento ($x=\text{D}/\text{Pd}$) di equilibrio aumenta al diminuire della temperatura del sistema. E' così possibile studiare il sistema a temperature per le quali non si hanno ancora dati a disposizione ($T < 195\text{K}$) e cercare di raggiungere carichi molto elevati ($x \cong 1$) applicando pressioni moderate (qualche atmosfera). Sarà possibile, inoltre, effettuare misure di resistenza molto pulite, in quanto non si avranno problemi di parallelo tra la resistenza del catodo e quella dell'elettrolita.

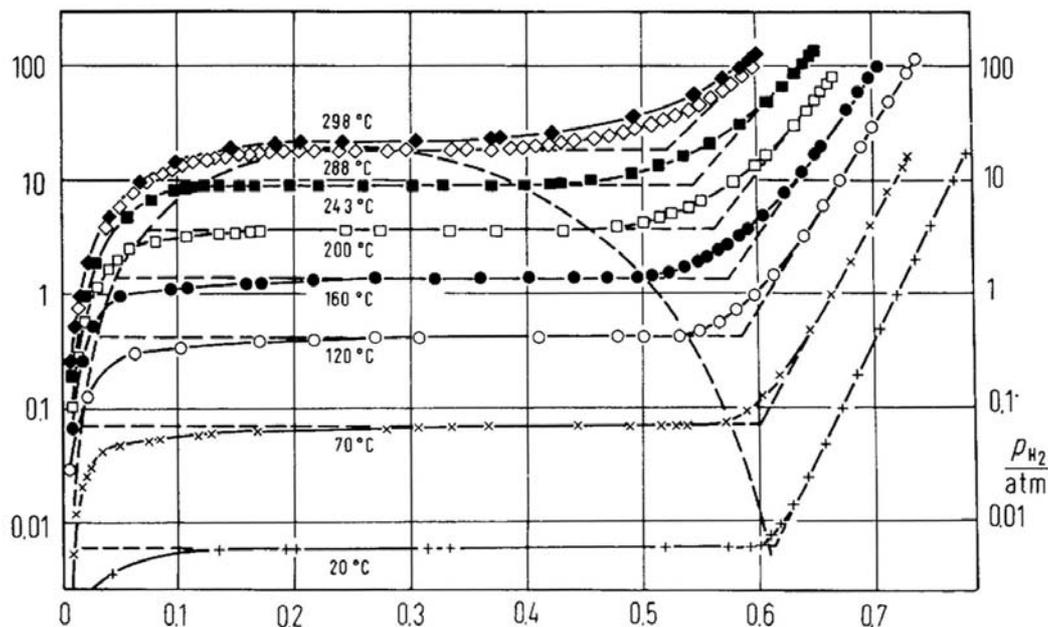


Figura 4.10 - Diagrammi p - x ($x=\text{H}/\text{Pd}$) a diverse temperature [19].

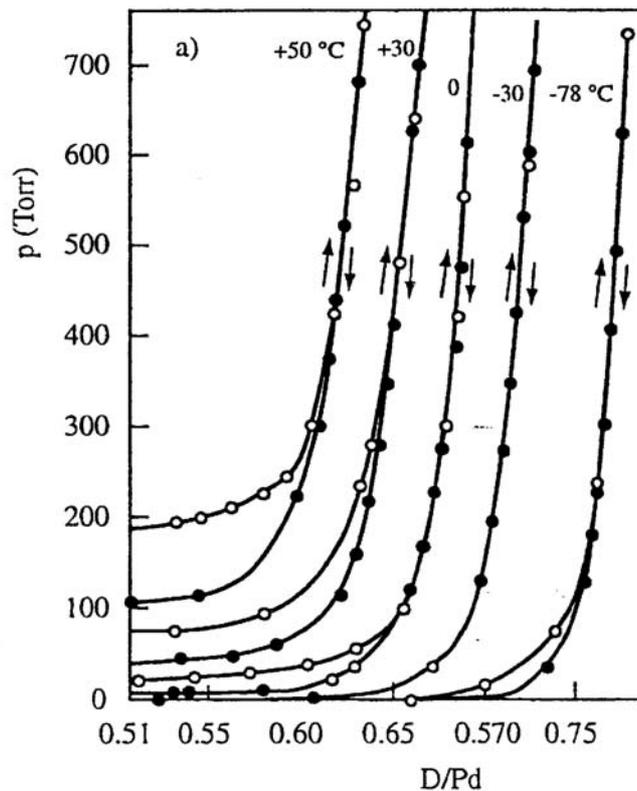


Figura 4.11 - Diagrammi p-x ($x=D/Pd$) a temperature minori della temperatura ambiente [21].

4.6 Apparato sperimentale per misure a bassa temperatura

In figura 4.12 è riportato uno schema dell'apparato sperimentale. L'elemento che permette di raggiungere basse temperature è un criogeneratore tipo Cryodyne della CTI (Cryogenics Technology, Inc.), modello 1020, basato su un ciclo Gifford-McMahon [22]. Si tratta di un refrigeratore a circuito chiuso, che utilizza gas elio come fluido ed è strutturato in due stadi che, a regime, si portano a due diverse temperature: il primo stadio può raggiungere $T \cong 40K$, mentre il secondo $T \cong 10K$, quando non è connesso alcun carico termico. Le temperature che si possono raggiungere diventano, invece, 14.5K, 19K, 26K, rispettivamente per carichi termici di 4W, 10W, 15W sul secondo stadio e di 10W sul primo stadio. Le temperature sono garantite stabili entro

$\pm 2K$, per tempi molto lunghi (settimane) e il tempo necessario a raggiungere l'equilibrio termico viene stimato in circa 40min. senza carico termico. Considerando, però, il carico che applicheremo, i tempi di termalizzazione dell'apparato saranno molto più elevati (qualche ora), ma, grazie al sistema che verrà descritto, si raggiungeranno temperature stabili entro $\pm 0.02^{\circ}C$, per la durata dell'intero esperimento.

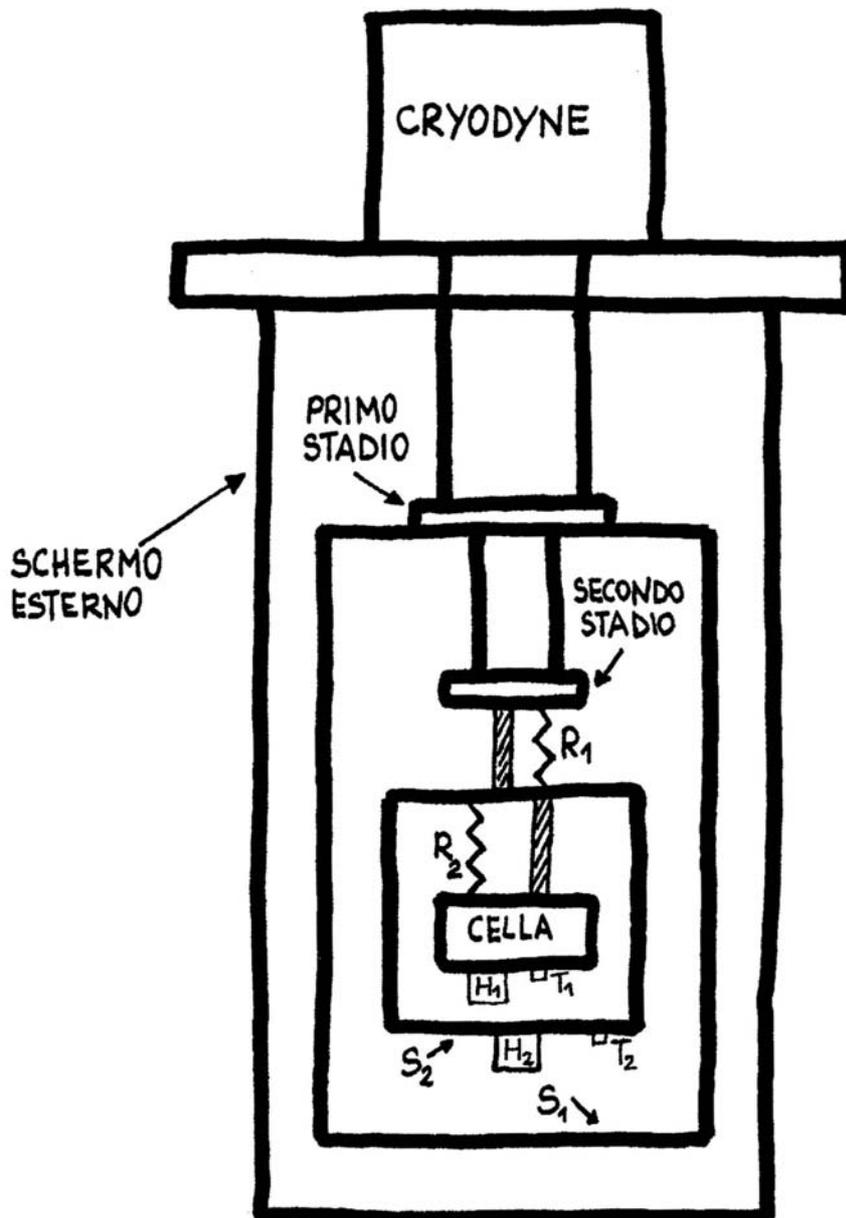


Figura 4.12 - Schema dell'apparato sperimentale per il caricamento gassoso a basse temperature.

Il cryodyne è collegato ad uno schermo esterno a temperatura ambiente ($T \cong 300\text{K}$) all'interno del quale verrà fatto il vuoto ($p < 10^{-3}\text{mbar}$). Al primo stadio del criostato è collegato uno schermo (S_1) ad alta conduttività termica, che potrà raggiungere, quindi, temperature di circa 40K , schermando il resto dell'apparato, che si trova al suo interno a temperature minori, dalle radiazioni provenienti dalle pareti dello schermo esterno, che si trova a temperatura ambiente. Al secondo stadio è collegato un secondo schermo (S_2), che contiene la cella, che può essere riempita con D_2 . Il collegamento è costituito da un materiale a bassa conduttività termica e da una resistenza di rame opportunamente dimensionata. Lo stesso tipo di collegamento si ha tra S_2 e la cella che si trova al suo interno e che contiene il campione di palladio. Sia la cella, sia S_2 sono dotati di un riscaldatore e di un termometro, che permettono di termoregolare indipendentemente i due elementi. I termometri e i riscaldatori sono integrati in un unico strumento della Lake Shore Cryotronics, Inc., USA, tipo Temperature Controller, modello DRC. I termometri sono costituiti da diodi, di cui viene misurata la resistenza e garantiscono una precisione sul valore assoluto della temperature di circa 1°C , mentre, quando consideriamo variazioni di temperatura (ΔT), possiamo stimare l'errore sulla singola misura pari a circa 0.01°C . Questo tipo di dispositivi ha il vantaggio di offrire un ampio intervallo di utilizzo, potendo misurare temperature da 300K a 10K .

Possiamo, ora, calcolare il carico termico sul secondo stadio, nel nostro apparato sperimentale, relativamente al caso "peggiore", in cui, cioè, la cella viene tenuta a temperatura ambiente. Esso sarà dato dalla somma di due termini: W_{cond} , relativo alla dispersione di calore dovuta al contatto termico (R_1) tra il secondo stadio e S_2 , e W_{irr} , relativo alla dispersione di calore sottoforma di radiazione dovuta al fatto che S_2 si trova circondata da un ulteriore schermo (S_1), che si trova ad una temperatura minore. Avremo, dunque [23]:

$$W = W_{\text{cond}} + W_{\text{irr}} = \Lambda \cdot \Delta T \cdot (\pi r^2) / L + \sigma \cdot A \cdot (T_2^4 - T_{PS}^4) \cdot \varepsilon / 2 \quad (58)$$

dove Λ è la conducibilità termica del materiale di cui è costituita R_1 (rame) ed è pari a circa $200\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, ΔT è la differenza di temperatura tra S_2 e il secondo stadio, r è il raggio di R_1 ($r \cong 1\text{mm}$), L è la lunghezza di R_1 ($L \cong 10\text{cm}$), σ è la costante di Stefan ($\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$), A è la superficie di S_2 ($A \cong 6 \cdot 10^{-2}\text{m}^2$), T_{PS} è la temperatura del primo stadio, T_2 è la temperatura di S_2 e ε è l'emissività media di S_1 e S_2 che può essere stimata pari a circa 0.1 . Considerando, dunque, il caso limite in cui S_2 è a temperatura

ambiente, mentre $T_{PS}=40K$ e la temperatura del secondo stadio è pari a $10K$, otteniamo $W=(1.82+1.38)W=3.2W$, che costituisce, come visto in precedenza, un carico termico accettabile per il cryodyne e fa presupporre di poter raggiungere temperature pari a $15-20K$.

L'apparato viene usato in questo modo: in partenza la temperatura del primo stadio è pari a circa $40K$, quella del secondo a circa $15K$, la temperatura di S_2 (T_2) viene mantenuta, grazie al termoregolatore, a $280K$ (con la dissipazione di circa $3W$) e quella della cella (T_1) a $300K$, cioè un valore maggiore di circa $20K$, con un'ulteriore dissipazione di $0.5W$. Quando è raggiunto l'equilibrio termico si può procedere abbassando T_2 e T_1 , in modo da mantenere il valore della temperatura della cella sempre maggiore di $5-20K$ rispetto a quella di S_2 , fino a raggiungere, dopo alcune ore, un nuovo equilibrio termico. In questo modo si può portare la cella fino a temperature di circa $20K$ stabili entro $\pm 0.02K$, grazie all'apparato di termoregolazione. Questo sistema presenta caratteristiche di grande duttilità e può essere usato per misure di caricamento e di calorimetria.

Le misure di caricamento possono venire effettuate in due modi diversi: attraverso la misura della resistenza del campione di palladio e attraverso la misura della pressione del gas D_2 all'interno della cella. Il primo metodo, indiretto, è del tutto simile a quello usato per le celle elettrolitiche e descritto nel paragrafo 2.2: per effettuare la misura viene applicato un potenziale costante (tipicamente $1V$) ai capi dei cinque tratti della serpentina ($R_{tot}\cong 1000\Omega$), identica a quelle usate per l'esperimento in elettrolisi (fig.2.2) e viene misurata la corrente che scorre. In questo modo si ottengono delle misure assolute precise entro circa 5Ω e stabili entro 0.05Ω , per valori di circa 1000Ω !!

Il secondo metodo di misura del caricamento si basa sulla misura di pressione del gas D_2 ed è un metodo diretto. Il gas viene inserito all'interno della cella a diverse pressioni ($p=1-1000mbar$), per poter caricare il campione di palladio. Immaginiamo di inserire il gas ad una certa pressione e con il sistema ad una certa temperatura e, una volta raggiunto l'equilibrio, abbassare la temperatura del sistema. Come si può dedurre dalle figg. 4.10, 4.11 il caricamento del campione di palladio aumenterà e noi potremo misurare un abbassamento della pressione del gas all'interno della cella, in parte dovuto al raffreddamento del sistema e in parte dovuto all'assorbimento di una quantità maggiore di gas all'interno del campione. Sottraendo il contributo dato dalla legge dei

gas perfetti $\Delta P=nR\Delta T/V$, si può così risalire al caricamento del campione. Questa è, però, una misura molto delicata, poiché occorre conoscere con grandissima precisione il volume V e la pressione P ed è ancora in corso di perfezionamento.

Il sistema può essere, infine, utilizzato per misure di calorimetria molto precise: abbiamo spiegato come la temperatura della cella sia tenuta sempre ad un valore maggiore di 5-20K della temperatura di S_2 , dissipando una potenza pari a circa 500mW; se immaginiamo, ora, che sia dissipata una potenza incognita nel sistema (W_x), la potenza necessaria per mantenere la stessa differenza di temperatura tra la cella e S_2 diminuirà ed assumerà un valore pari a $(500-W_x)$ mW. Per valutare le potenzialità di questo sistema sono state effettuate alcune prove che confermano come sia possibile effettuare misure calorimetriche con precisione pari a pochi mW.

4.7 Risultati delle misure di resistenza a bassa temperatura

Inizialmente è stata effettuata una misura della resistenza del campione di palladio a temperatura ambiente, in situazione di vuoto dinamico ($p<10^{-3}$ mbar) e senza D_2 , quindi si è abbassata la temperatura della cella fino a 20K e si è misurata la variazione del valore della resistenza al variare della temperatura. Conoscendo l'espressione della variazione della resistenza in funzione della temperatura, siamo in grado di calcolare il coefficiente di temperatura per il nostro campione di palladio. Infatti dalla relazione:

$$R(T)=R(T_0)(1+\lambda\Delta T) \quad (59)$$

dove $T_0=0^\circ\text{C}$, $\Delta T=T-T_0$ e λ è il coefficiente di temperatura, si ottiene:

$$\lambda = \frac{R(T)/R(T_0) - 1}{\Delta T} \quad (60)$$

Nei due grafici seguenti (4.13-4.14) sono riportati i risultati della misura di resistenza totale del campione di palladio e di un campione di niobio su cui sono state fatte misure analoghe, in funzione della temperatura, e i valori calcolati del coefficiente di temperatura.

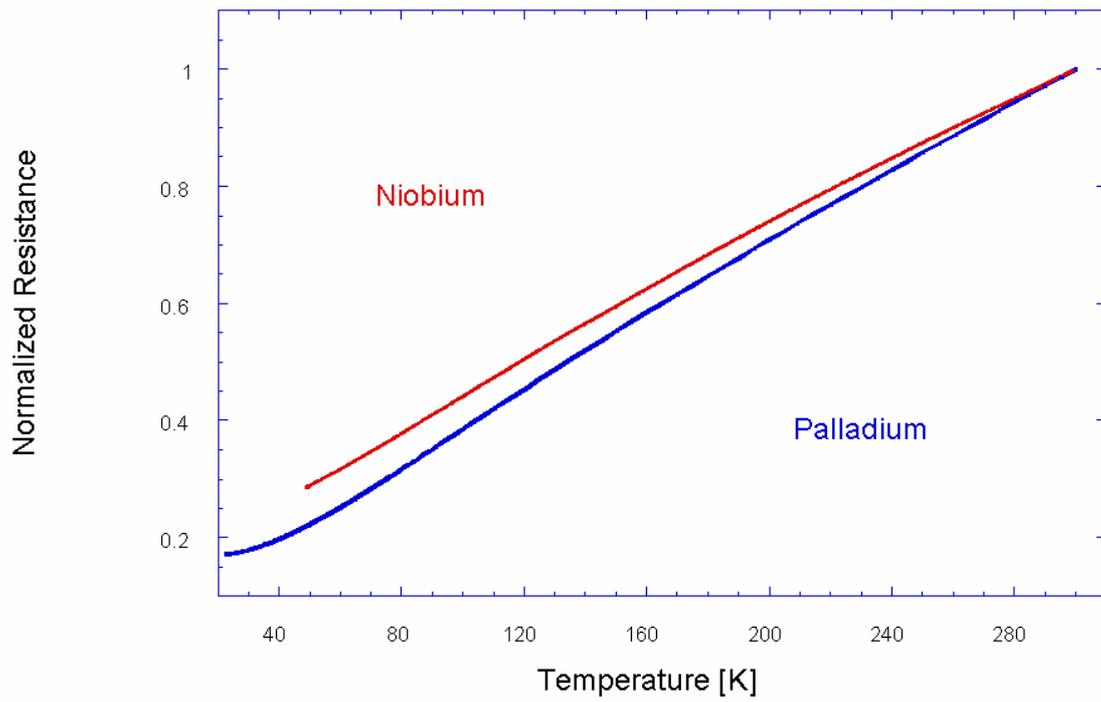


Grafico 4.13 - Valori misurati della resistenza del campione di palladio, in funzione della temperatura.

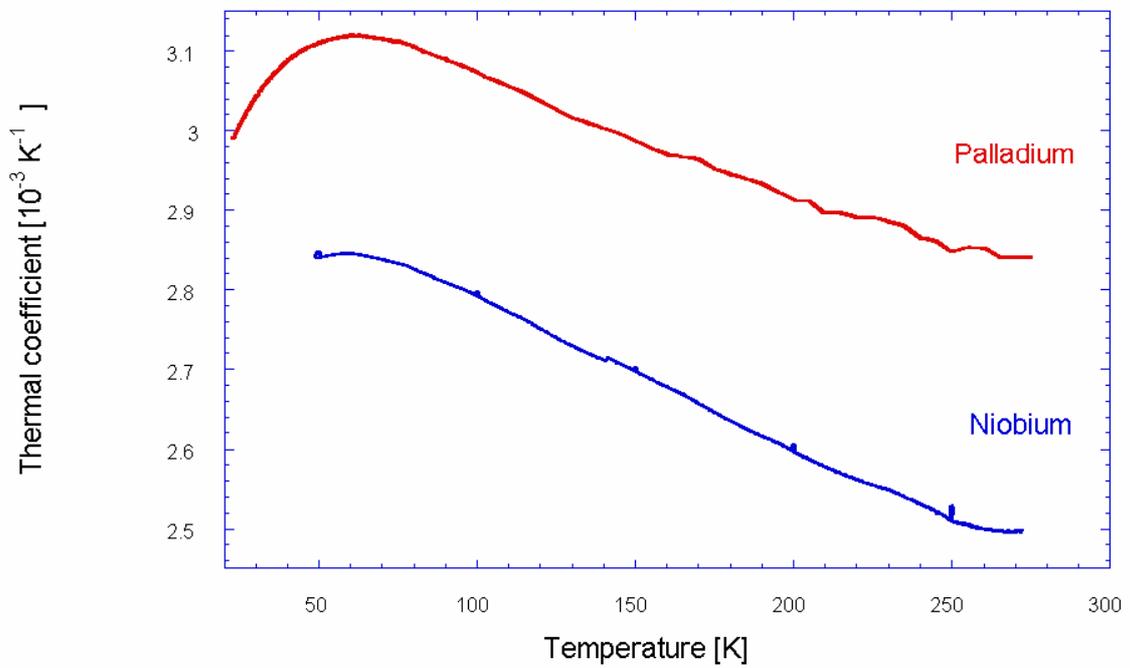


Grafico 4.14 - Coefficiente di temperatura calcolato a partire dai dati riportati nel grafico 4.13.

Il valore ottenuto per il coefficiente di temperatura a $T=273\text{K}$ è $\lambda=0.0029\text{K}^{-1}$, da confrontare con il valore conosciuto in letteratura, cioè $\lambda=0.0035\text{K}^{-1}$. A causa della buona sensibilità delle misure di temperatura e delle misure di resistenza, si può ritenere l'errore compiuto sulla determinazione del valore di λ pari a circa l'1%. Si può, dunque, concludere che il coefficiente di temperatura da noi ottenuto risulta inferiore a quello noto in letteratura, al di fuori dell'errore sperimentale; in particolare il rapporto tra i due valori è $Q=0.0029/0.0035=0.83$.

A questo punto si è riportato il sistema a temperatura ambiente ed è stato immesso nel sistema il gas D_2 per poter monitorare la variazione di resistenza durante il caricamento. Il caricamento è stato effettuato con due tecniche diverse, sempre a temperatura ambiente: dapprima si è proceduto con una serie di cicli passando da pressioni di 10^{-3}mbar a circa 1050mbar , ottenendo un valore di R/R_0 pari a circa 1.6 (graf. 4.15); nel secondo caso (graf. 4.16) è stata aumentata in maniera monotona la pressione del gas D_2 all'interno della cella fino ad arrivare ad un valore di pressione di circa 900mbar e ad un relativo valore di R/R_0 pari a circa 1.68. Possiamo, ora, paragonare i valori ottenuti con quelli che ci saremmo aspettati, conoscendo il caricamento di equilibrio in funzione della pressione del deuterio (figg. 4.10-4.11). Dalla fig. 4.11 si osserva come per $x>0.6$ la relazione tra il caricamento e la pressione (a $T=300\text{K}$) sia circa lineare e possa essere approssimata da una retta di formula: $p=(-8800+14286\cdot x)\text{torr}$. Nel primo caso abbiamo raggiunto una pressione di 1050mbar , che corrispondono a ($1\text{bar}=750\text{torr}$) 788torr ; utilizzando la relazione tra la pressione e il caricamento si ottiene $x\approx 0.67$. Dalla curva riportata nel grafico 2.4 ci si aspetta un valore di R/R_0 pari a 1.90, contro il valore 1.6 misurato. Anche nel secondo caso possiamo spiegare l'andamento qualitativo di R/R_0 osservando le figg. 4.10-4.11: fino a pressioni di circa 10mbar , cioè 0.00987atm ($1\text{bar}=0.987\text{atm}$) non si ha variazione di resistenza in quanto non si hanno ancora pressioni sufficienti per caricare il campione, successivamente, alzando la pressione da 10 a 100mbar si ha un innalzamento di R/R_0 , in quanto il palladio inizia a caricarsi. A questo punto basta una piccola variazione di pressione (da 100 a 200mbar) per aumentare molto il caricamento, quindi il rapporto R/R_0 , in quanto ci troviamo nella zona del diagramma delle fasi in cui ad una piccolissima variazione di p corrisponde un grande aumento del caricamento (fino a $x\approx 0.6$). Infine, innalzando la pressione da 200 a 900mbar , si ottiene un piccolo

innalzamento del caricamento, poiché siamo entrati nella zona lineare del diagramma delle fasi descritta in precedenza. Al termine dell'esperimento abbiamo raggiunto una pressione di 675torr, che corrispondono ad un caricamento $x \approx 0.66$. Dal grafico di fig. 2.4 ci si aspetterebbe un innalzamento del valore di R/R_0 pari a 1.88, contro il valore 1.68 misurato.

Con questo tipo di apparato sperimentale abbiamo, quindi, ottenuto lo stesso risultato, almeno qualitativamente, che con le misure di R/R_0 relative alla serpentina di palladio all'interno della cella elettrolitica (par. 4.1). In particolare abbiamo ottenuto un valore massimo di R/R_0 inferiore a quello che ci saremmo aspettati dai dati disponibili in letteratura di un fattore $Q=0.84$ nel primo caso e $Q=0.89$ nel secondo caso.

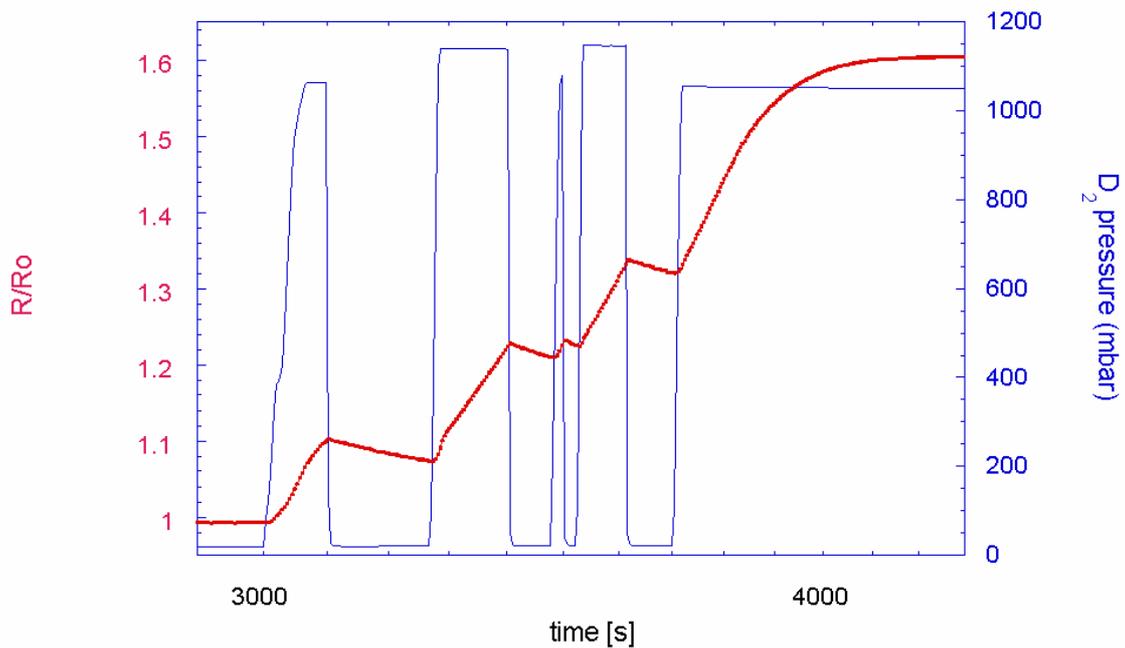


Grafico 4.15 – Andamento di R/R_0 durante il caricamento in deuterio, ottenuto applicando diversi cicli di pressione.

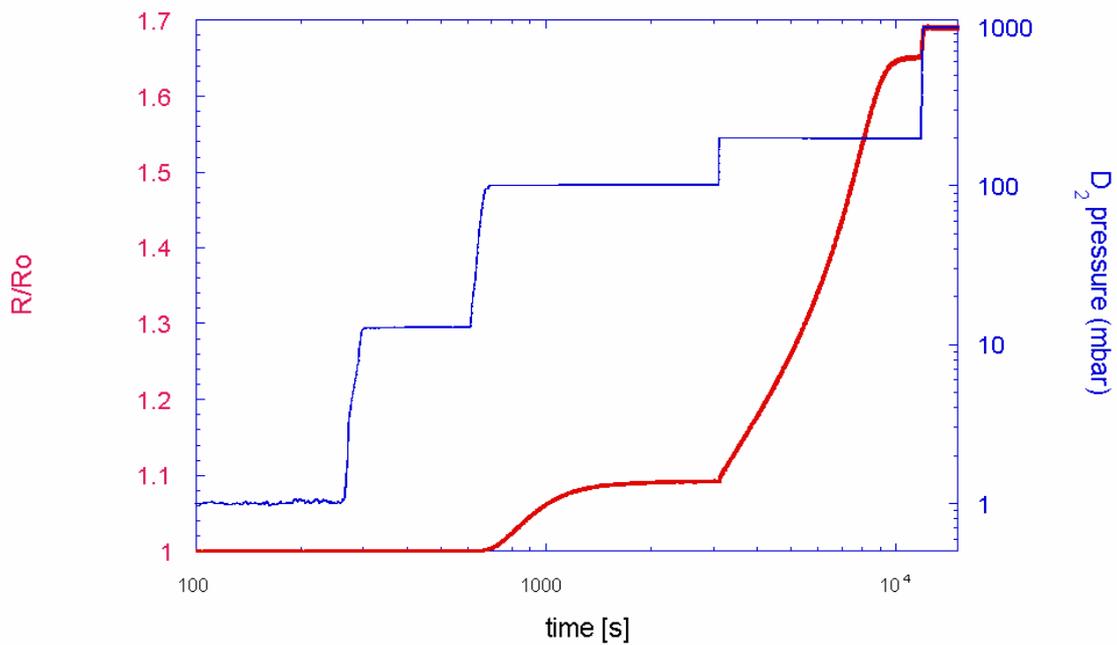


Grafico 4.16 - Andamento di R/R_0 durante il caricamento, ottenuto aumentando in maniera monotona la pressione del gas D_2 .

In conclusione, è stato evidenziato che le curve di resistenza in funzione del caricamento, relative ai nostri campioni, presentano un massimo minore rispetto al valore noto in letteratura per i campioni bulk. Questo effetto sembra possa essere ricondotto alla particolare struttura del nostro catodo e trova una spiegazione, vedremo nel prossimo capitolo, all'interno della teoria della coerenza quanto-elettrodinamica nella materia condensata sviluppata dal Prof. G. Preparata.

Capitolo 5

TEORIA DELLA COERENZA QUANTO-ELETTRODINAMICA, APPLICAZIONE AL SISTEMA Pd/H E SPIEGAZIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI

In questo capitolo verrà brevemente presentata la teoria della coerenza quanto-elettrodinamica all'interno della materia, elaborata dal Prof. G. Preparata negli ultimi anni [13]. Essa prevede che, per sufficienti densità di particelle, il campo quantistico di materia possa accoppiarsi al campo elettro-magnetico e dare luogo ad un nuovo Ground State del sistema in cui le particelle oscillano in maniera coerente con un campo elettro-magnetico non trascurabile, ad una frequenza tipica del sistema. Il palladio, come vedremo, può essere schematizzato come l'insieme di due plasmi, cioè quello costituito dai dieci elettroni che si trovano nelle bande 4d-5s e che hanno come fluido neutralizzante le cariche positive Pd^{+10} e quello costituito dagli ioni Pd^{+10} , che hanno, come fluido neutralizzante gli elettroni nelle bande 4d-5s. La frequenza tipica è data proprio dalla frequenza di plasma ω_p a cui è associata una dimensione spaziale minima ($2\pi/\omega_p$) necessaria perché avvenga un'evoluzione "coerente" del sistema. Verrà calcolata la Frazione Coerente del plasma di elettroni, cioè il numero relativo di particelle che si trovano nello stato coerente, in funzione della temperatura e verrà dimostrato come la particolare struttura reticolare dei campioni utilizzati durante i nostri esperimenti abbia l'effetto di diminuire la Frazione Coerente e, quindi, portare il sistema ad una "temperatura efficace" maggiore di quella a cui si trova. Questo meccanismo spiegherebbe le anomalie nell'andamento di R/R_0 presentate nel capitolo precedente e altri dati sperimentali noti in letteratura. All'interno del capitolo verrà, inoltre, studiato il caricamento in idrogeno e deuterio e calcolata la Frazione Coerente del plasma

formato dagli ioni D^+ all'interno del reticolo. Grazie alla coerenza di questo plasma si può pensare di sfruttare un effetto quantistico noto come effetto Coehn-Aharanov-Preparata, che è alla base dell'attività sperimentale svolta presso l'E.N.E.A. di Frascati.

Nel capitolo verranno sempre utilizzate le unità di misura naturali in cui, cioè, $\hbar = c = k_B = \varepsilon_0 = 1$. In queste unità si ha che $1\text{eV}=5.05\cdot 10^4\text{cm}^{-1}$, $1\text{K}=8.6\cdot 10^{-5}\text{eV}$ e la carica dell'elettrone q_e vale 0.3 ($\alpha = q_e^2 / (4\pi\hbar c)$). La trattazione più particolareggiata di quanto esposto si trova in [13].

5.1 Teoria quantistica dei campi

Consideriamo una particella libera, che abbia spin intero (bosone) e massa m ; la sua Hamiltoniana classica sarà data da:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (61)$$

dove \vec{p} è il momento della particella. L'equazione di Schrödinger associata sarà:

$$\hat{H}_0 \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = \frac{\vec{p}^2}{2m} \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle \quad (62)$$

dove \hat{H}_0 è l'operatore quantistico Hamiltoniana e $\langle x | p \rangle$ è l'autofunzione dell'Hamiltoniana relativa all'autovalore $p^2/2m$, cioè, in questo caso, un'onda piana. Se procediamo alla seconda quantizzazione del sistema formato da N particelle libere, dobbiamo introdurre una nuova funzione d'onda Ψ , definita da:

$$\Psi(\vec{x}, \alpha, t) = \sum_{\vec{p}} a_{\vec{p}}(t) \langle \vec{x}, \alpha | \vec{p} \rangle \quad (63)$$

con \vec{x} che rappresenta l'operatore posizione, t la variabile temporale, α le variabili interne del sistema (spin) e $a_{\vec{p}}(t)$ l'operatore di distruzione di uno stato con autovalore \vec{p} , che soddisfa alle seguenti regole di commutazione, proprie degli operatori di creazione e di distruzione di un oscillatore armonico classico:

$$[a_{\vec{p}}, a_{\vec{p}'}^+] = \delta_{\vec{p}\vec{p}'} \quad (64)$$

La nuova funzione d'onda del campo di materia ψ , sarà, dunque, costituita da una sovrapposizione lineare di autofunzioni dell'equazione di Schrödinger (62), relativi ai diversi possibili autovalori, ognuna pesata con coefficiente $a_{\bar{p}}(t)$. Mentre la funzione d'onda di prima quantizzazione è una funzione a valori complessi, la nuova funzione d'onda del campo di materia ottenuta dalla (63) (seconda quantizzazione) è un operatore che agisce nello spazio di Hilbert dei sistemi, detto spazio di Fock, e che soddisfa alle regole di commutazione:

$$[\Psi(x, \alpha), \Psi^+(y, \beta)] = \delta_{\alpha\beta} \delta^3(x - y) \quad (65)$$

come si ricava facilmente a partire dalla (64). L'operatore Ψ^+ rappresenta, dunque, il momento coniugato all'operatore Ψ . La hamiltoniana di seconda quantizzazione sarà determinata da:

$$H_0 = \int_{\bar{x}, \alpha} \Psi^+(\bar{x}, \alpha) \hat{H}_0 \Psi(\bar{x}, \alpha) d\bar{x} d\alpha = \sum_{\bar{p}} a_{\bar{p}}^+ a_{\bar{p}} E_{\bar{p}} \quad (66)$$

dove E_p è l'autovalore della (62) relativo al valore p del momento. Poiché l'operatore $N_p = a_p^+ a_p$ rappresenta l'operatore numero, cioè indica il numero di particelle che si trovano nello stato p , la (66) permette di concludere che la hamiltoniana del sistema è costituita dalla somma delle energie di ogni singolo stato, moltiplicato per il numero di particelle presenti in quello stato. A questo punto si può ricavare la lagrangiana del sistema applicando la trasformata di Legendre alla (66):

$$L_{mat} = i \int_{\bar{x}, \alpha} \Psi^+(\bar{x}, \alpha, t) \dot{\Psi}(\bar{x}, \alpha, t) d\bar{x} d\alpha - H_0(\Psi^+, \Psi) \quad (67)$$

Se studiamo un sistema fisico reale, dovremo tenere conto di ulteriori contributi alla lagrangiana totale. Essi saranno costituiti da tutte le interazioni tra particelle che possono essere catalogate come a corto-range e dall'interazione delle particelle con il campo elettromagnetico, termine generalmente trascurato, ma, come vedremo, importante ai fini della dinamica del sistema. Le interazioni di corto-range possono essere riassunte da un termine del tipo

$$V_{int} = \frac{1}{2} \int d^3x \int d^3y \Psi^+(\bar{x}, \alpha, t) \Psi(\bar{x}, \alpha, t) V(x - y) \Psi^+(\bar{y}, \beta, t) \Psi(\bar{y}, \beta, t) \quad (68)$$

dove $V(x-y)$ è l'espressione classica di un potenziale il cui valore dipende dalla distanza $x-y$ e non dalla posizione assoluta. Questo termine verrà trascurato nella trattazione

seguito, in quanto vedremo che la dinamica del sistema sarà determinata in primo luogo dall'accoppiamento del campo di materia con quello elettromagnetico. Per tenere conto della presenza di un campo elettromagnetico \vec{A} , si può operare nella hamiltoniana di particella libera la sostituzione minimale: $\vec{p} \rightarrow \vec{p} + e\vec{A}(\vec{x}, t)$. Poiché in generale la hamiltoniana di particella singola avrà una dipendenza quadratica dal momento, la hamiltoniana complessiva sarà data dalla somma di tre termini: $H=H_0+H_1+H_2$, con

$$H_1 = e \int_{\vec{x}, \alpha} \vec{A}(\vec{x}, t) \Psi^+(\vec{x}, \alpha, t) \vec{J}(\alpha) \Psi(\vec{x}, \alpha, t) d\vec{x} d\alpha \quad (69)$$

dove $J(\alpha)$ è l'operatore corrente e dipende dal particolare sistema in esame, e

$$H_2 = e^2 \lambda \int_{\vec{x}, \alpha} \vec{A}^2(\vec{x}, t) \Psi^+(\vec{x}, \alpha, t) \Psi(\vec{x}, \alpha, t) d\vec{x} d\alpha \quad (70)$$

dove λ tiene conto dell'iterazione al secondo ordine del termine H_1 [13-24]. E' dimostrato che il termine H_2 può essere trascurabile nei sistemi che considereremo [24-25].

L'espressione del campo elettromagnetico quantizzato nel volume V e nel gauge di radiazione ($A_0 = 0, \nabla^2 A = 0$) è:

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = \sum_{\vec{k}, r} \frac{1}{\sqrt{2\omega_k V}} [a_{\vec{k}, r}^-(t) \vec{\epsilon}_{\vec{k}, r} e^{-i\omega_k t + i\vec{k}\vec{x}} + a_{\vec{k}, r}^+ \vec{\epsilon}_{\vec{k}, r}^* e^{i\omega_k t - i\vec{k}\vec{x}}] \quad (71)$$

dove $a_{k,r}$ e $a_{k,r}^+$ sono gli operatori di distruzione e creazione di un fotone con momento \vec{k} e $\vec{\epsilon}_{\vec{k}, r}$ è il vettore di polarizzazione che soddisfa alle relazioni: $\vec{\epsilon}_{\vec{k}, r} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k}, s}^* = \delta_{r,s}$ e $\vec{k} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{k}, r} = 0$, che rappresentano l'ortogonalità degli stati di polarizzazione e la trasversalità del vettore momento rispetto alla polarizzazione. La lagrangiana elettromagnetica sarà data da:

$$\begin{aligned} L_{em} &= \frac{1}{2} \int_{\vec{x}} [\vec{E}^2(\vec{x}, t) - \vec{B}^2(\vec{x}, t)] d\vec{x} d\alpha = \\ &= \sum_{\vec{k}, r} \left\{ \frac{1}{2\omega_k} \dot{a}_{\vec{k}, r}^-(t) \dot{a}_{\vec{k}, r}^+(t) + \frac{i}{2} [\dot{a}_{\vec{k}, r}^-(t) a_{\vec{k}, r}^+(t) - a_{\vec{k}, r}^-(t) \dot{a}_{\vec{k}, r}^+(t)] \right\} \end{aligned} \quad (72)$$

dove $\vec{E}(\vec{x}, t)$ e $\vec{B}(\vec{x}, t)$ sono i campi elettrico e magnetico, che soddisfano alle equazioni

di Maxwell per il gauge di radiazione: $\vec{E}(\vec{x}, t) = -\frac{\partial \vec{A}(\vec{x}, t)}{\partial t}$ e $\vec{B}(\vec{x}, t) = \text{rot} \vec{A}(\vec{x}, t)$.

5.2 Integrale sui cammini e dinamica del sistema

In Meccanica Quantistica l'integrale sui cammini (Path Integral) descrive la probabilità di transizione da uno stato $|q_i, t_i\rangle$ ad uno stato $|q_f, t_f\rangle$:

$$\langle q_f, t_f | q_i, t_i \rangle = \int \frac{[dp(t)dq(t)]}{2\pi\hbar} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} L(t)dt} \quad (73)$$

dove $[dp(t)dq(t)]$ indica un integrale funzionale, in cui, cioè, le variabili di integrazione sono funzioni di una variabile reale, in questo caso il tempo t , e $L(t)$ è la lagrangiana del sistema considerato. Nel limite classico in cui $\hbar \rightarrow 0$ le traiettorie che contribuiscono maggiormente al Path Integral, sono quelle che rendono stazionaria l'azione classica, cioè:

$$\delta \int_{t_i}^{t_f} L(t)dt = 0$$

dando così luogo alle equazioni classiche del moto. Nel caso quantistico in cui il valore di \hbar non sia trascurabile rispetto a quello dell'azione del sistema, vanno sommati i contributi di tutti i possibili cammini, ognuno con una fase

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} L(t)dt\right)$$

In teoria quantistica dei campi si può generalizzare la (73) ai campi bosonici e fermionici ottenendo:

$$\langle f, t_f | i, t_i \rangle = \int \frac{[d\Pi(\vec{x}, t)d\Psi(\vec{x}, t)]}{2\pi\hbar} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} L(t)dt} \quad (74)$$

dove f e i sono i generici stati iniziali e finali, Ψ è l'operatore di campo e Π il suo momento coniugato. Nel caso della materia condensata da noi considerato, la (74) sarà data da:

$$\langle f, t_f | i, t_i \rangle = \int \frac{[d\Psi^+(\vec{x}, \alpha, t)][d\Psi(\vec{x}, \alpha, t)][da_{\vec{k}r}^-(t)][da_{\vec{k}r}^+(t)]}{2\pi\hbar} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} L_{tot}(t)dt} \quad (75)$$

dove L_{tot} sarà la lagrangiana che tiene conto dei contributi di tutti i campi quantistici presenti, compreso quello elettromagnetico. La sua espressione completa è:

$$L_{tot} = [i \int_{\bar{x}\alpha} \Psi^+(\bar{x}, \alpha, t) \dot{\Psi}(\bar{x}, \alpha, t) d\bar{x}d\alpha - H_0(\Psi^+, \Psi) - H_1(\vec{A}, \Psi^+, \Psi) - H_2(\vec{A}, \Psi^+, \Psi)] + L_{em} \quad (76)$$

dove H_0 , H_1 e H_2 sono le hamiltoniane che descrivono il campo di materia e la sua interazione con il campo elettro-magnetico (66,69,70), mentre L_{em} è la lagrangiana del campo elettromagnetico (72).

Poiché nel caso della materia condensata si ha un numero N di particelle costante, possiamo raccogliere questo termine, effettuando, così, un riscaldamento dei campi:

$$\Psi(\bar{x}, \alpha, t) = \sqrt{N} \Psi_N(\bar{x}, \alpha, t) \quad e \quad a_{\vec{k}t}(t) = \sqrt{N} a_{\vec{k}r}^N(t) \quad (77)$$

Sostituendo i nuovi operatori di campo nella (76), otterremo:

$$L_{tot} = N \{ [i \int_{\bar{x}\alpha} \Psi_N^+(\bar{x}, \alpha, t) \dot{\Psi}_N(\bar{x}, \alpha, t) d\bar{x}d\alpha + H_0^N(\Psi^+, \Psi) - \sqrt{N} H_1^N(\vec{A}, \Psi^+, \Psi) - N H_2^N(\vec{A}^2, \Psi^+, \Psi)] + L_{em}^N \} \quad (78)$$

poiché, come si osserva dalle definizioni (66), (69), (70), i termini H_0 e L_{em} sono di secondo ordine rispetto ai campi di materia e elettro-magnetico, mentre il termine H_1 è di terzo ordine e H_2 è di quarto ordine. Il Path Integral (75), diventerà, dunque:

$$\langle f, t_f | i, t_i \rangle = \int \frac{[d\Psi^+(\bar{x}, \alpha, t)][d\Psi(\bar{x}, \alpha, t)][da_{\vec{k}r}^+(t)][da_{\vec{k}r}^-(t)]}{2\pi\hbar} \cdot \exp[i \frac{N}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} L_{tot}^N(\Psi^+, \Psi, a_{\vec{k}r}^+, a_{\vec{k}r}^-, e\sqrt{N})] \quad (79)$$

espressione equivalente alla (75), ma in cui è stato evidenziato il termine N al numeratore dell'esponenziale e in cui, oltre ai campi, è stata riscalata la carica dell'elettrone ($e \rightarrow \sqrt{N}e$).

Si può notare come il limite della materia condensata $N \rightarrow +\infty$, corrisponda al limite classico $\hbar \rightarrow 0$. Avremo, quindi, delle soluzioni "classiche", cioè funzioni complesse, che saranno determinate da:

$$\delta \int_{t_i}^{t_f} L_{tot}^N(t) dt = 0$$

nel caso in cui il numero di particelle del sistema tenda all'infinito. E', inoltre, evidente il fatto che i termini di accoppiamento tra campo di materia e campo elettro-magnetico

dipendano dalla carica dell'elettrone riscalata $\sqrt{N}e$, assumendo, dunque, un peso non trascurabile per $N \rightarrow +\infty$. E' lecito aspettarsi che, al di sopra di un certo valore di $N \cdot e$, quindi, per densità abbastanza elevate, l'accoppiamento tra il campo di materia e quello elettro-magnetico determini l'evoluzione dinamica del sistema, che sarà regolata da soluzioni di tipo "classico". Attorno a queste soluzioni, si avranno delle fluttuazioni quantistiche determinate dal Path Integral non riscalato (75), che, quindi, avranno un peso $1/\sqrt{N}$ rispetto alle soluzioni "classiche". L'espressione dei campi bosonici, nel limite di materia condensata, sarà:

$$\Psi^N(\vec{x}, \alpha, t) = \varphi_{co}(\vec{x}, \alpha, t) + \frac{1}{\sqrt{N}} \eta_{inc}(\vec{x}, \alpha, t) \quad (80)$$

e

$$a_{\vec{k}r}^N(t) = \alpha_{\vec{k}r}^{co}(t) + \frac{1}{\sqrt{N}} \beta_{\vec{k}r}^{inc}(t) \quad (81)$$

dove φ_{co} e α_{co} sono funzioni a valori complessi determinate dalla stazionarietà dell'azione. E' proprio grazie alle fluttuazioni quantistiche, che il sistema evolverà spontaneamente verso lo stato di minore energia (Ground State). Per determinare la forma di queste soluzioni classiche sarà sufficiente risolvere le opportune Equazioni di Coerenza, che si ottengono variando l'azione del sistema

$$\delta \int_{t_i}^{t_f} L_{tot}^N(t) dt$$

rispetto a $\Psi^*(\vec{x}, \alpha, t)$ e rispetto a $\alpha_{\vec{k}r}^*(t)$, ottenendo:

$$i \frac{\partial \varphi_{co}(\vec{x}, \alpha, t)}{\partial t} = H_0(\vec{x}, \alpha, t) \varphi_{co}(\vec{x}, \alpha, t) + \sqrt{N} e \vec{J}(\alpha) \cdot \vec{A}_N \varphi_{co}(\vec{x}, \alpha, t) \quad (82)$$

e

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\omega_k} \ddot{\alpha}_{\vec{k}r}^{co}(t) + i \dot{\alpha}_{\vec{k}r}^{co}(t) - \frac{e^2}{\omega_k} \left(\frac{N}{V}\right) \lambda \alpha_{\vec{k}r}^{co}(t) = \\ & = e \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}} \sqrt{\frac{N}{V}} \varepsilon_{\vec{k}r}^* e^{i\omega_k t} \int_{\vec{x}, \alpha} \varphi_{co}^*(\vec{x}, \alpha, t) \vec{J}(\alpha) \varphi_{co}(\vec{x}, \alpha, t) e^{-i\vec{k}\vec{x}} d\vec{x} d\alpha \end{aligned} \quad (83)$$

dove il termine

$$H_2 = e^2 \lambda \int_{\vec{x}, \alpha} \vec{A}^2(\vec{x}, t) \Psi^+(\vec{x}, \alpha, t) \Psi(\vec{x}, \alpha, t) d\vec{x} d\alpha$$

è stato approssimato da

$$H_2 \cong e^2 \lambda \left(\frac{N}{V} \right) \int_{\vec{x}} \bar{A}^2(\vec{x}, t) d\vec{x} = e^2 \left(\frac{N}{V} \right) \sum_{\vec{k}r} \frac{\lambda}{\omega_k} \alpha_{\vec{k}r}^*(t) \alpha_{\vec{k}r}(t)$$

tenendo conto del fatto che l'operatore densità varia lentamente nello spazio, cioè:

$$\rho = \int_{\vec{x}, \alpha} \Psi^+(\vec{x}, \alpha, t) \Psi(\vec{x}, \alpha, t) d\vec{x} d\alpha \cong \frac{N}{V}$$

Come detto, nel seguito questo termine sarà trascurato.

Le equazioni (82) e (83) sono, dunque, le relazioni fondamentali che ci permettono di studiare la vera dinamica del sistema, senza trascurare l'interazione tra campo elettro-magnetico e quello di materia e nel limite di materia condensata in cui $N \rightarrow +\infty$. La (82) non è altro che un'equazione di Schrödinger con un termine di accoppiamento con il campo elettromagnetico proporzionale a $\sqrt{N}e$, mentre la (83) è un'equazione di Maxwell in un mezzo con costante dielettrica:

$$1 - \frac{e^2 \lambda N}{\omega_k V}$$

che descrive un campo elettro-magnetico prodotto dalla corrente classica $\vec{J}(\alpha)$.

Questa trattazione è valida nel caso di un campo bosonico (scalare), soluzione di un'equazione del tipo di Klein-Gordon: $(\partial_\mu \partial^\mu \Psi(\vec{x}, t) + m^2) = 0$. E' necessario, però, generalizzare questi risultati al caso di un sistema fermionico (vettoriale) che sarà soluzione di un'equazione di Dirac del tipo $(\not{p} - m)\Psi(\vec{x}, t) = 0$. L'analogia della (63) per il caso fermionico sarà:

$$\Psi(\vec{x}, t) = \sum_{\vec{p}, \alpha} d_{\vec{p}, \alpha}(t) u(\vec{p}, \alpha) \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle \quad (84)$$

dove $d_{\vec{p}, \alpha}(t)$ è l'operatore di distruzione di un fermione con momento \vec{p} e spin α , $u(\vec{p}, \alpha)$ è la soluzione dell'equazione di Dirac per una particella, quindi un vettore a due componenti, e $\langle \vec{x} | \vec{p} \rangle$ è l'autofunzione di una particella libera (onda piana). Per questo caso è possibile ripetere i passaggi illustrati in precedenza, ottenendo delle equazioni simili alle (82), (83) tranne che per il fatto che al posto di una funzione scalare Ψ , dovremo considerare un vettore di stato.

5.3 QED applicata ad un plasma

La teoria generale, esposta nel paragrafo precedente, può essere applicata a diversi sistemi fisici. In questo paragrafo verrà applicata ad un sistema di bosoni o fermioni che compiono oscillazioni di plasma. Questo sistema sarà molto utile, come vedremo, per lo studio di numerose proprietà della materia nello stato solido, soprattutto per quanto riguarda i metalli e, nel nostro caso, il palladio.

Un plasma è costituito da un certo numero N di particelle con carica Qe in un volume V , immerse in un fluido neutralizzante di carica totale $-NQe$. Come è noto queste particelle compiranno delle oscillazioni attorno ad un punto di equilibrio con una frequenza, detta frequenza di plasma, pari a:

$$\omega_p = \frac{eQ}{\sqrt{m}} \sqrt{\frac{N}{V}} \quad (85)$$

dove m è la massa della particella e N/V è la densità del fluido neutralizzante. L'hamiltoniana classica relativa a questo sistema sarà, dunque:

$$H_{plasma} = \frac{\vec{P}^2}{2m} + \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_p^2 \vec{\xi}^2$$

dove $\vec{\xi}$ è il vettore posizione rispetto al punto di equilibrio, $\vec{p} = m \dot{\vec{\xi}}$ è il momento associato all'oscillazione, mentre $\vec{P} = m \dot{\vec{x}}$ è il momento della particella libera. L'espressione dell'hamiltoniana di seconda quantizzazione sarà, analogamente alla (66):

$$H_0 = \int_{\vec{x}, \alpha} \Psi^+(\vec{x}, \vec{\xi}, t) \hat{H}_{plasma} \Psi(\vec{x}, \vec{\xi}, t) d\vec{x} d\alpha = \sum_{\vec{n}} \int_{\vec{x}} \psi_{\vec{n}}^+(\vec{x}, t) \psi_{\vec{n}}(\vec{x}, t) \omega_p \sum_{s=1}^3 \left(n + \frac{1}{2}\right)_s \quad (86)$$

dove $\omega_p \sum_{s=1}^3 \left(n + \frac{1}{2}\right)_s$ sono gli autovalori dell'hamiltoniana classica di plasma, mentre

$$\Psi(\vec{x}, \vec{\xi}, t) = \sum_{\vec{n}} \psi_{\vec{n}}(\vec{x}, t) \langle \vec{\xi} | \vec{n} \rangle$$

è la funzione del campo con $\langle \bar{\xi} | \bar{n} \rangle$ autofunzione dell'hamiltoniana classica di plasma e $\psi_{\bar{n}}(\bar{x}, t)$ l'operatore di distruzione di particella libera (63). Considerando che per il sistema costituito da un plasma avremo $\bar{J} = Q \frac{\bar{p}}{m}$, e l'espressione (71) del campo elettro-magnetico, le (82) e (83) saranno, nel nostro caso:

$$i \frac{\partial \psi_{\bar{n}}(\bar{x}, t)}{\partial t} = [\omega_p \sum_s (n_s + \frac{1}{2})] \psi_{\bar{n}}(\bar{x}, t) + eQ \sqrt{\frac{N}{V}} \sum_{k, r, \bar{n}'} \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}} [a_{kr}^-(t) \bar{\epsilon}_{kr} e^{-i\omega_k t + i\bar{k}\bar{x}} + a_{kr}^+ \bar{\epsilon}_{kr}^* e^{i\omega_k t - i\bar{k}\bar{x}}] \langle \bar{n} | \frac{\bar{p}}{m} | \bar{n}' \rangle \psi_{\bar{n}'}(\bar{x}, t) \quad (87)$$

e

$$-\frac{1}{2\omega_k} \ddot{\alpha}_{kr}(t) + i\dot{\alpha}_{kr}(t) = eQ \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}} \sqrt{\frac{N}{V}} \bar{\epsilon}_{kr}^* e^{i\omega_k t} \int_{\bar{x}} e^{-i\bar{k}\bar{x}} \sum_{\bar{n}, \bar{n}'} \langle \bar{n} | \frac{\bar{p}}{m} | \bar{n}' \rangle \psi_{\bar{n}'}^*(\bar{x}, t) \psi_{\bar{n}}(\bar{x}, t) d\bar{x} \quad (88)$$

Il campo ψ può essere scritto come:

$$\psi(\bar{x}, t) = \phi(\bar{x}, t) e^{-i\omega_p \sum_{sk} (n_s + 1/2)t} \quad (89)$$

nella cosiddetta rappresentazione di interazione, dove $\phi(\bar{x}, t)$ dipende lentamente dal tempo.

Sostituendo la (89) nella (87) e (88) e tenendo conto che

$$\langle \bar{n} | \frac{\bar{p}}{m} | \bar{n}' \rangle = i \sqrt{\frac{\omega_p}{2m}} \langle \bar{n} | (\bar{a}^+ - \bar{a}) | \bar{n}' \rangle$$

dove \bar{a}^+ e \bar{a} sono gli operatori di distruzione e creazione dell'oscillatore armonico, otterremo delle espressioni in cui vi saranno dei termini esponenziali del tipo $\exp[-i(\omega_k - \omega_p)t]$. Poiché siamo interessati alla dinamica per tempi lunghi, potremo trascurare i termini oscillanti, che portano un contributo medio nullo, e considerare solamente i termini per cui l'esponenziale assume un valore reale, quando, cioè, $\omega_k = \omega_p$. Questo significa che il campo elettromagnetico può essere trascurato per tutte le frequenze diverse dalla frequenza di plasma delle particelle, ma risulta essere fortemente accoppiato al campo di materia quando le due frequenze coincidono. Alla frequenza ω_p è associata una lunghezza d'onda pari a $\lambda = 2\pi/\omega_p$ che rappresenta la regione spaziale entro cui il valore del campo elettro-magnetico è di quello di materia

può essere considerato costante. Questa dimensione viene chiamata “Dominio di Coerenza” e, come vedremo, sarà fondamentale nello studio delle proprietà del palladio.

La frequenza ω_P , che può essere calcolata mediante la (85), rappresenta una frequenza ideale, poiché viene fatta l’ approssimazione che il fluido neutralizzante abbia una densità uniforme; in quasi tutti i sistemi reali, però, questa densità non sarà uniforme, per cui l’oscillazione del plasma avrà una frequenza reale che chiameremo ω_R .

Si può dimostrare [20] che per $g > 0.77$, dove

$$g = \sqrt{\frac{2\pi}{3} \frac{\omega_P}{\omega_R}} \quad (90)$$

il sistema evolverà naturalmente verso uno stato coerente, in cui, come abbiamo detto, il campo elettro-magnetico e quello di materia oscillano accoppiati con una frequenza ω_R e perché questo processo sia possibile serve una regione spaziale minima, pari a $\lambda = 2\pi/\omega_P$. Il valore del gap energetico per particella che esiste tra lo stato in cui il campo elettromagnetico viene trascurato, o meglio, considerato perturbativamente (Perturbative Ground State) e questo nuovo stato (Coherent Ground State) è dato da:

$$\delta = \langle CGS | H | CGS \rangle - \langle PGS | H | PGS \rangle = \omega_R \alpha_{\max}^2 \frac{1 + y^2 - 3gy}{y^2} \quad (91)$$

dove $\alpha_{\max} = \xi_{\max} \sqrt{m\omega_R/2}$, con ξ_{\max} che rappresenta il valore massimo dell’oscillazione della particella, e y che può essere determinato da un’equazione algebrica

$$y^4 + 2gy - 1 = 0 \quad (92)$$

La (91) assume valori negativi se la costante g (90) assume valori maggiori di 0.77, prova che il CGS costituisce il vero Ground State del sistema.

E’ utile applicare questa analisi anche ad un sistema di fermioni, in quanto useremo la teoria per descrivere le proprietà degli elettroni di conduzione del palladio, il cui comportamento risentirà del principio di esclusione di Pauli. Nel caso di un plasma di fermioni, l’operatore che descrive il campo sarà dato da:

$$\Psi(\vec{x}, \vec{\xi}, \alpha, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{p}, \alpha, \vec{n}} a_{\vec{p}\alpha\vec{n}} \chi_{\alpha} \langle \vec{\xi} | \vec{n} \rangle \quad (93)$$

dove $a_{\vec{p}\alpha\vec{n}}$ è l’operatore di distruzione di un fermione, χ_{α} è uno spinore a due componenti e $\langle \vec{\xi} | \vec{n} \rangle$ è l’autofunzione dell’hamiltoniana di oscillatore armonico.

L'hamiltoniana del sistema, analoga alla (86) sarà:

$$H_0 = \int_{\vec{x}, \alpha} \Psi^\dagger(\vec{x}, \vec{\xi}, \alpha, t) \hat{H}_{plasma} \Psi(\vec{x}, \alpha, \vec{\xi}, t) d\vec{x} d\alpha = \sum_{\vec{p}, \alpha, \vec{n}} a_{\vec{p}\alpha}^+ a_{\vec{p}\alpha} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_r \omega_R \left(n + \frac{1}{2} \right)_r \right) \quad (94)$$

Poiché le oscillazioni degli elettroni in un solido sono abbastanza piccole in ampiezza, è possibile considerare [13] nella sommatoria della (94) solo il termine per cui $|\vec{n}| = 0$ e i tre termini per cui $|\vec{n}| = 1$. Per comprendere meglio il comportamento di un sistema di fermioni è utile soffermarsi sulla forma del Perturbative Ground State e su quella del Coherent Ground State. Nel primo caso, in cui viene trascurato l'accoppiamento con il campo elettro-magnetico, lo stato di minor energia sarà quello in cui saranno pieni tutti i livelli energetici per cui il momento della particella è minore del momento di Fermi p_F e per cui gli oscillatori armonici sono fermi ($|\vec{n}| = 0$), cioè:

$$|PGS\rangle = \prod_{|\vec{p}| \leq p_F} |1, \uparrow\rangle^{|\vec{n}|=0} |1, \downarrow\rangle^{|\vec{n}|=0} \prod_{|\vec{p}| > p_F} |0, \uparrow\rangle^{|\vec{n}|=0} |0, \downarrow\rangle^{|\vec{n}|=0} \prod_{\vec{p}} |0, \uparrow\rangle^{|\vec{n}|=1} |0, \downarrow\rangle^{|\vec{n}|=1} \quad (95)$$

Se, invece, consideriamo l'accoppiamento tra campo elettro-magnetico e campo di materia, il vero Ground State sarà quello in cui parte delle particelle occuperanno lo stato per cui $|\vec{n}| = 1$ e non sarà trascurabile il termine di interazione tra i due campi. Il Coherent Ground State sarà, dunque:

$$\prod_{\vec{p}, \alpha} \left\{ \left(A_{\vec{p}}(t) + \sum_{r=1}^3 B_{\vec{p}r}(t) b_{\vec{p}\alpha r}^+ a_{\vec{p}r} \right) PGS \right\} \cdot \prod_{\vec{k}, r} |\alpha_{\vec{k}r}\rangle_{\vec{k}r} \quad (96)$$

dove $A(t)$ e $B(t)$ sono dei coefficienti, b^+ è un operatore che crea un elettrone con $|\vec{n}| = 1$, a è un operatore che distrugge una particella con $|\vec{n}| = 0$, mentre gli stati $|\alpha_{\vec{k}r}\rangle$ sono stati coerenti, cioè autostati degli operatori di distruzione del campo elettromagnetico ($a_{\vec{k}r}$). Si può dimostrare [13], [25] che nel caso fermionico il gap di energia tra i due stati sarà:

$$\frac{\Delta E}{N} = \omega_R \frac{3\varepsilon - 1}{4\varepsilon - 2} \cdot \frac{3\varepsilon^2 + 2\varepsilon - 1}{2\varepsilon} \quad (97)$$

dove il valore di ε può essere determinato da un'equazione algebrica:

$$2\varepsilon^4 + \varepsilon^3 - 3\varepsilon^2 - \varepsilon(1 + 2g^2) + 1 = 0 \quad (98)$$

Dobbiamo però tenere conto del fatto che, considerando dei fermioni, essi non potranno trovarsi sullo stesso livello, per cui occuperanno stati energetici sempre più alti, fino all'energia di Fermi. Il vero gap tra CGS e PGS, analogo alla (91) è, dunque:

$$\delta = \omega_R \frac{3\varepsilon - 1}{4\varepsilon - 2} \cdot \frac{3\varepsilon^2 + 2\varepsilon - 1}{2\varepsilon} + \frac{2}{N} \sum_{|\vec{p}| \leq p_F} \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (99)$$

5.4 Frazione Coerente

La teoria esposta fino a questo punto non contiene la variabile temperatura. La trattazione presentata si riferisce, infatti, ad un sistema in cui $T=0K$, per cui tutte le particelle si troveranno nello stato ad energia minore (CGS). Quando, però, la temperatura del sistema è maggiore di zero, parte delle particelle avrà energia sufficiente per superare il gap δ e andare ad occupare uno degli stati eccitati. Il sistema reale sarà, quindi, un sistema a due fluidi in cui parte delle componenti si troverà nel livello ad energia minore (CGS) e parte “evaporerà” andando ad occupare gli stati ad energia maggiore. Poiché il numero di occupazione medio dei livelli eccitati è molto basso, alle temperature ordinarie) possiamo rappresentare gli elementi del sistema che si trovano in uno stato eccitato, come un “gas” di quasi-particelle che segue la statistica di Boltzmann, per cui

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle \propto \exp[-\omega(\vec{k})/T]$$

($K_B=1$), dove $\langle n_{\vec{k}} \rangle$ è il numero di occupazione medio del livello con momento \vec{k} e $\omega(\vec{k})$ è l'energia associata al momento \vec{k} . Se chiamiamo Frazione incoerente il rapporto tra il numero di particelle che si trovano negli stati eccitati e il numero di particelle totale avremo:

$$F_{nc}(T) = \frac{N_{nc}(T)}{N} = Z(T) e^{-\frac{\delta}{T}} \quad (100)$$

dove

$$Z(T) \propto \sum_{\vec{k}} \exp[-\omega(\vec{k})/T]$$

è la funzione di partizione per particella che indica la probabilità di occupazione di uno degli stati eccitati $\omega(\vec{k})$ al di sopra del PGS e $\exp(-\delta/T)$ è la probabilità che una particella superi il gap tra CGS e PGS, valore comune a tutti i termini della sommatoria che compare nella definizione di $Z(T)$ e quindi raccolto al di fuori di essa. In realtà si dimostra [13] che il gap tra il CGS e il PGS ha una dipendenza dalla distanza dal centro del dominio di coerenza, cioè l'intensità del campo elettro-magnetico accoppiato al campo di materia è massima al centro del dominio e cala all'aumentare della distanza da esso. L'espressione che tiene conto di questo è:

$$\delta(x) = \delta(0) \left[\frac{\text{sen}(\pi x)}{\pi x} + \frac{\sqrt{2}e^{-\pi(3/4-x)}}{\pi(3-2x)} \right]^2 \quad (101)$$

dove x è la distanza dal centro del dominio di coerenza. Viene anche dimostrato [13] che i vari domini di coerenza tendono a condensarsi tra loro e a formare una struttura a “grappoli” con un raggio medio per ogni dominio pari a:

$$R_{cd} \cong \frac{3}{4} \frac{\pi}{\omega_R} \quad (102)$$

L'espressione relativa alla Frazione Coerente, cioè il numero di particelle che si trovano in CGS normalizzato al numero di particelle totali, sarà, quindi:

$$F_c(T) = 1 - \frac{4\pi}{(4/3)\pi R_{cd}^3} \int_0^{R_{cd}} dx \cdot x^2 Z(T) e^{-\frac{\delta(x)}{T}} \quad (103)$$

dove è stata effettuata una media del valore di $F_{nc}(T)$ su una sfera di volume:

$$V_{cd} = \frac{4}{3} \pi R_{cd}^3.$$

5.5 Schematizzazione del sistema Pd/H ed effetto Coehn-Aharanov

Possiamo ora applicare la teoria esposta al sistema che a noi interessa cioè il sistema Pd/H o Pd/D. Il palladio è un metallo di transizione che ha la configurazione elettronica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$, cioè è costituito da un nucleo centrale con carica +10 e da una shell d completa che ne determina il raggio. Abbiamo, dunque, a che fare con due tipi di plasma: quello bosonico costituito dai nuclei di palladio che oscillano con una certa

frequenza di plasma, il cui fluido neutralizzante è costituito dagli elettroni e quello fermionico costituito dai 10 elettroni della shell d del palladio, il cui fluido neutralizzante è l'insieme degli ioni Pd^{+10} , su cui focalizzeremo l'attenzione, poiché, come vedremo, è da esso che dipendono le proprietà del sistema che a noi interessano.

Come è noto il palladio ha una grande capacità di assorbire l'idrogeno e i suoi isotopi. A 300K per concentrazioni basse di idrogeno ($x=\text{Pd}/\text{H}<0.01$), il sistema si trova nella fase α , in cui gli atomi di deuterio occupano i siti ottaedrici del reticolo fcc del palladio e hanno un comportamento simile a quello di un gas ideale. Per concentrazioni maggiori inizia una transizione di fase, come è evidente dalla fig. 4.10, in cui gli atomi di deuterio si condensano come nella fase liquida; la coesistenza tra le due fasi rimane fino a $x=0.6$, mentre al di sopra di questo valore rimane solo la seconda fase, chiamata fase β .

Da alcune misure sperimentali [26], [27] viene evidenziato che l'idrogeno (o il deuterio) si trova nello stato ionizzato, cioè perde l'elettrone che va a riempire la banda di conduzione del palladio, nell'approssimazione a bande rigide, e gli ioni H^{+1} o D^{+1} vanno a occupare i siti ottaedrici del cristallo fcc. Anche gli ioni H^{+1} potranno essere schematizzati come un plasma il cui fluido neutralizzante sarà costituito dagli elettroni che gli atomi neutri hanno perso. Viceversa gli elettroni persi potranno essere schematizzati come un plasma il cui fluido neutralizzante è costituito dagli ioni idrogeno.

E' da notare come il fatto che l'idrogeno o il deuterio si trovino nel reticolo in forma ionizzata, richiede che in corrispondenza dei siti ottaedrici vi sia una buca di potenziale abbastanza profonda (qualche decina di eV). E' dimostrato [13], [25] come si possa ottenere una buca di potenziale così profonda se il plasma degli elettroni d del palladio si trova in uno stato coerente. Le proprietà del sistema, dunque, dipenderanno principalmente dallo stato del plasma di elettroni d: se esistono le condizioni per cui si trovino in uno stato di coerenza, allora sarà possibile l'assorbimento di idrogeno o deuterio sotto forma di ione. A loro volta questi ioni danno vita ad un plasma che può raggiungere condizioni tali da permettere un'evoluzione coerente degli ioni H^{+1} .

Immaginiamo che il plasma di H^{+1} o D^{+1} raggiunga uno stato coerente e vada, almeno in parte, a occupare il CGS, allora il campo di materia sarà descritto da un'unica funzione d'onda (vedi par. 5.3). Per i sistemi quantistici descritti da un'unica funzione

d'onda è noto l'effetto Böhm-Aharanov, per il quale il sistema risente del potenziale elettro-magnetico applicato invece che della forza che agisce, come nel caso classico. Applicando dunque un potenziale $-V$ ai capi del catodo di palladio si può avere una diminuzione del potenziale elettrochimico del sistema pari a:

$$\Delta\mu = Z^* \cdot eV \quad (104)$$

dove Z^* è la carica efficace dello ione D^+ all'interno del palladio. In questo modo si può cercare di intrappolare "artificialmente" il deuterio (o l'idrogeno) all'interno del palladio. Questo effetto, noto come effetto Coehn-Aharanov-Preparata, è ancora in via di studio ed è alla base dell'attività sperimentale svolta presso l'E.N.E.A. di Frascati, dove si usa una particolare configurazione del catodo di palladio (vedi par. 2.1) che permette di applicare questo tipo di potenziale senza alterare la calorimetria del sistema.

5.6 Plasma di ioni D^+ e calcolo della Frazione Coerente relativa

Considereremo, per quanto detto in precedenza, il deuterio all'interno del palladio alla stregua di un plasma il cui fluido neutralizzante è costituito, in prima approssimazione, dagli elettroni degli atomi neutri D che sono stati assorbiti. La frequenza di plasma sarà data dalla (85) in cui consideriamo $Q=1$, $m=2.939\text{MeV}$ e come densità $(N/V) \cdot x$, dove N/V è la densità dei nuclei di palladio pari $6.8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ e x è il caricamento. Utilizzando questi valori otteniamo:

$$\omega_p = 0.16 \cdot x^{1/2} \text{ eV} \quad (105)$$

che rappresenta la frequenza ideale del plasma considerato. Per calcolare la frequenza reale dobbiamo tenere conto che lo ione D^+ , a causa della presenza degli elettroni di conduzione verrà in parte schermato, presentando una carica efficace Z^* pari a circa 0.6 [19]. Va tenuto conto anche del fatto che la densità del fluido neutralizzante non è costante, ma presenterà delle disuniformità. Possiamo fare l'approssimazione che il fluido neutralizzante sia collocato, invece che nell'intero volume, solo all'interno di sfere aventi volume pari $(4/3)\pi R_{\text{at}}^3$ dove R_{at} è il raggio atomico del palladio e vale circa 1.8 angstrom. Il rapporto ω_p/ω_R dovrà essere, dunque, moltiplicato per un fattore pari a

$\{a^3/[(4/3)\pi R_{at}^3]\}^{1/2} \cong 1.6$, dove a è il parametro reticolare e vale circa 4 angstrom. Per ottenere la frequenza reale dovremo, dunque, moltiplicare la (105) per $0.6 \cdot 1.6 = 0.97$, ottenendo:

$$\omega_D = 0.15 x^{1/2} \text{ eV} \quad (106)$$

Calcolando il rapporto tra ω_P e ω_D possiamo risalire al valore della costante g grazie alla (90), ottenendo $g = 1.5$, valore molto maggiore di $g_c = 0.77$ che costituisce il valore critico al di sopra del quale il sistema può evolvere verso uno stato coerente. Il plasma, dunque, si troverà in uno stato coerente CGS che differirà dallo stato PGS per un valore che può essere determinato tramite la (90) e la (91). Sostituendo il valore $g = 1.5$ nella (91) si ottiene $y \cong 0.33$. Per calcolare il valore del gap occorre, inoltre, valutare il termine $\alpha_{\max} = \xi_{\max} \sqrt{m\omega_R/2}$; poiché può essere considerata come oscillazione massima degli ioni D^+ un valore pari a circa 0.2 angstrom, valutato attraverso misure di scattering di neutroni [28], otteniamo $\alpha_{\max} \cong 1.19 \cdot x^{1/2}$. Sostituendo questo valore nella (90) e tenendo conto della (106) e che $y \cong 0.33$, otteniamo:

$$\delta \cong 0.73 x^{5/2} \text{ eV} \quad (107)$$

L'andamento del gap tra il CGS e il PGS nel caso del plasma di ioni D^+ è riportato nel grafico 5.1.

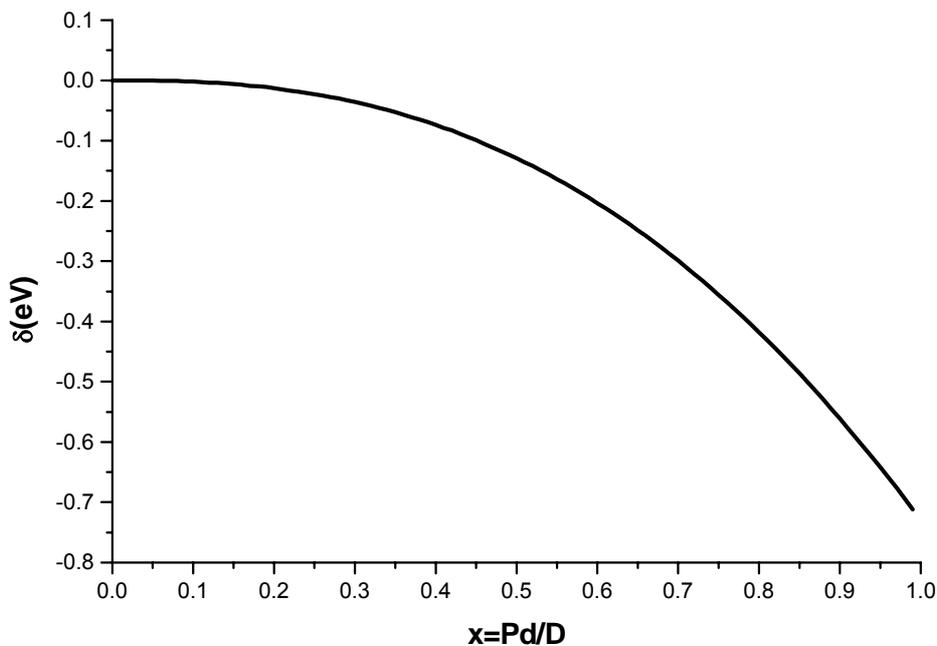


Grafico 5.1 - Andamento del gap energetico tra CGS e PGS in funzione del caricamento, per il plasma di ioni D^+ .

Per calcolare la frazione coerente del plasma di D^+ dobbiamo usare la (103), ma è necessario conoscere la funzione di partizione $Z(T)$. Per determinare $Z(T)$ si deve conoscere lo spettro $\omega(\vec{k})$ dei livelli energetici al di sopra del CGS, che altro non sarà che uno spettro fononico del sistema Pd/D. In fig. 5.2 è riportato lo spettro fononico per il sistema Pd/D con $x=0.63$ [29]. Si nota come la presenza degli ioni D^+ porti alla formazione di una branca ottica, oltre ai tre rami acustici del palladio puro. Lo spettro fononico può essere approssimato alla Debye per quanto riguarda la parte acustica e alla Einstein per la parte ottica, approssimazione che si dimostra sperimentalmente valida [30]. Il metodo di Debye consiste nel considerare lo spettro come lineare nel momento \vec{k} fino a $|\vec{k}|=k_D$, dove k_D è il momento di Debye e vale $\sqrt[3]{(N/V)6\pi^2} = 195 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ nel caso del palladio. Avremo, dunque:

$$\omega(\vec{k}) = |v_s| \cdot \vec{k} \quad \text{per i rami ACUSTICI} \quad (108)$$

dove $|v_s|$ è la velocità del suono media e vale circa $2.3 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$. Il metodo di Debye consiste nel considerare i rami ottici come indipendenti dal momento \vec{k} . Avremo, quindi:

$$\omega(\vec{k}) = C_E \quad \text{per i rami OTTICI} \quad (109)$$

dove C_E è una costante che nel nostro caso vale circa $5.94 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$.

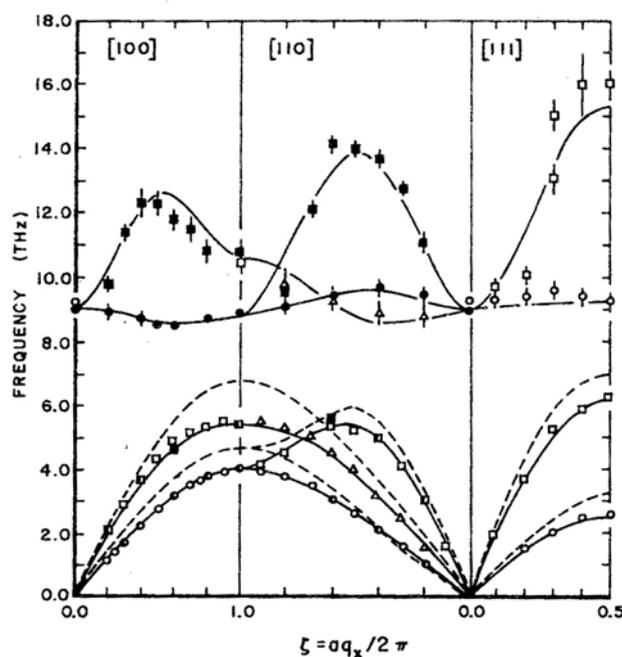


Figura 5.2 – Relazione di dispersione fononica per il sistema Pd/D con $x=0.63$. Le linee tratteggiate sono la relazione di dispersione per il palladio puro.

La funzione di partizione per particella sarà:

$$Z(T) = \frac{V}{(2\pi)^3 N} 4\pi \int_0^{k_D} dk k^2 \left(e^{-\frac{|v_s|k}{T}} + e^{-\frac{C_E}{T}} \right) \quad (110)$$

dove $V/(2\pi)^3$ è la densità degli stati nello spazio dei momenti. Grazie alla (110) possiamo calcolare il valore della Frazione Coerente in funzione della temperatura per diversi carichi. Nel grafico 5.3 è mostrato il risultato relativo a $x=0.63$. Si vede come la Frazione coerente valga 1 per temperature basse mentre diminuisce in valore all'aumentare della temperatura. Il valore di F_c a temperatura ambiente è circa 0.98.

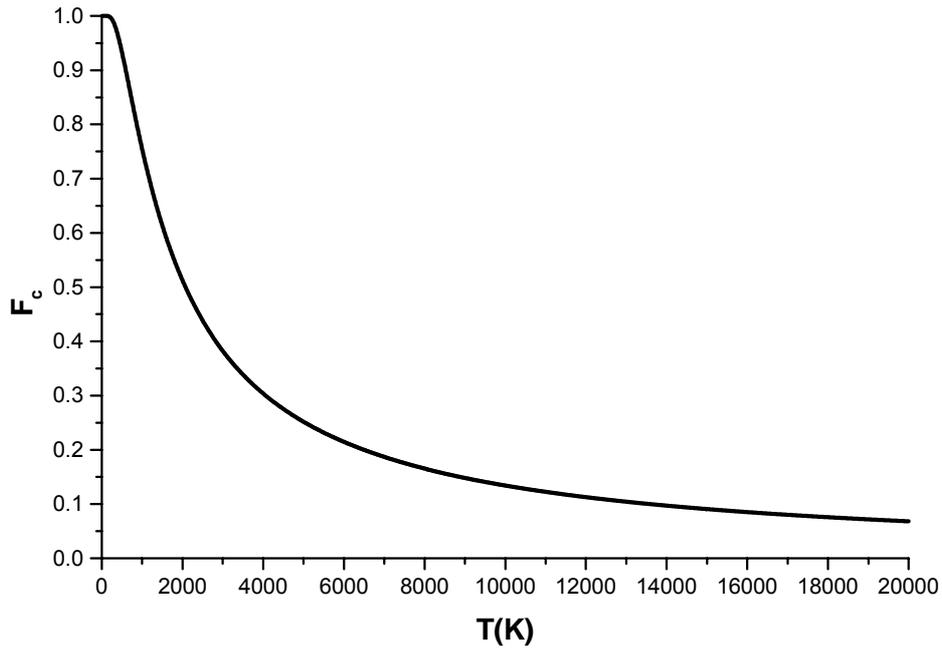


Grafico 5.3 - Andamento della Frazione Coerente del plasma di D⁺ in funzione della temperatura.

E' utile dare un'interpretazione geometrica al concetto di Frazione Coerente: essa può essere vista come il rapporto tra il volume di una sfera di raggio $r(T)$ e quello di una sfera di raggio $R_{cd}(102)$, cioè $F_c(T) = \frac{[(4/3)\pi r(T)^3]}{[(4/3)\pi R_{cd}^3]}$, da cui si ha:

$$r(T) = R_{cd} \sqrt[3]{F_c(T)} \quad (111)$$

Nel grafico 5.4 vengono riportati sull'asse x il valore di $r(T)$ e sull'asse y quello della frazione coerente. Si nota come il valore della frazione coerente diminuisca al diminuire del raggio del dominio di coerenza. Se, dunque, lavoriamo con strutture sottili come le nostre ci dobbiamo aspettare che il meccanismo di coerenza sia in parte soppresso: per una struttura spessa $2.5\mu\text{m}$, si ha una frazione coerente che si riduce da 1 a circa 0.3. Questo comporta che l'effetto Coehn-Aharanov potrà agire solo su una parte del plasma di ioni D⁺. Per il futuro si potrà, dunque, pensare ad una struttura che renda più efficiente l'applicazione dell'effetto Coehn-Aharanov.

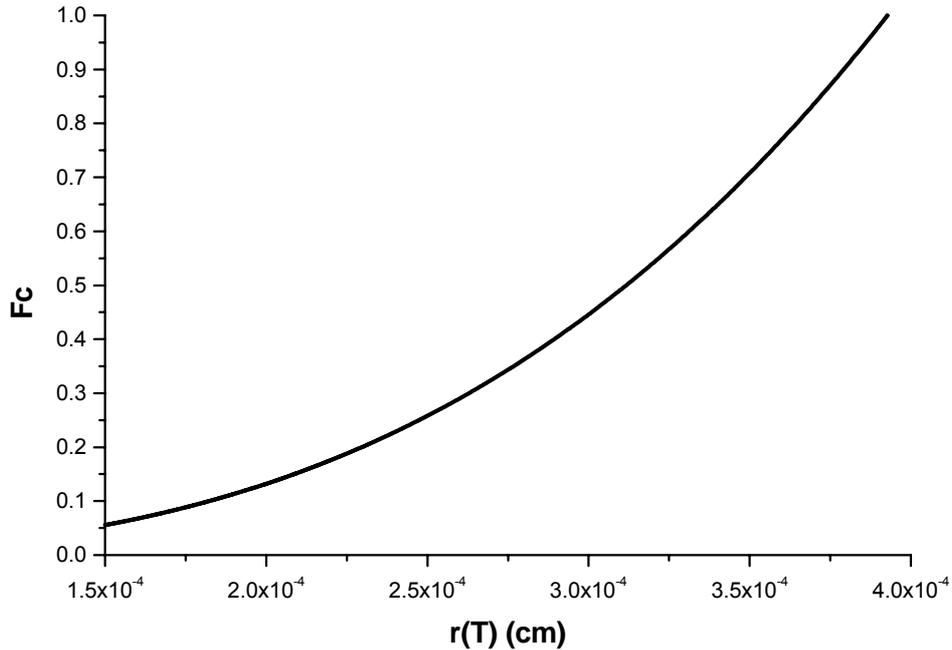


Grafico 5.4 – Valore della Frazione Coerente in funzione del raggio del dominio di coerenza, per il plasma di ioni D^+ .

Infine è riportato nel grafico 5.5 l'andamento della Frazione Coerente in funzione del caricamento per $T=300K$. Poiché il gap tra CGS e PGS (107) dipende dal caricamento e, in particolare, aumenta all'aumentare della concentrazione del deuterio all'interno del palladio, otteniamo che, per il plasma in fase α , pur essendovi le condizioni di sviluppo di una dinamica coerente, la differenza tra CGS e PGS è molto piccola e, quindi, la Frazione Coerente sarà molto limitata. Man mano che gli ioni iniziano, però, a transire nella fase β , il gap energetico diventa sufficiente perché la frazione Coerente raggiunga valori prossimi all'unità. L'effetto Coehn-Aharanov sarà, quindi, più efficiente se applicato quando il sistema si trova nella fase β .

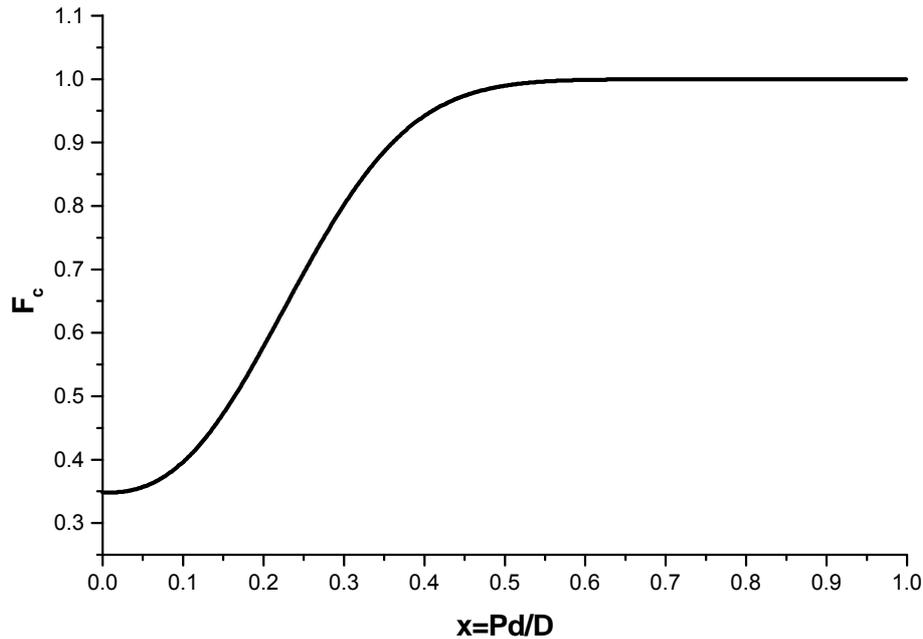


Grafico 5.5 - Andamento della Frazione Coerente del plasma di D^+ in funzione del caricamento, per $T=300K$.

5.7 Plasma di elettroni 4d e calcolo della Frazione Coerente relativa

Nel paragrafo 5.5 è stato illustrato come gli elettroni che riempiono la shell d del palladio, possano essere studiati come un plasma il cui fluido neutralizzante sia costituito dall'insieme dei nuclei Pd^{+10} . La frequenza di plasma degli elettroni è data dalla (85) in cui consideriamo $Q=1$, $m=0.511MeV$ e, come densità del fluido neutralizzante, la densità del palladio moltiplicata per 10, dove dieci è il numero di cariche positive per ogni atomo di Pd:

$$\omega_p = 30.75 \text{ eV} \quad (112)$$

Per calcolare la frequenza di plasma reale si può fare riferimento ad alcuni dati sperimentali [31]. Infatti sono state effettuate misure di perdita di energia di elettroni (EELS) incidenti su una superficie di palladio, il cui spettro presenta vari picchi (vedi fig.5.6) tra cui uno a 7.5 eV ed uno a 33.8 eV. Questa perdita di energia viene attribuita

all'interazione con i plasmoni all'interno del materiale. I due differenti valori si riferiscono a due differenti densità di carica considerate nella (85): il primo si ottiene ipotizzando che il numero di elettroni per atomo che partecipano alla formazione del plasmon sia circa 0.6, mentre il secondo ipotizzando che sia 10. Per spiegare il primo picco è necessario considerare la struttura degli orbitali del palladio all'interno del solido: mentre la configurazione, quando l'atomo di palladio è libero, risulta $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$, all'interno del reticolo fcc, le bande 4d e 5s si ibridizzano e danno luogo ad una struttura $[\text{Kr}]4d^{9.41}5s^{0.59}$ [32], in cui, cioè, in media 0.59 elettroni si trovano nella banda 5s e possono essere considerati come elettroni "liberi". Il secondo picco si ottiene, invece, quando tutti e 10 gli elettroni nella banda più esterna partecipano alla formazione del plasmon ed è proprio questo il fenomeno che a noi interessa.

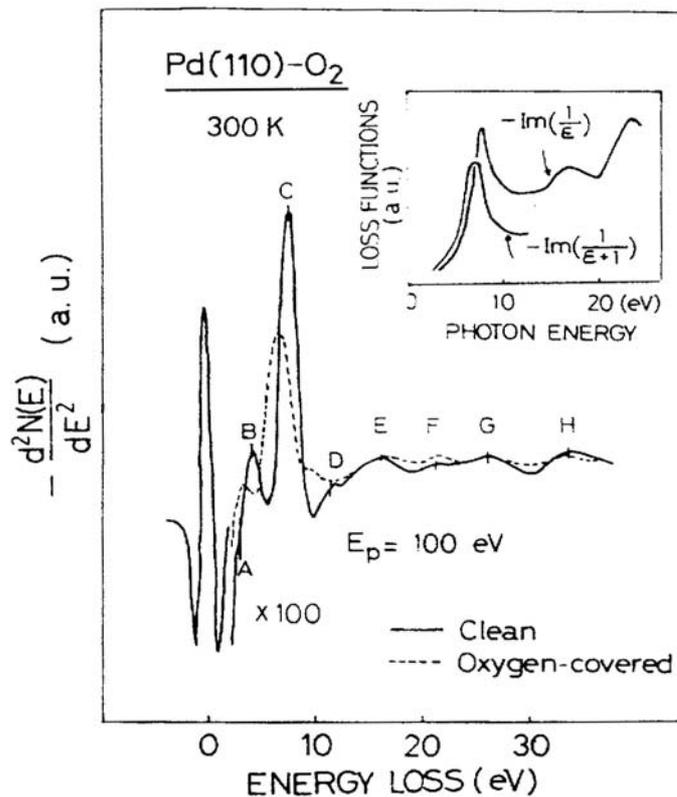


Figura 5.6 - Spettro della perdita energetica di elettroni ($40 < E_e < 100 \text{ eV}$) incidenti sul palladio. Il picco a 7.3 eV è segnato con la lettera C, mentre quello a 33.8 eV è contrassegnato con H.

Considereremo, quindi, come frequenza reale di plasma il valore sperimentale

$$\omega_{el,d} = 33.8 \text{ eV} \quad (113)$$

Sostituendo la (112) e la (113) nella (90), si ottiene un valore di g pari a $1.317 > g_c = 0.77$, rendendo possibile una evoluzione coerente del sistema.

Per calcolare il gap energetico tra CGS e PGS, dobbiamo considerare la (99) alla quale però dobbiamo aggiungere un termine che tenga conto della repulsione coulombiana tra gli elettroni. Infatti non è accettabile l'approssimazione che i dieci elettroni delle bande s-p siano "liberi", poiché, come abbiamo visto, il numero degli elettroni liberi per atomo di palladio è circa 0.6. Il potenziale coulombiano di una carica all'interno di un metallo può essere espresso come:

$$V = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-\frac{\vec{r}}{\lambda_D}}}{\vec{r}} \quad (114)$$

dove \vec{r} è il vettore posizione della carica e λ_D è la lunghezza di Debye, che costituisce la distanza di "screening", in cui la carica effettiva si è ridotta di $1/e$. Dalla teoria dello screening di Thomas-Fermi si ottiene l'espressione di λ_D [33]:

$$\lambda_D = \frac{\sqrt{r_s a_0}}{2.95} \text{ \AA} \quad (115)$$

dove $r_s = [3/(4\pi n)]^{1/3}$ e a_0 è il raggio di Bohr ($a_0 = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$). Se consideriamo la densità degli elettroni delle bande s-p, otteniamo $n = 10 \cdot 6.8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, da cui $\lambda_D = 0.705 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Per ottenere l'incremento medio dell'energia di un singolo elettrone dobbiamo effettuare un integrale della (114) nelle tre dimensioni, moltiplicare il risultato per il numero di elettroni totali e dividere per due, per non contare due volte i contributi simmetrici al potenziale. Il risultato è, dunque:

$$\epsilon_C = \frac{1}{2} \frac{n_d N}{V} \frac{e^2}{\epsilon_0} \int_0^\infty e^{-\frac{\vec{r}}{\lambda_D}} \frac{d\vec{r}}{\vec{r}} = \frac{n_d N e^2}{2V\epsilon_0} \lambda_D^2 \quad (116)$$

Sostituendo il valore di λ_D e considerando $n_d = 10$, si ottiene $\epsilon_C = 9.31 \text{ eV}$.

Per calcolare l'energia per particella dovuta al principio di esclusione di Pauli dobbiamo valutare il termine della (99)

$$2/N \sum_{p \leq p_F} p^2 / 2m$$

Poiché i momenti assumono valori praticamente continui, possiamo scrivere:

$$\varepsilon_P = \frac{2}{N} \sum_{|\vec{p}| \leq p_F} \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{V}{4\pi^3 N} \int_{|\vec{p}| \leq p_F} \frac{\vec{p}^2}{2m} d\vec{p} = \frac{1}{\pi^2} \frac{V}{N} \frac{p_F^2}{10m} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \quad (117)$$

poiché $N/V = p_F^2/3\pi^2$ e $\varepsilon_F = p_F^2/2m$ è l'energia di Fermi. Per il palladio $\varepsilon_F = 7.058 \text{ eV}$, per cui si ottiene $\varepsilon_P = 4.24 \text{ eV}$. Sostituendo $g = 1.317$ nella (98) e nella (99) e considerando la (116) e (117) si ottiene, finalmente:

$$\delta_{el,d} = (-13.61 + 9.31 + 4.24) \text{ eV} = -0.06 \text{ eV} \quad (118)$$

Per calcolare la frazione coerente del plasma di elettroni tramite la (103) è necessario conoscere la funzione di partizione del sistema $Z(T)$. Per calcolare $Z(T)$ dobbiamo utilizzare lo spettro delle eccitazioni elementari al di sopra del CGS, che sarà costituito dalle bande elettroniche 4d-5s del palladio. In fig. 5.7 [34] sono riportate le bande calcolate con il metodo APW (Augmented plane-wave method, [33]), per diversi punti di simmetria e con le degenerazioni per ogni ramo.

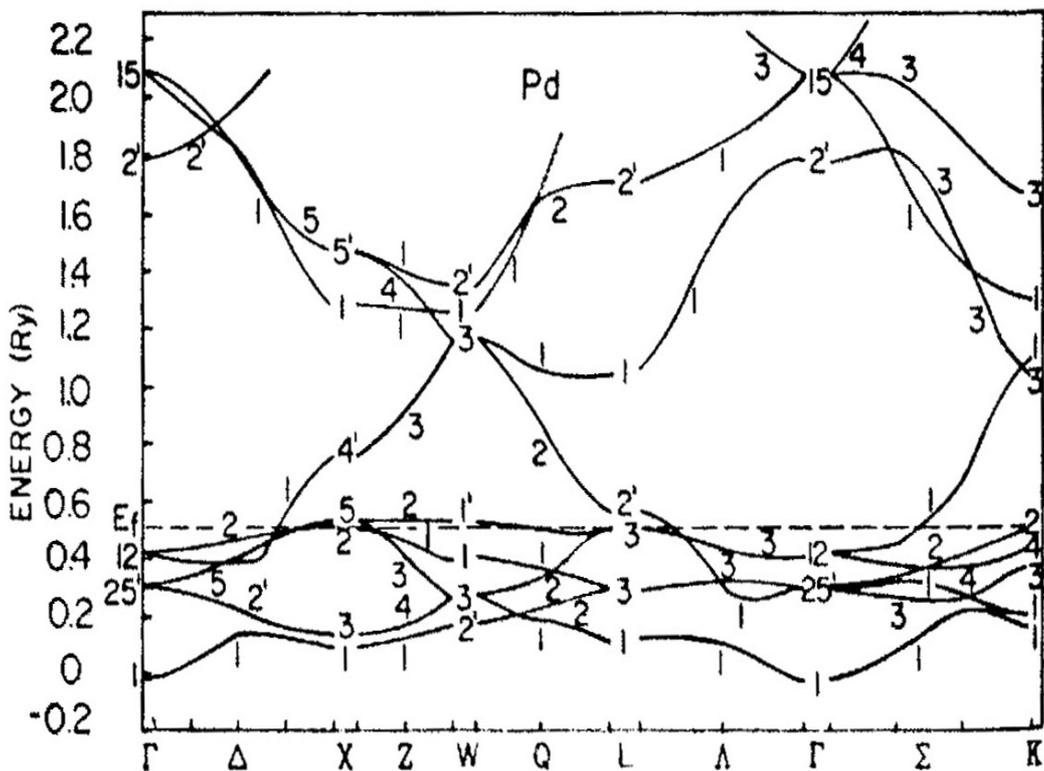


Figura 5.7 - Bande elettroniche del palladio per i diversi punti di simmetria [34]. I numeri sul grafico sono la degenerazione delle bande. Il metodo usato per il calcolo è APW.

La funzione di partizione sarebbe, quindi:

$$Z(T) = (1/4\pi^3) \cdot \int d\vec{p} \exp[-\varepsilon(\vec{p})/T]$$

dove $\varepsilon(\vec{p})$ sono le bande energetiche di fig. 5.7. Poiché l'espressione dell'energia degli elettroni in funzione del momento è abbastanza complessa, è possibile utilizzare la densità di stati elettronici (DOS) per semplificare il calcolo. La densità di stati per unità di volume è definita in maniera tale che valga la relazione:

$$(1/4\pi^3) \int d\vec{p} \cdot F(\vec{p}) = \int d\varepsilon \cdot g(\varepsilon) \cdot F(\varepsilon)$$

dove $g(\varepsilon)$ è la densità degli stati e F è una generica funzione (nel nostro caso l'esponenziale). Conoscendo, dunque, $g(\varepsilon)$ la funzione di partizione per particella diventerà:

$$Z(T) = \frac{1}{n} \int d\varepsilon \cdot g(\varepsilon) \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{T}} \quad (119)$$

dove n è il numero totale degli stati. In fig. 5.8 è riportato l'andamento della densità degli stati per il palladio [34].

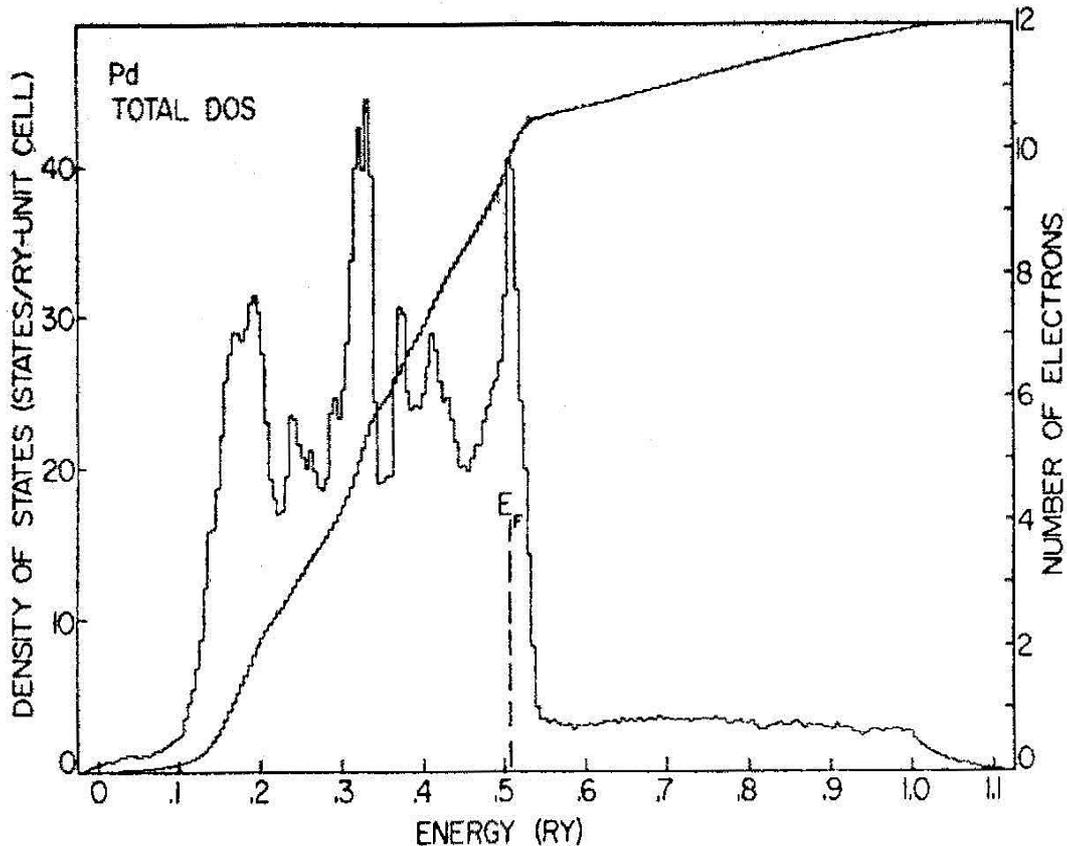


Figura 5.8 - Densità degli stati 4d-5s per il palladio [34]. (1Ry=13.6eV)

Considerando nella (119) $n=12$ e $g(\epsilon)$ dato dalla fig. 5.8 si può calcolare la frazione coerente degli elettroni 4d-5s del palladio, tenendo conto che il gap tra CGS e PGS è pari a -0.06eV (118).

Nei grafici 5.9 e 5.10 riportiamo l'andamento della Frazione Coerente in funzione della temperatura e del raggio del dominio di coerenza calcolato tramite la (111). Si vede che il raggio del Dominio di coerenza a temperatura ambiente è pari a circa 130\AA , valore importante, come si vedrà nel paragrafo successivo, per le proprietà del sistema in particolari condizioni.

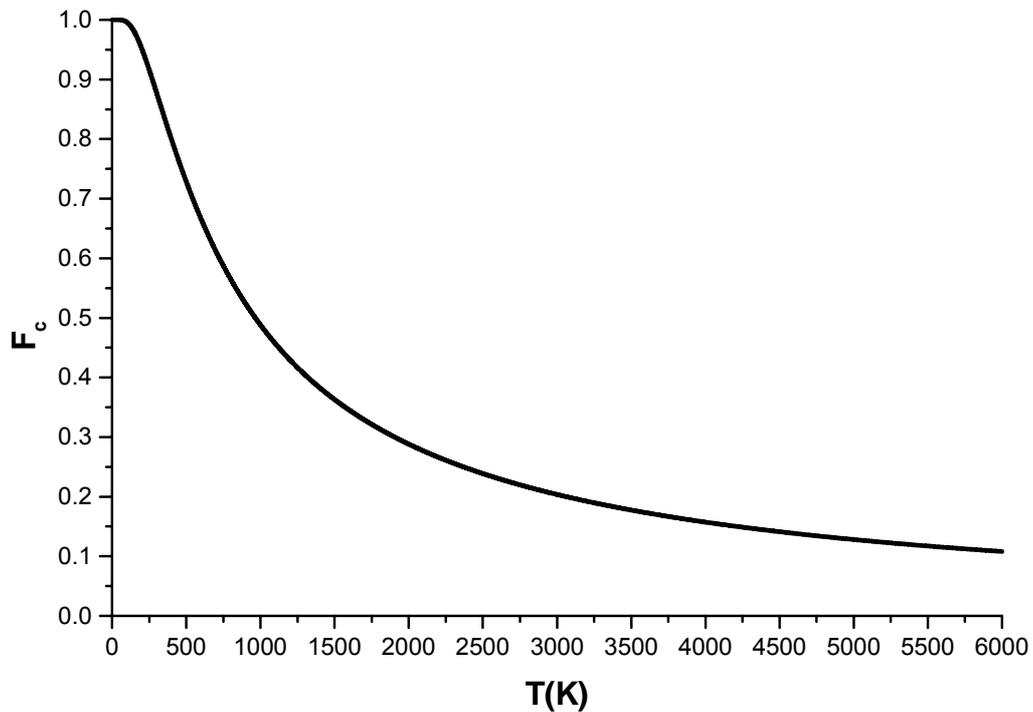


Figura 5.9 - Frazione Coerente del plasma di elettroni 4d-5s in funzione della temperatura.

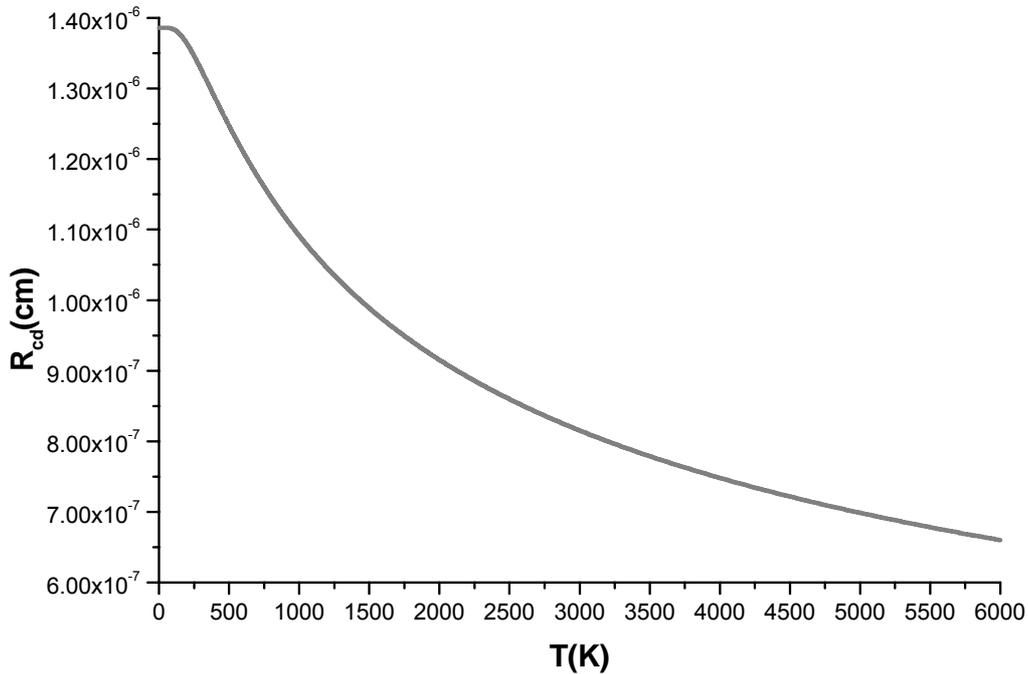


Figura 5.10 - Raggio del Dominio di Coerenza per gli elettroni 4d-5s in funzione della temperatura.

Per studiare in maniera più completa il nostro sistema durante il caricamento è necessario conoscere l'andamento del gap tra CGS e PGS e la variazione della struttura a bande e, quindi, della densità degli stati in funzione del caricamento. In fig. 5.11 riportiamo la densità degli stati per il sistema PdH_{1.0}. Si può notare come i valori non cambino molto per energie comprese 0.2 e 0.6Ry, mentre si ha la formazione di nuovi stati per energie minori di 0.2Ry e maggiori di 1Ry, dovuti all'ibridizzazione dei 2 orbitali s dell'idrogeno (o deuterio) con gli orbitali 4d-5s del palladio. In questo caso il numero totale degli stati non è più 12, ma diventa 14, mentre l'energia di Fermi aumenta fino ad un valore pari a $\epsilon_F=8.663\text{eV}$. Tenendo conto della nuova energia di Fermi e della nuova densità di elettroni ($11 \cdot 6.8 \cdot 10^{22}$ invece di $10 \cdot 6.8 \cdot 10^{22}$) i contributi (116) e (117) al gap tra CGS e PGS diventano $\epsilon_C=9.7\text{eV}$ e $\epsilon_P=5.2\text{eV}$, la cui somma è pari a 14.9eV contro i 13.5eV del caso relativo al palladio non caricato. D'altra parte anche le frequenze di plasma cambiano a causa della variazione della densità degli elettroni; la frequenza ideale passa da $\omega_p=30.75\text{eV}$ a $\omega_p=32.25\text{eV}$, mentre, per quanto riguarda la frequenza reale, servirebbero dati sperimentali analoghi a quelli di fig. 5.6,

ma relativi a $x=1$, poiché anche piccole variazioni della costante g (90) portano differenze sensibili nella stima delle (97) e (98). Per trarre delle conclusioni semi-qualitative sulle caratteristiche del nostro sistema è, però, sufficiente riferirsi al caso relativo al palladio puro, come faremo nel prossimo capitolo, in quanto l'andamento della Frazione Coerente non dovrebbe variare di molto al crescere del caricamento.

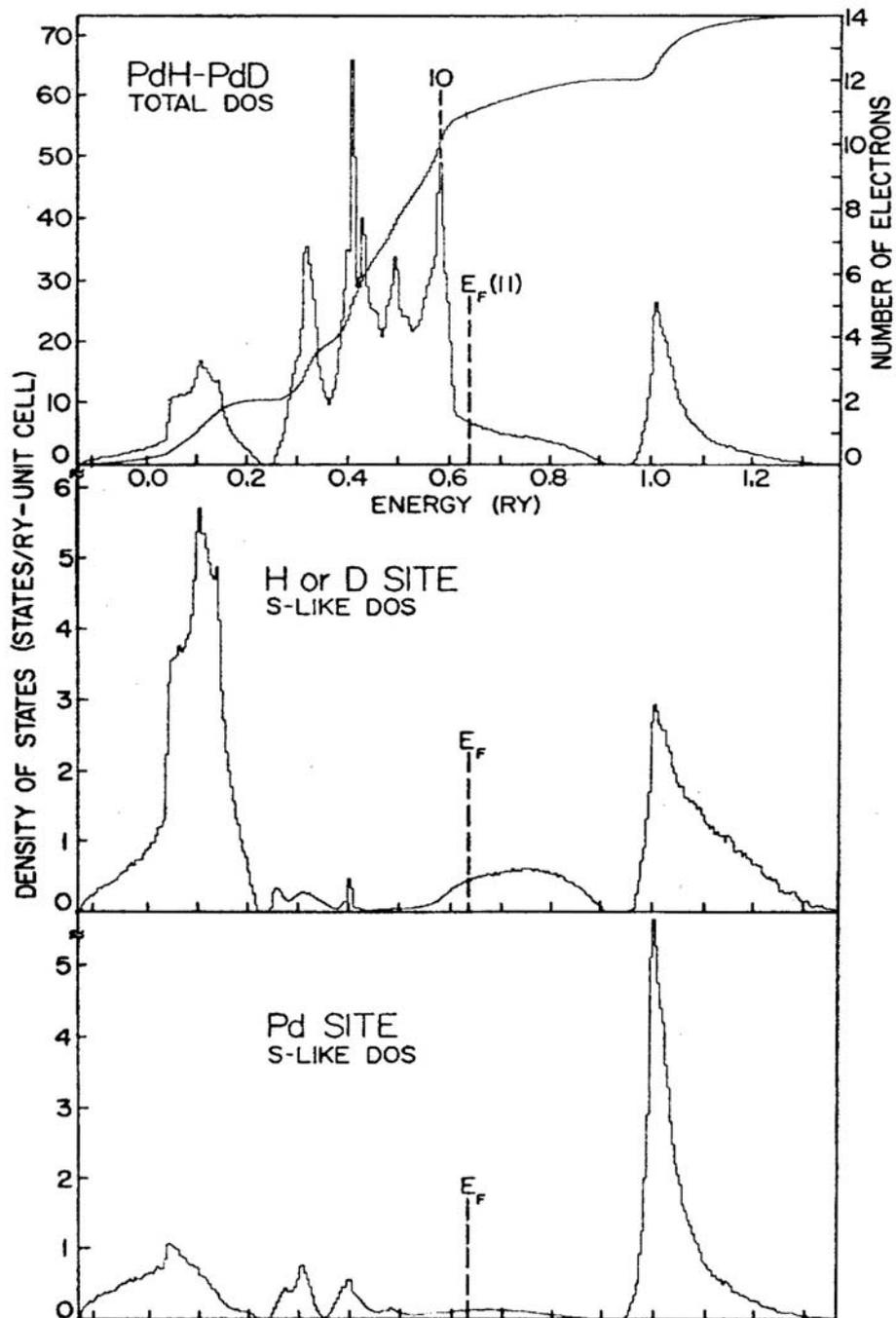


Figura 5.11 - Densità degli stati elettronici per $\text{PdH}_{1.0}$ [34].

5.8 Spiegazione delle anomalie nelle misure di resistenza effettuate e di alcune proprietà note in letteratura, alla luce della QED

Per comprendere meglio l'anomalia osservata nelle misure di resistenza (par. 4.1 e 4.7), che consiste nell'abbassamento del massimo della curva R/R_0 in funzione del caricamento (R_0 è la resistenza per $x=0$) rispetto ai valori noti in letteratura (fig. 2.4), è necessario comprendere se vi sia qualche differenza tra i nostri campioni di palladio e quelli utilizzati per misure simili in altri esperimenti, in quanto, come abbiamo visto (parr. 4.1-4.2-4.3-4.4), il fenomeno non è riconducibile a nessuna delle condizioni sperimentali utilizzate. Generalmente, per le misure di caricamento, vengono utilizzati dei campioni bulk sottoposti ad annealing e che, quindi, presentano strutture abbastanza ordinate, in cui vi sono cristalliti delle dimensioni di circa 1-2 μm , dove per cristallita si intende una zona in cui vi sia perfetta periodicità del reticolo. Come visto in precedenza (par. 2.1), invece, il nostro campione viene depositato su vetrino per sputtering assistito da fascio di ioni, ottenendo spessori di circa 2.5 μm . Questo spessore è tale da non poter parlare di "film sottile", infatti il libero cammino medio degli elettroni di conduzione è dato da $l=(r_s/a_0)^2/\rho_\mu \cdot 92\text{\AA} \cong 110\text{\AA}$, dove $r_s=[3/(4\pi n)]^{1/3}$ ($n=0.6$ elettroni liberi per atomo), a_0 è il raggio di Bohr ($a_0=0.529 \cdot 10^{-8}\text{cm}$) e $\rho_\mu=9.77\mu\Omega\cdot\text{cm}$ è la resistività del palladio, mentre lo spessore del film è circa 230 volte maggiore, escludendo quindi fenomeni tipici di strutture "sottili". L'anomalia dei nostri campioni potrebbe, però, risiedere nella "qualità" della struttura reticolare: essi, infatti, non vengono sottoposti ad alcun trattamento di annealing e vengono depositati su un supporto a temperatura ambiente. Ci aspettiamo, quindi, che la struttura reticolare sia piuttosto disordinata e i cristalliti abbiano dimensioni molto più ridotte rispetto agli 1-2 μm dei campioni bulk generalmente preparati per questo tipo di misure.

Per studiare il reticolo del catodo di palladio sono state effettuate misure di diffrazione di raggi X, che ci permettono di studiare la lunghezza media di coerenza, cioè la dimensione media dei cristalliti lungo alcune direzioni. In fig. 5.12 sono riportati i risultati delle analisi effettuate per due campioni, uno depositato senza assistenza

ionica e uno con assistenza ionica. Dalla larghezza dei picchi è possibile valutare la lunghezza media di coerenza L . In fig. 5.13 è riportato il fit del picco (111) relativo al campione depositato con assistenza ionica, poiché durante l'esperimento utilizzeremo solamente catodi di palladio preparati con questa modalità.

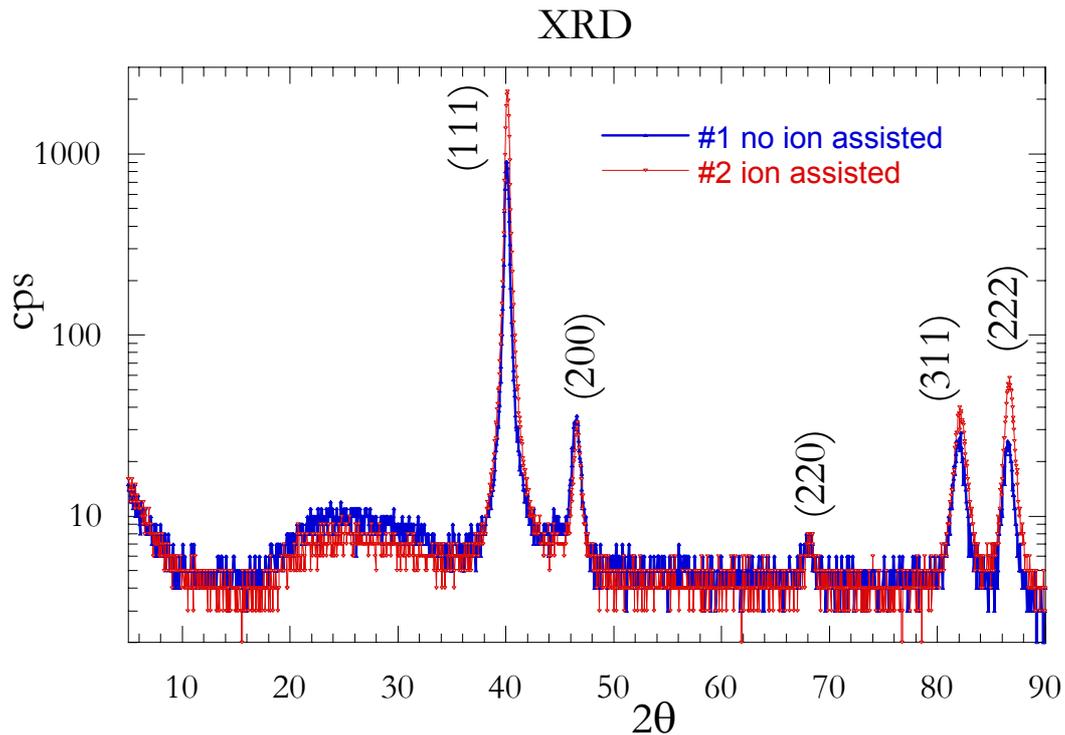


Figura 5.12 – Spettro a raggi X relativo al campione di palladio depositato per sputtering con o senza assistenza ionica.

Dal fit riportato in fig.5.13 è possibile stimare la dimensione media dei cristalliti pari a circa 220\AA , valore, come ci attendevamo, molto minore rispetto ai campioni bulk. La dimensione stimata è relativa alla direzione (111), perpendicolare alla superficie del film, mentre non si possono avere informazioni analoghe relative ai piani paralleli alla superficie.

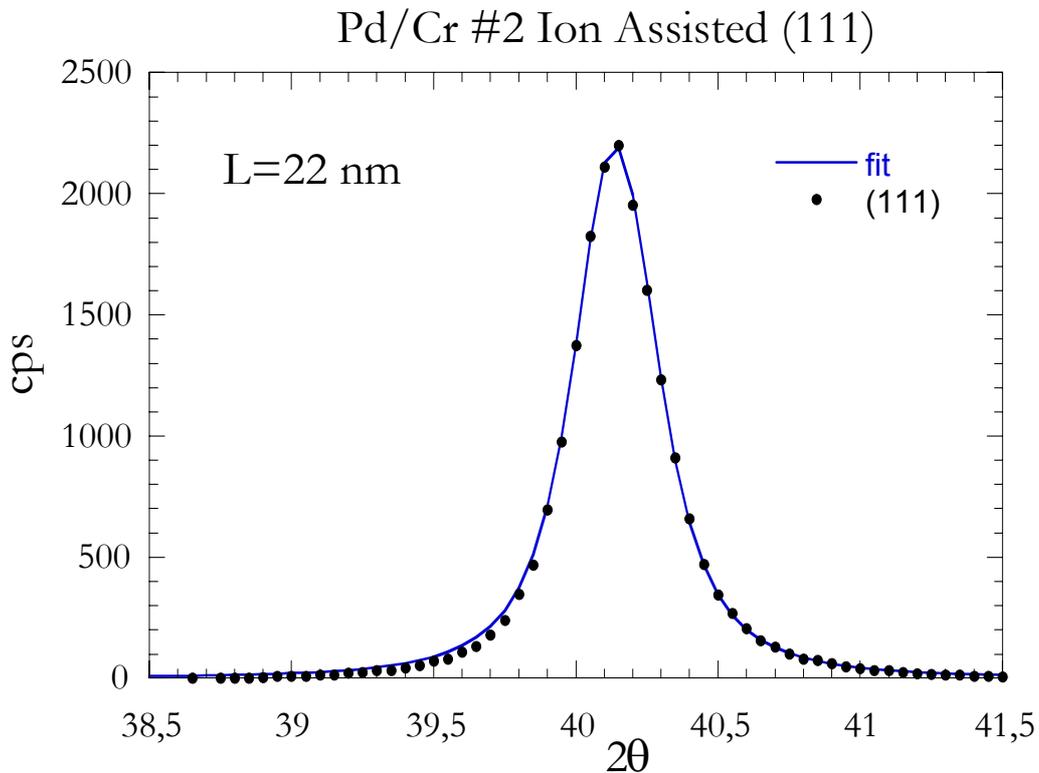


Figura 5.13 - Fit del picco (111) relativo al campione depositato con assistenza ionica.

Ulteriori informazioni possono essere, però, ottenute analizzando la figura di tessitura riportata in fig. 5.14. Dall'elevata intensità di conteggi nella zona centrale è possibile concludere che la maggior parte dei cristalliti ha l'orientazione (111), mentre la buona simmetria di rotazione della figura polare indica che i cristalliti, pur avendo tutti la stessa direzione, sono ruotati intorno a tale asse in maniera casuale ed omogenea. Possiamo, quindi, concludere che il campione di palladio è costituito da una serie di nanocristalli orientati perpendicolarmente alla sua superficie, con una dimensione media, lungo questa direzione, pari a 220Å e ruotati intorno ad essa in maniera omogenea.

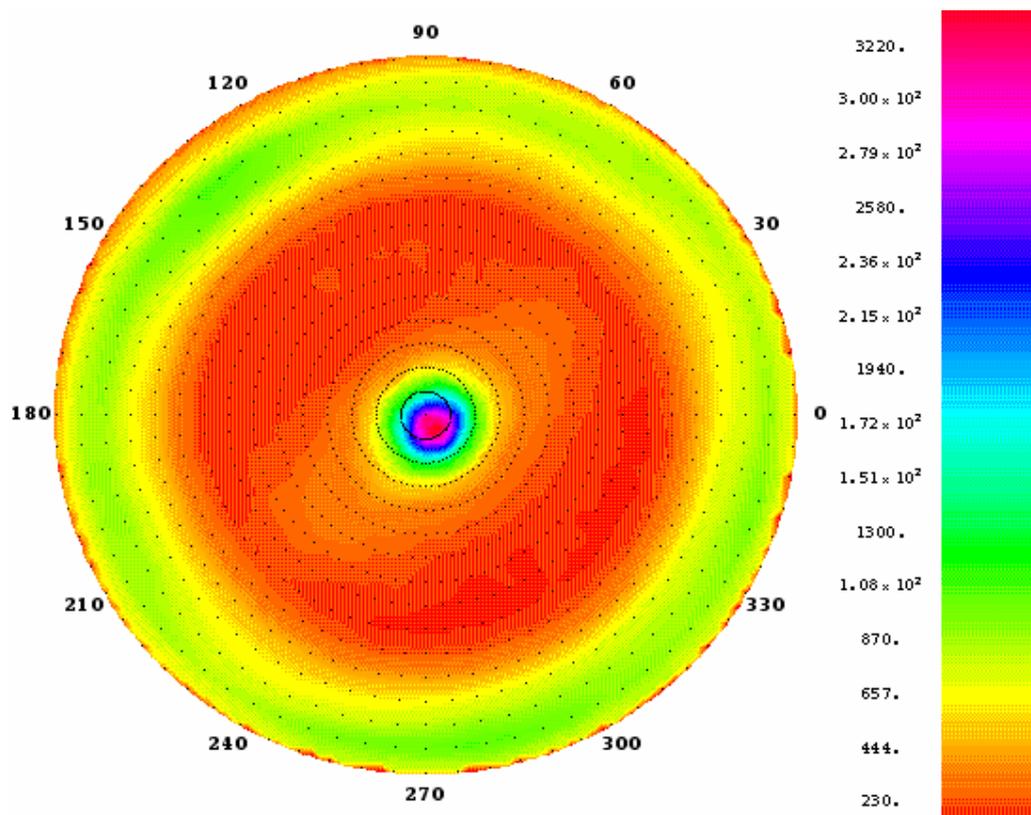


Figura 5.14 - Figura di tessitura relativa alla direzione (111).

Si può notare come la dimensione media dei cristalliti (220\AA) sia leggermente inferiore alla dimensione dei Domini di Coerenza ($2\cdot 130\text{\AA}$), come calcolato nel paragrafo precedente. La coerenza del plasma degli elettroni 4d-5s è fondamentale ai fini delle proprietà del sistema; come abbiamo già visto, è la loro oscillazione coerente che crea una buca di potenziale tale da permettere la ionizzazione del deuterio all'interno del reticolo [25]. Le buche di potenziale sono state, però, calcolate in corrispondenza dei siti ottaedrici ipotizzando un reticolo perfetto e un'oscillazione coerente, quindi nella stessa direzione, di tutti gli elettroni. Nel nostro caso abbiamo, invece, dei nanocristalli che sono ruotati tra di loro, configurazione che ostacolerà un'oscillazione nella stessa direzione degli elettroni che si trovano in due cristalliti diversi. Il singolo Dominio di Coerenza troverà difficoltà ad espandersi verso zone

difettate e rimarrà, di fatto, vincolato ad avere un raggio medio inferiore a quello che avrebbe alla stessa temperatura in un cristallo perfetto. Dal grafico 5.9 si può vedere come la diminuzione della dimensione del Dominio di Coerenza corrisponda ad un aumento della “temperatura efficace” del sistema. Nel grafico 5.15 riportiamo un particolare del grafico 5.9, in cui viene evidenziato il valore del raggio medio del Dominio di Coerenza del plasma di elettroni 4d-5s in funzione della temperatura.

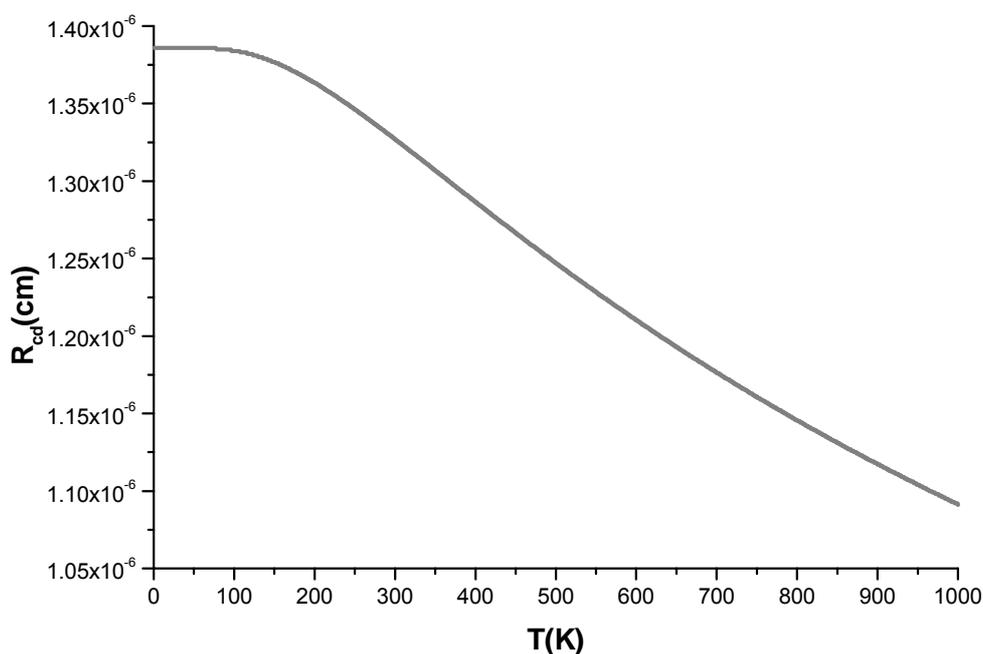


Grafico 5.15 - Andamento del raggio del Dominio di Coerenza in funzione della temperatura, per il plasma di elettroni 4d-5s (particolare del graf. 5.9).

Dal grafico 5.15 si conclude che se si vincola la dimensione lineare del Dominio di Coerenza al valore di 110\AA il sistema si comporta come se si trovasse ad una temperatura maggiore di circa 600°C . Questo valore costituisce una sovrastima, in quanto il meccanismo di soppressione del dominio di coerenza non sarà così netto come è stato descritto; in realtà il confine dei cristalliti può essere costituito non da brusche interruzioni della periodicità, ma semplicemente da vacanze o da dislocazioni che alterano lievemente la periodicità. E', dunque, verosimile che la dimensione dei Domini di Coerenza non venga soppressa fino a 110\AA , ma fino ad un valore un po'

maggiore compreso tra 110\AA e 130\AA , corrispondente (vedi graf. 5.15) ad un innalzamento della “temperatura efficace” pari a circa 200-300K. In figura 5.16 sono riportati i valori della resistività del palladio in funzione del caricamento in idrogeno, per diverse temperature [35]. Dalle curve si può ricavare il massimo valore di $R/R_0=\rho/\rho_0$ relative al caricamento in idrogeno, ma che possono servire come confronto, in quanto la frequenza di plasma degli elettroni 4d-5s non dipende dall’isotopo dell’H assorbito e lo stesso dicasi per il meccanismo di soppressione della Frazione Coerente illustrato in questo paragrafo. I massimi di R/R_0 sono: 1.52 a 729K, 1.59 a 617K e 1.8 a 300K; questi valori stanno su una retta che ha l’espressione: $R/R_{0\text{max}}=(1.996\pm 0.005)-(6.55\cdot 10^{-4}\pm 0.07\cdot 10^{-4})\cdot x$. Nel paragrafo 4.1 si è visto che le misure del massimo di R/R_0 effettuate nella cella elettrolitica davano valori inferiori a quelli attesi di un fattore 0.93, mentre nel par. 4.7 si è evidenziato un abbassamento di un fattore 0.89 e 0.84, per le misure effettuate all’interno del criostato. Questi abbassamenti equivarrebbero ad un innalzamento di temperatura, rispetto a $T=300\text{K}$, di 200, 300 e 400K, valori in accordo con la stima teorica effettuata in precedenza.

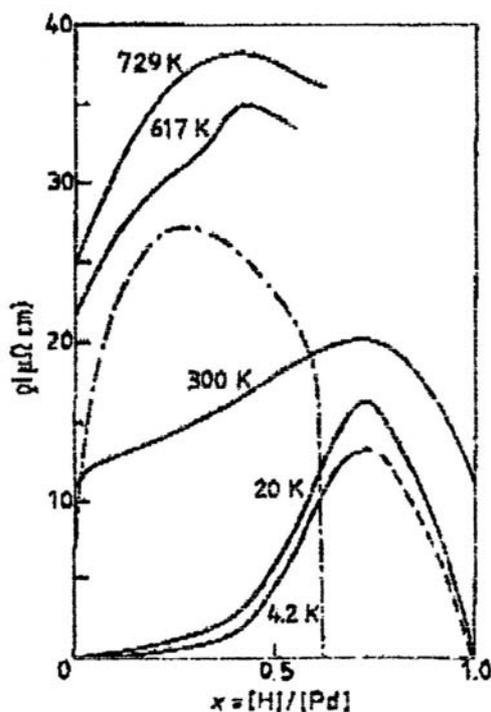


Figura 5.16 - Valore di ρ in funzione del caricamento in idrogeno, per diverse temperature [35].

Per avere una conferma dell'esattezza dell'analisi effettuata, sarebbe, dunque, necessario effettuare una serie di misure di R/R_0 utilizzando gli stessi campioni, ma sottoposti a cicli di annealing, in modo da aumentare la dimensione media L dei cristalliti e verificare che il massimo della curva R/R_0 aumenti e si avvicini al comportamento bulk all'aumentare di L . Esistono però misure di questo tipo [36], riportate in figura 5.17, che sembrano confermare un'ipotesi del genere.

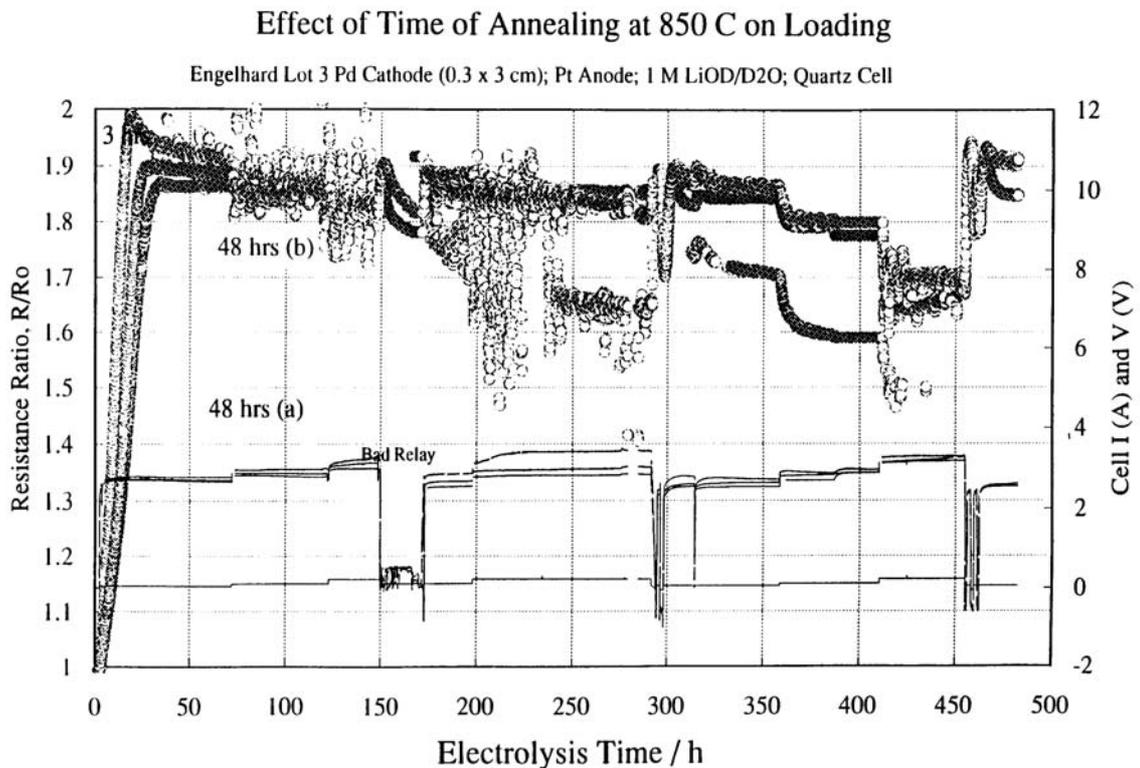


Figura 5.17 - Misure di R/R_0 relative al caricamento in deuterio [36]. La curva di resistenza che ha un massimo pari a circa 1.85 è relativa ad un campione non sottoposto ad annealing; quella che ha un massimo pari a circa 2 è relativa ad un campione sottoposto ad annealing prolungato. Le linee più sottili, nella parte bassa del grafico, rappresentano la corrente di elettrolisi (I) e la tensione tra gli elettrodi (V).

Dalla figura 5.17, si può notare come il massimo delle curve R/R_0 aumenti all'aumentare del tempo di annealing effettuato sul campione, successivamente caricato in deuterio, fino a raggiungere un valore prossimo a 1.98, che costituisce il valore noto per i campioni bulk. In figura 5.18 è, inoltre, riportato il valore del massimo della curva di R/R_0 in funzione della temperatura, relativo ai nostri campioni e ottenuto con

l'apparato sperimentale descritto nei paragrafi 4.5, 4.6 e 4.7. Si nota come il sistema si comporti come se il palladio fosse bulk ($R/R_{0\max}=1.98$, a $T=300\text{K}$) ad una temperatura di circa 200K. Ciò significa che il sistema, a 200K, si comporta come se avesse una temperatura efficace superiore di circa 100K, valore ancora una volta in linea con la previsione teorica.

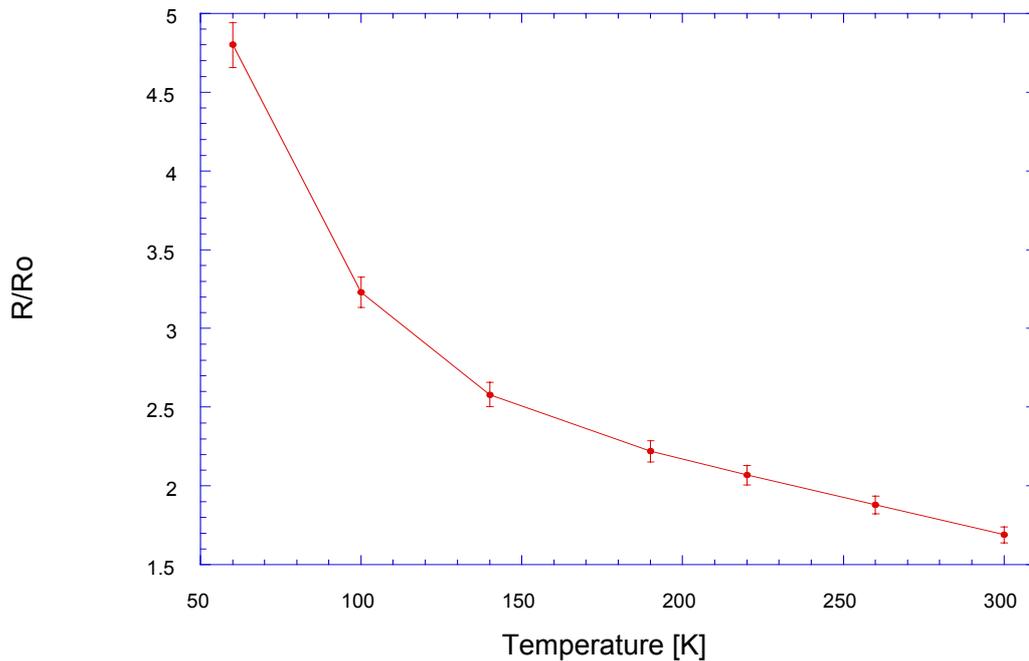


Figura 5.18 - Valore del massimo della curva R/R_0 in funzione della temperatura.

A conferma delle anomalie sperimentali riscontrate e del quadro teorico tracciato, vi sono un'altra serie di risultati ed indicazioni note in letteratura. Questi risultati, come vedremo, dimostrano che utilizzando film di palladio con spessori minori di circa 600\AA , oppure strutture nanocristalline, il diagramma p - x - T (fig. 4.10) presenta delle anomalie: si ha un abbassamento della temperatura critica T_c e la zona di compresenza delle fasi α e β diventa più stretta, ma il comportamento del sistema tende a riavvicinarsi a quello "normale" (con palladio bulk) se il campione viene sottoposto a più cicli di carica e scarica che hanno l'effetto di regolarizzare il reticolo.

In [37] vengono effettuate delle misure di potenziale di equilibrio e di resistenza in funzione del caricamento in idrogeno per film di palladio di diversi spessori, depositati per evaporazione e senza annealing. Dalle figg. 5.19-5.20 si può notare che, per il campione spesso 540Å, la curva di potenziale di equilibrio (+, per il primo assorbimento; □, per il settimo assorbimento), legata all'isoterma p-x-T, si discosta da quella relativa al campione bulk (●) e tende a riavvicinarsi ad essa all'aumentare del numero di cicli di assorbimento. Sempre per lo stesso campione si vede che le curve di R/R_0 presentano un massimo più basso rispetto al campione bulk, di un valore che decresce all'aumentare del numero di cicli di assorbimento di H. Per il campione spesso 120Å, invece, riportiamo l'andamento della curva di R/R_0 , in funzione del caricamento per diverse temperature. Si può notare che il massimo si trova ad un valore di circa 1.3 invece che 1.8 e che il suo valore aumenta al diminuire della temperatura, come visto in precedenza. Da questi dati viene determinata la temperatura critica del sistema T_c per i due campioni. Per quello con spessore di 540 si ottiene $T_c=270K$, mentre per quello con spessore di 120Å si ottiene $T_c=190K$. Questi valori sono da confrontare con la temperatura critica di un campione bulk che è 571K. La conclusione è, dunque che i sistemi si comportano come se si trovassero ad una temperatura effettiva maggiore rispettivamente di 300K e 380K. Poiché il campione non è stato sottoposto ad annealing è possibile ritenere che, per lo spessore di 540Å, vi siano dei cristalliti con dimensione molto minore e simile a quella dei nostri campioni (110Å). Facendo questa ipotesi si ottengono, ancora una volta, dei risultati in buon accordo con la previsione teorica.

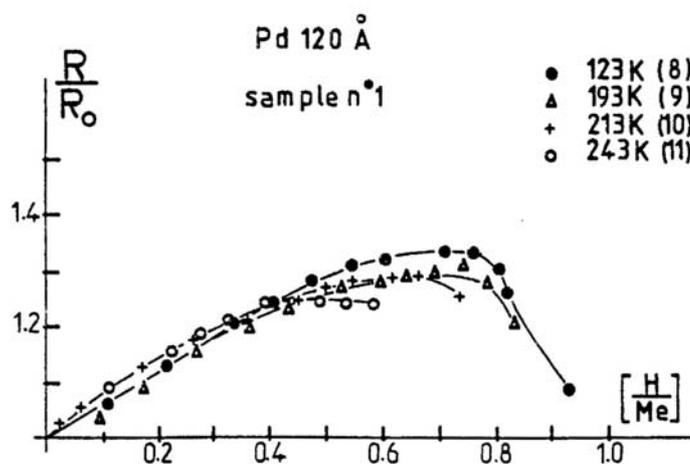


Figura 5.19 - Andamento di R/R_0 in funzione del caricamento in H e della temperatura, per un campione di palladio spesso 120Å.

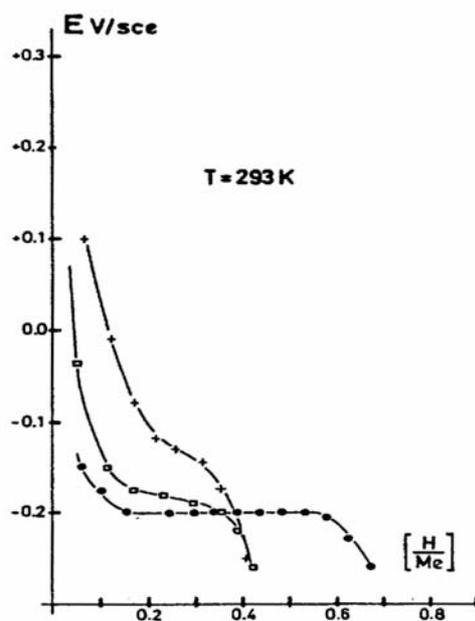
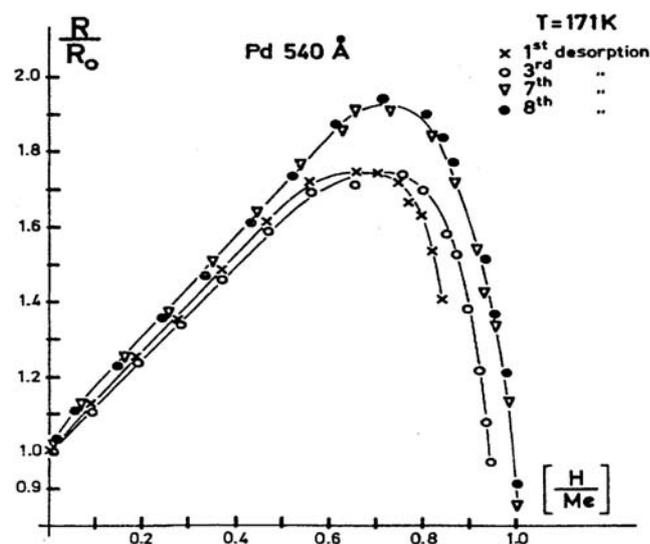


Figura 5.20 - In alto: andamento di R/R_0 in funzione del caricamento in H e del numero di cicli di assorbimento, per un campione di palladio spesso 540Å. In basso: andamento del potenziale di equilibrio in funzione del caricamento e del numero di cicli di assorbimento per lo stesso campione.

In [38] vengono studiate le isoterme di film di palladio caricati in idrogeno e viene mostrato come vi sia un abbassamento di T_c per spessori minori di circa 700Å e come questo fenomeno diminuisca all'aumentare del numero di cicli di assorbimento. Poiché anche questi campioni sono stati depositati per evaporazione senza successivo

annealing, è possibile ritenere che, in realtà, la dimensione dei cristalliti sia pari a qualche centinaio di angstrom.

In [39] vengono studiate le isoterme relative a campioni di palladio di spessore pari a 100-400nm e viene mostrato che il sistema si comporta come se i diagrammi p-x-T fossero rigidamente spostati verso il basso di un valore pari a circa un centinaio di gradi (fig.5.21), cioè, ad una certa temperatura, il sistema si comporta come se fosse ad una temperatura effettiva maggiore. La dimensione, però, dei campioni utilizzati è circa dieci volte maggiore rispetto alla dimensione media del Dominio di Coerenza (260Å) e, inoltre, i campioni sono stati sottoposti ad annealing. Questi risultati, riferiti a spessori così elevati (100-400nm), si discostano sensibilmente da tutti gli altri riportati e questo fa pensare che, in realtà, il processo di deposizione e annealing del palladio non sia molto efficiente e che, anche questi campioni, presentino strutture nanocristalline dell'ordine del centinaio di angstrom, fatto che spiegherebbe anche questi risultati alla luce della teoria esposta.

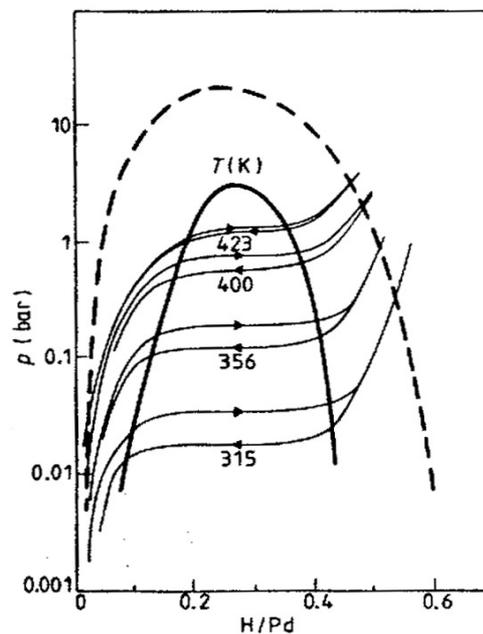


Figura 5.21 - Diagramma pressione-caricamento a diverse temperature [39], per film di palladio di spessore compreso tra 100 e 400nm. La curva di coesistenza delle fasi α e β è rigidamente spostata verso il basso rispetto al caso bulk (linea tratteggiata).

In [40] vengono studiate le isoterme di nanocristalli di palladio di dimensione pari a 100-170Å e viene mostrato che il sistema presenta una regione di coesistenza delle due fasi, più stretta rispetto al caso bulk. Ad esempio il caricamento minimo per cui si ha l'esistenza solo della fase β si sposta da $x=0.575$ a $x=0.45$. Questi risultati sono in accordo con quelli riportati in precedenza e possono venire spiegati con il meccanismo descritto in precedenza.

Infine, in [41], viene studiata la densità degli stati dell'idrogeno all'interno del palladio, nel caso di cluster atomici formati da pochi atomi. In questo caso si ha una prevalenza degli stati superficiali su quelli bulk e, quindi, una diminuzione della densità degli stati, che corrisponde ad un abbassamento della T_c del sistema. In figura 5.22 viene mostrato l'andamento della capacità di assorbimento del palladio a temperatura ambiente a seconda del numero di atomi nel cluster, che tende a 0.6 per $n \rightarrow \infty$. Poiché i cristalliti presenti nei nostri campioni hanno dimensione pari a circa 22nm, il contributo degli stati superficiali, come risulta dal grafico in fig. 5.22, dovrebbe tendere a zero e, quindi, questo meccanismo non può essere utilizzato come spiegazione delle anomalie rilevate dai nostri esperimenti e di quelle riportate in letteratura [37], [38], [39], [40].

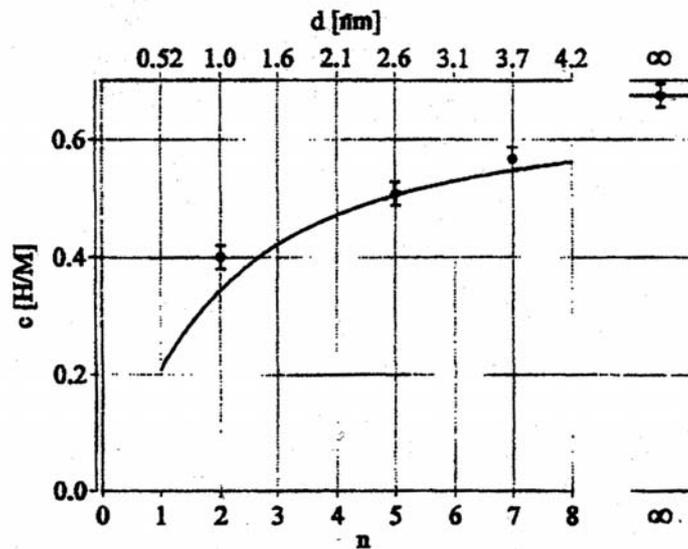


Figura 5.20 - Capacità di assorbimento del palladio a temperatura ambiente, in funzione della grandezza dei nanocristalli [41].

In conclusione, in questo capitolo è stata presentata la teoria della coerenza quanto-elettrodinamica all'interno della materia condensata sviluppata dal Prof. G. Preparata. Sulla base di questa teoria è stato dimostrato che se la struttura del palladio è composta da nanocristalli di dimensioni dell'ordine di 100\AA il sistema Pd/D si comporta come se si trovasse ad una "temperatura efficace" superiore di qualche centinaio di gradi. Grazie a questo meccanismo è possibile spiegare l'abbassamento del massimo della curva R/R_0 in funzione del caricamento da noi misurato (vedi capitolo 4) e una serie di risultati noti in letteratura che dimostrano che, utilizzando film di spessore di poche centinaia di angstrom, la zona di coesistenza delle fasi α e β , nel diagramma delle fasi del sistema (fig. 4.10), diventa minore e risulta traslata rigidamente verso il basso, cioè il sistema si comporta come se la temperatura "efficace" fosse maggiore di quella effettiva.

Bibliografia

- [1] M.Fleischmann, S.Pons e M.Hawkins, *J. Electroanal. Chem.*, 261 (1989) 301.
- [2] Y.Fukai, "The Metal-Hydrogen System", *Springer Series in Materials Science 21*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1993.
- [3] J.Balej e J.Divisek, *J. Electroanal. Chem.*, 278 (1989) 85.
- [4] P.K.Subramanyan in J.O.M.Bockris, B.E.Conway, E.Yeager e R.E. White (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol.4, Plenum Press, New York, 1981, pagg.411-462.
- [5] D.Aabriola et al., *J. Electroanal. Chem.*, 265 (1989) 355.
- [6] J.Balej, *Int. J. Hydrogen Energy*, 10 (1985) 365.
- [7] Ya.Z.Kazavchinskii et al., *Heavy Water, Thermophysical Properties*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1971, pag. 9.
- [8] M.Fleischmann, S.Pons et al., *J. Electroanal. Chem.*, 287 (1990) 293.
- [9] T.B.Flanagan e J.F.Lynch, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 444.
- [10] M.W.Breiter, "Electrochemical Processes in Fuel Cells", Springer, Berlin,1969, pagg.106, 187, 201.
- [11] F.G.Will, *J. Electroanal. Chem.*,426 (1997) 177.
- [12] J.E.Jones et al., *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 6973.
- [13] G.Preparata., "QED Coherence in Matter", World Scientific, Singapore, 1995.
- [14] Y.Aharanov e D.Böhm, *Phys. Rev.*, 115 (1959) 485.
- [15] M.C.H. McKubre et al, *Proc. ICCF4*, pg.5-1, Lahaina, Maui, Hawaii (1993).
- [16] S. Crouch-Baker et al, *Z. Phys. Chem*, Bd.204, S. 247-254, (1998).
- [17] P.W.Kruse et al., "Elements of Infrared Technology", John Wiley & Sons., Inc., New York, 1962.
- [18] R.P.Feynman et al., "Lectures on Physics", vol.III, Addison Wesley Publishing Company, 1965.
- [19] G.Alefeld e J.Völkl, "Hydrogen in Metals II", Springer-Verlag (1978).

- [20] P.W. Atkins, "Physical Chemistry", VI ed., Oxford University Press.
- [21] S.E. Segre et al., A search for neutron emission from deuterated palladium, "Understanding Cold Fusion Phenomena", Conference Proceedings, Vol. 24, The Italian Physical Society, 155 (1990).
- [22] G. Walker, "Cryocoolers", Plenum Press, 1983.
- [23] K. White, "Experimental Techniques in Low-Temperature Physics", Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [24] E. Del Giudice, R. Mele e G. Preparata, Mod. Phys. Lett. Vol.7 n.28, 1993, 1851.
- [25] F. Taddei, "Analisi teorica del sistema Pd/H", Tesi di laurea, Università degli Studi di Milano, 1995.
- [26] A. Coehn, Z. Elek. 35, (1929) 676.
- [27] A.H. Verbruggen, R. Griessen e J.H. Rector, Phys. Rev. Lett. 52, (1984), 1625.
- [28] J.E. Worsham et al., J. Phys. Chem. Sol., 3, (1957), 303.
- [29] J.M. Rowe et al., Phys. Rev. Lett., 33, (1974), 1297.
- [30] D.S. MacLachlan et al., Sol. St. Comm., 17, (1975), 281.
- [31] M. Nishijima et al., Sol. St. Comm., 58, (1986), 75.
- [32] W.A. Harrison, "Electronic Structure and Properties of Solids", Freeman and Company, San Francisco (1980).
- [33] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, "Solid State Physics", Saunders College Publishing, 1976.
- [34] D.A. Papaconstantopoulos et al., Phys. Rev. B, 17, (1978), 141.
- [35] B.M. Geerken e R. Griessen, J. Phys. E: Met. Phys., 13, (1983), 963.
- [36] M. McKubre et al., ICCF4 Proceedings, Electric Power Research Institute, Palo Alto, 1994, pag. 5-15.
- [37] M. Nicolas et al., J. Appl. Phys., 60, (1986), 3125.
- [38] Ming-Way Lee e R. Glosser, J. Appl. Phys., 57, (1985), 5236.
- [39] R. Feenstra et al., J. Phys. F : Met. Phys., 13, (1983), L13-L18.
- [40] H. Natter et al., J. All. Comp., 253-254, (1997), 84.
- [41] A. Züttel et al., J. All. Comp., 293-295, (1999), 472

Per finire, vorrei sottolineare che questa tesi non ha la pretesa di dimostrare l'esistenza di fenomeni "esotici" o di nuove teorie "universali", ma vuole essere, semplicemente, la testimonianza di un lavoro serio e impegnativo su un argomento molto controverso, che necessita, in futuro, di un approfondimento ulteriore. Colgo, inoltre, l'occasione per una serie di ringraziamenti.

Il primo ringraziamento va al Prof. G. Preparata, grazie al quale ho intrapreso questo lavoro. Ci sono mancati molto il suo entusiasmo e le sue conoscenze.

Un ringraziamento al Prof. E. Del Giudice, dell'Università degli Studi di Milano, alla Dott.ssa A. De Ninno e al Dott. A. Frattolillo, dell'E.N.E.A. di Frascati, che mi hanno seguito nell'attività sperimentale e teorica.

Un ringraziamento al Prof F. Scaramuzzi e al Dott. P. Tripodi, dell'E.N.E.A. di Frascati, per avermi permesso di effettuare misure di caricamento in gas; al Dott. Ianniello, dell'E.N.E.A. della Casaccia, per la calibrazione delle termoresistenze; al Dott. Martelli e al Dott. Rinaldi, dell'E.N.E.A. di Frascati, per le analisi ai raggi X dei campioni di palladio; al Dott. S. Barbanera, dello I.E.S.S. del CNR, per la meticolosa realizzazione dei catodi di palladio; alla Dott.ssa A. Rizzo, dell'E.N.E.A. di Frascati, per l'aiuto nello studio dell'elettrochimica; alla Dott.ssa M. Cola, dell'Università degli Studi di Milano, per l'aiuto nello studio della teoria della QED; al Dott. Moriani, al Dott. Pullia e al Dott. Visca, dell'E.N.E.A. di Frascati, per l'aiuto nello sviluppo della calorimetria con camera a infrarossi; al Dott. A. Trasarti e a M. Veschetti per l'assistenza nello sviluppo del sistema di acquisizione dati.

Un ringraziamento va anche al Prof. M. Fleischmann, per i preziosi insegnamenti; al Dott. V. Violante, dell'E.N.E.A. di Frascati, al Dott. Spallone e al Dott. Celani, dell'INFN di Frascati, e al Dott. L. Gamberale, dell'Università degli Studi di Milano, per le numerose chiacchierate; al Dott. P. Milani e alla Dott.ssa C. Lenardi, dell'Università degli Studi di Milano, per l'attenzione riservatami; a tutti i tecnici dell'E.N.E.A. di Frascati, tra i quali D. Lecci e L. Martinis, per la loro disponibilità.

Ringrazio il mio amico Alessandro Bulfone, che ha condiviso con me questa esperienza.

Un ringraziamento particolare va a Fabrizio Marini, Luigi Verdini e Luciano Mori, dell'E.N.E.A. di Frascati, grazie alla bravura dei quali si realizzano i sogni delle persone.

L'ultimo ringraziamento è per il Prof. Luigi Zanotti, dell'Università degli Studi di Milano, il quale, con la sua grandissima disponibilità, ha permesso la conclusione del lavoro.

**LA BELLEZZA E IL BENE SONO DEL CIELO.
LA SCIENZA E' SULLA TERRA E STRISCIA.**

O. Redon

