

Introduzione ai **processi nucleari** a bassa energia nella materia condensata

VITTORIO VIOLANTE*
EMILIO SANTORO**
FRANCESCA SARTO**
LUIGI CAPOBIANCO***
ALBERTO ROSADA****

ENEA,

*UTS Fusione,

**Tecnologie Fisiche Avanzate

***Ospite c/o i Laboratori ENEA di Frascati

****UTS, Materiali e Nuove Tecnologie

Vengono riportate le analisi di evidenze sperimentali relative a possibili fenomeni nucleari a bassa energia nella materia condensata. Storia, risultati salienti e una loro possibile interpretazione teorica

studi & ricerche

Introduction to **low-energy nuclear processes** in condensed matter

Abstract

The controversy that arose in the late 1980s regarding the alleged discovery of nuclear fusion at room temperature never halted experimental activities in this field. Back in the laboratory, they have continued to produce a series of extremely encouraging results, all evidencing aspects of a highly complex phenomenology involving low-energy nuclear processes that occur, under certain conditions, in condensed matter. Moreover, a great deal of theoretical work has been done on these aspects. This is the first of a series of articles presenting research activities in this field and the results already obtained at the ENEA laboratories.

A distanza di circa quattordici anni dall'annuncio dell'ottenimento di reazioni nucleari in reticoli metallici a temperatura ambiente, nonostante il generale scetticismo da parte della maggior parte della comunità scientifica internazionale, in numerosi e prestigiosi laboratori internazionali continua un interessante lavoro di ricerca non privo di risultati promettenti.

A tale riguardo e con lo scopo di fornire sia una *review* dello stato dell'arte sia una possibile interpretazione del fenomeno, si vuole affrontare il problema delle Reazioni Nucleari a Bassa Energia nella materia condensata nell'ambito di una descrizione basata sullo studio dei processi nucleari che hanno luogo nei plasmi densi. La cornice teorica proposta, fondata su una visione elettrodinamica dei fenomeni, riconduce la materia condensata, nelle condizioni che caratterizzano il manifestarsi dei fenomeni oggetto dello studio, ad un plasma denso.

Gli argomenti esposti sono stati, nella quasi totalità dei casi, pubblicati (da alcuni degli autori) nella letteratura internazionale.

Un rapido excursus sui risultati sperimentali più significativi può consentire di comprendere la grande diversificazione degli approcci sperimentali.

Evidenze di fenomeni riconducibili a processi nucleari a bassa energia si sono manifestate in esperimenti di calorimetria accompagnati da misure di ^4He e raggi X, durante esperimenti elettrochimici con catodi di palladio (lamine o *rod*). Catodi a doppia struttura hanno prodotto un imponente spostamento della composizione isotopica, rispetto al valore naturale tra ^3He e ^4He . Esperimenti condotti stimolando con ultrasuoni un sistema di nano-particelle in acqua pesante hanno mostrato con chiarezza una produzione di eccesso di potenza e di ^4He ; analoghi esperimenti effettuati stimolando con luce laser un sistema di nano-particelle confinate in un ambiente di deuterio gas hanno evidenziato, con la medesima chiarezza, una produzione di eccesso di potenza e di ^4He . Micro-particelle

di palladio depositate su particolari supporti dielettrici, in presenza di deuterio gassoso hanno manifestato un evidente innalzamento di temperatura del letto con associata produzione di ^4He . Emissione di raggi X e forti spostamenti della composizione isotopica di alcuni elementi, talvolta accompagnati da produzione di eccesso di potenza, sono stati osservati con esperimenti elettrolitici condotti su film di metalli quali palladio e nichel; analoghi risultati sono stati ottenuti bombardando membrane o film sottili di palladio deuterato con particelle cariche, come, ad esempio, ioni deuterio. I risultati poc'anzi citati si riferiscono ad esperimenti condotti in prestigiosi laboratori di ricerca governativi, universitari o di grandi industrie. Lo scopo principale di questa *review* è quello di offrire, prendendo spunto dalle evidenze sperimentali, una visione in grado di ricondurre l'insieme delle osservazioni, anche se apparentemente molto diversificate tra esse, all'interno di un'unica cornice teorica derivata dalla rappresentazione dei fenomeni come processi elettrodinamici in plasmi densi.

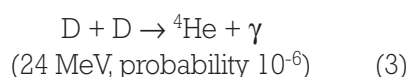
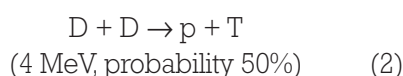
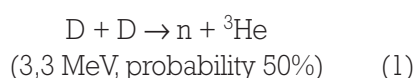
La problematica verrà affrontata attraverso una iniziale esposizione delle principali caratteristiche dei sistemi metallo idrogeno, con particolare riferimento agli idruri, a cui farà seguito una trattazione del problema della solubilizzazione dell'idrogeno e dei suoi isotopi nei reticoli metallici, sia attraverso un'analisi delle problematiche relative ai problemi di equilibrio termodinamico, sia attraverso una trattazione teorica dei processi di non equilibrio legati alla cinetica diffusionale nel reticolo. Verranno quindi affrontati gli aspetti di natura elettrodinamica, con particolare riferimento ai fenomeni collettivi degli elettroni e poi si esporrà uno studio, che parte, appunto, dalla natura elettrodinamica dei fenomeni, al fine di presentare sia una descrizione analitica di possibili meccanismi collisionali, all'interno del reticolo, sia una interpretazione dello spostamento dei canali di reazione rispetto a quanto generalmente osservato nei pla-

smi non densi o nel vuoto. Infine si affronterà il problema generale dei fenomeni di trasmutazione a bassa energia.

L'inizio

Durante il mese di marzo del 1989 due eminenti elettrochimici, M. Fleishmann e S. Pons, dettero l'annuncio della scoperta che nuclei di deuterio (D), confinati nel reticolo metallico del palladio (Pd), davano luogo a reazioni di fusione nucleare a temperatura ambiente (fusione fredda)¹. Il fenomeno forniva essenzialmente eccesso di potenza (come produzione di eccesso di calore) durante il caricamento, in elettrolisi con acqua pesante, di catodi di palladio; l'entità del calore prodotto era tale da rendere difficile se non impossibile una interpretazione in termini di reazione chimica. I bilanci di energia portavano a concludere che per spiegare l'entità dell'eccesso era necessario ritenere che esistessero legami chimici dell'ordine di diverse decine o centinaia di eV. La riproducibilità del fenomeno, tuttavia, risultava essere molto modesta.

La reazione di fusione tra nuclei di deuterio (D) è stata ampiamente studiata nella fisica nucleare e i canali di reazione noti, quando il processo avviene nel vuoto o in un plasma non denso sono:



Il primo *step* della reazione è sempre la formazione di un nucleo eccitato di ${}^4\text{He}$ (instabile a causa dell'eccesso di energia); questo prodotto instabile decade, pertanto, secondo i canali (1-3).

I gruppi di ricerca, che inizialmente studiarono il fenomeno della fusione fredda, osservarono produzione di eccessi di potenza, con scarsa riproducibilità e senza signifi-

ficativa emissione di prodotti di reazione attesi, come previsto dai canali di reazione noti.

Neutroni e trizio, anche se con tecniche differenti, possono essere rivelati senza alcuna particolare difficoltà, pertanto, nella fase iniziale degli studi, queste ceneri nucleari sono state cercate come firma del processo nucleare ritenuto responsabile della produzione dell'eccesso di potenza talvolta osservato. Tuttavia le misure dimostravano che la produzione di trizio e di neutroni era diversi ordini di grandezza minore del valore atteso sulla base dell'eccesso di calore prodotto.

La scarsa riproducibilità, insieme all'assenza di neutroni durante la produzione di eccesso di potenza, convinse la maggior parte della comunità scientifica che il fenomeno annunciato era essenzialmente un errore o, al più, un processo sconosciuto di natura chimica. Tuttavia quest'ultima interpretazione obbligava ad accettare, come menzionato poc'anzi, l'esistenza di legami chimici di diverse decine o centinaia di eV. Questa situazione dette origine ad una controversia che si manifestò attraverso molte conferenze e *workshop* durante il primo anno dopo l'annuncio. Alcuni prestigiosi laboratori furono coinvolti con il compito di investigare il fenomeno. Le risposte furono, in generale, negative e la fusione fredda non fu accettata dalla comunità scientifica e fu definita cattiva scienza. Solo alcuni laboratori decisero di continuare a lavorare in questo campo così controverso. Nel 1991, in occasione della Seconda Conferenza Internazionale sulla Fusione Fredda, svoltasi a Como, lo scienziato statunitense Melvin Miles, del Naval Research Laboratory, per primo, mostrò risultati che sottolineavano l'origine nucleare del fenomeno, attraverso una correlazione tra la produzione di eccesso di potenza e la produzione di ${}^4\text{He}$ quale cenere nucleare². Inoltre Miles dimostrò che durante la produzione dell'eccesso di potenza venivano emessi raggi X di bassa energia. Questo

risultato, anche se ottenuto con scarsa riproducibilità, fu molto importante, in quanto dimostrava che la reazione $D + D$, nel reticolo del palladio, avveniva con produzione di ^4He e calore, seguendo, pertanto, un canale di decadimento diverso rispetto a quelli relativi alla stessa reazione quando essa decorre nel vuoto o in un plasma non denso. Questa situazione era stata, peraltro, prospettata teoricamente dal fisico italiano Giuliano Preparata³.

La modesta riproducibilità fu la principale ragione per cui la fusione fredda fu respinta dalla comunità scientifica internazionale, anche se è lecito ricordare che la storia della scienza insegna che, talvolta, la modesta riproducibilità non impedisce che una nuova scoperta o un nuovo fenomeno vengano accettati come tali. Parlando di riproducibilità è stato detto⁴: "(...) Cosa significa riproducibile? Consideriamo un semplice esperimento da banco. Quando lo conduciamo scegliamo un campione e definiamo una procedura, quindi otteniamo dei risultati. Se riusciamo ad ottenere gli stessi risultati utilizzando lo stesso tipo di campione e la stessa procedura possiamo dire che l'esperimento è riproducibile. Uno stadio successivo consiste nel descrivere l'esperimento in una pubblicazione scientifica, in maniera tale che ogni altro ricercatore che effettua lo stesso esperimento, basandosi sul contenuto della pubblicazione, ottenga gli stessi risultati. Immaginiamo ora di condurre il nostro esperimento, prendendo nota accuratamente dei suoi parametri (campione e procedura), tuttavia, questa volta, la ripetizione dell'esperimento non consente di ottenere gli stessi risultati; in questo caso l'esperimento risulta essere irriproducibile. Esistono due possibili spiegazioni: o il primo esperimento era sbagliato oppure non abbiamo usato un campione identico e/o non abbiamo seguito la stessa procedura. Se il riesame del primo esperimento conduce alla conclusione che la misura era corretta e attendibile non resta che accettare la seconda

spiegazione. A tal punto ha inizio una ulteriore fase della nostra ricerca: possiamo cercare di comprendere quali siano gli aspetti, mal compresi, nella scelta del campione e della procedura, che possono aver condizionato i risultati. Non è corretto affermare, come molti hanno fatto per la fusione fredda, che l'assenza di riproducibilità equivale ad un esperimento errato. (...)".

Nel 1992, presso il Centro Ricerche ENEA di Frascati, furono condotti esperimenti, con un accurato calorimetro a flusso, utilizzando elettrodi ottenuti da una lamina di palladio. I primi tre esperimenti, per i quali si utilizzava la stessa procedura, dettero, senza ombra di dubbio, evidenza di produzione di eccesso di potenza molto al di sopra della potenza immessa, con un segnale che era circa due ordini di grandezza più elevato dell'errore sperimentale.

Purtroppo il palladio a disposizione non consentì di realizzare più di tre elettrodi, pertanto, una volta utilizzato il materiale disponibile, si rese necessario l'acquisto di una nuova lamina di palladio, la quale, pur avendo le stesse caratteristiche commerciali della prima, proveniva da un diverso *batch* di produzione. La nuova serie di esperimenti, condotti con il nuovo materiale, osservando la stessa procedura adoperata nella prima serie, non fornì alcun eccesso di potenza significativo dopo settimane di elettrolisi.

Questa esperienza, alla luce dei risultati ottenuti, mostrava, come vedremo nel seguito, che il fenomeno della fusione fredda è un fenomeno a soglia. Ciò indusse ad intraprendere uno studio sugli aspetti metallurgici del palladio e sui meccanismi di trasporto degli isotopi dell'idrogeno nel reticolo.

Gli sviluppi storici e lo stato dell'arte

Nel 1993, nel corso della Terza Conferenza Internazionale sulla Fusione Fredda, un altro scienziato statunitense, M. McKubre dello Stanford Research Institute della

California, mostrò un altro importante risultato con il quale si metteva bene in evidenza che la produzione di eccesso di potenza era un fenomeno a soglia, il quale aveva luogo, a temperatura ambiente, solo quando la concentrazione del deuterio nel palladio, espressa in frazione atomica, risultava circa eguale all'unità⁵. Inoltre, i dati sperimentali mostravano anche che, al disopra della soglia di innesco, l'eccesso di potenza aveva un comportamento parabolico rispetto all'aumentare della concentrazione di deuterio. Tale risultato fu di importanza fondamentale per lo sviluppo degli studi di scienza dei materiali svolti presso i Laboratori ENEA di Frascati nell'ambito del programma di ricerca sulla fusione fredda. Si comprese l'importanza, ai fini della riproducibilità, della conoscenza dello stato del materiale metallico. L'attenzione si spostò quindi dal problema della riproducibilità della produzione di eccesso di potenza a quello della riproducibilità delle condizioni in cui questo fenomeno aveva luogo. Questa impostazione, nel tempo, è risultata essere molto efficace ai fini del controllo del fenomeno e della sua riproducibilità, in particolare su campioni robusti di palladio, quali, ad esempio, lamine e membrane, per i quali, alla fine del 1996, si raggiunse

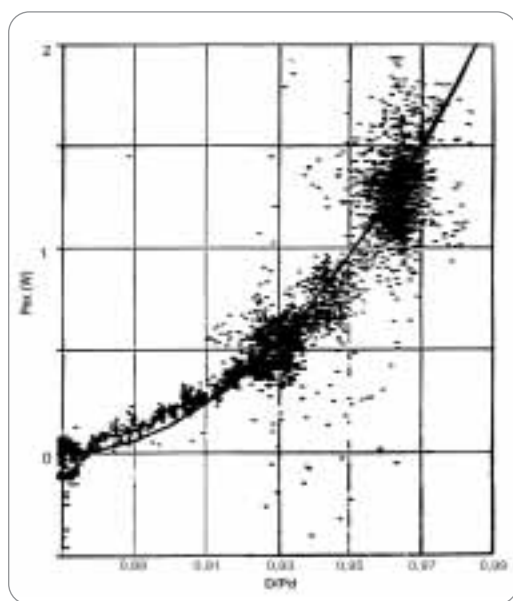
una riproducibilità quasi totale della produzione di eccesso di potenza.

Nel seguito, una parte del lavoro di ricerca fu svolta sia sulla identificazione della struttura metallurgica più idonea all'ottenimento di elevate concentrazioni di deuterio e/o idrogeno nel palladio, sia sulla comprensione teorica dei meccanismi controllanti il processo di solubilità e diffusione del gas nel metallo⁶⁻⁹. Una considerevole produzione scientifica è stata sviluppata, nel recente passato, al fine di ottenere una correlazione tra l'eccesso di potenza osservato e la quantità di ^4He prodotto dalla reazione di fusione ritenuta responsabile della produzione dell'eccesso di potenza¹⁰⁻¹². I risultati, ottenuti con sperimentazioni rigorose, hanno mostrato, al di là di ogni ragionevole dubbio, l'esistenza di un nesso evidente tra l'anomalia termica e la produzione di ^4He , nonché l'emissione di raggi X di bassa energia contestualmente al fenomeno termico.

Uno sviluppo ulteriore della sperimentazione, in tale direzione, si è ottenuto utilizzando catodi a doppia struttura realizzati e sperimentati presso l'Università di Osaka e successivamente sperimentati anche presso Lo Stanford Research Institute della California (SRI)¹³⁻¹⁴. La particolarità dei catodi a doppia struttura risiede nel fatto che delle nano-particelle di palladio poroso (*palladium black*) vengono alloggiare in cilindri di palladio con pareti spesse alcuni millimetri, in grado di sopportare l'elevata pressione di deuterio (500-1000 atm) che si raggiunge all'interno del cilindro durante l'elettrolisi in acqua pesante.

Tali esperimenti evidenziarono molto chiaramente che nella materia condensata potevano aver luogo processi nucleari a bassa energia, in quanto fu possibile rivelare un fortissimo spostamento (fino ad un fattore superiore a 40.000), rispetto al valore naturale, del rapporto isotopico $^3\text{He}/^4\text{He}$. Lo studio dei profili di concentrazione di ^3He nel metallo fecero comprendere che questo isotopo dell'elio era stato prodotto

Figura 1
Eccesso di potenza in funzione della concentrazione di deuterio nel palladio (frazione atomica) (risultato ottenuto da M. C. H. McKubre allo SRI - USA)



dal decadimento del trizio (isotopo radioattivo dell'idrogeno non presente in natura), del quale, in esperimenti di fusione fredda, era già stata segnalata la presenza in quantità non spiegabili con normali processi di arricchimento isotopico. Catodi a doppia struttura sono stati realizzati anche presso i Laboratori ENEA di Frascati e sperimentati, con successo, presso l'SRI¹⁵.

Alcuni gruppi di ricerca preferirono concentrare la loro attenzione su anomalie termiche che si manifestavano in alcuni esperimenti elettrochimici nei quali venivano usati acqua leggera e catodi realizzati con film sottili metallici. A tale proposito, uno studio effettuato dal Fusion Studies Laboratory dell'Università dell'Illinois evidenziò una variazione della composizione isotopica di alcuni elementi presenti nei film metallici utilizzati. Studi analoghi sono stati condotti anche presso l'Università dell'Okkaido in Giappone¹⁶. Tuttavia, molte critiche furono mosse nei riguardi di questi esperimenti, in quanto fu detto che i processi di elettrodeposizione potevano produrre inquinamenti dei film catodici capaci di ridurre fortemente il rapporto segnale rumore. Per questo motivo, gli sviluppi successivi di questi studi furono articolati in maniera tale da rimuovere tali dubbi, monitorando alcuni elementi marcatori e ricorrendo a sofisticate tecnologie per il controllo di eventuali inquinamenti al fine, appunto, di elevare quanto più possibile il rapporto segnale/rumore.

Un importante lavoro, con deuterio gassoso ed isotopi marcatori è stato svolto presso il centro ricerche della Mitsubishi¹⁷. Con una misura XPS (spettroscopia di fotoemissione mediante raggi X) è stata seguita l'evoluzione di isotopi marcatori depositati sulla superficie di un film sottile di palladio, depositato su un sottile strato di CaO, supportato a sua volta da una membrana di Pd. Sui campioni ove era stato depositato Cs si è osservata una progressiva diminuzione del Cs con comparsa di Pr, mentre sui campioni sui quali era stato depositato Sr si

è osservata, in maniera analoga, una progressiva diminuzione dello Sr con comparsa di Mo. Presso l'ENEA sono stati condotti, da chi scrive, esperimenti in elettrolisi su film sottili, rivolti a rivelare emissioni di raggi X e variazioni della composizione isotopica di alcuni elementi marcatori come ad esempio Cu, Zn e Ag¹⁸. Le misure condotte utilizzando un laboratorio classe 1000 e materiali puri, hanno consentito di elevare il rapporto segnale/rumore e di rivelare quindi una emissione di raggi X, nel range di energia compreso tra 2 e 20 keV, da parte di elettrodi a film sottile i quali, all'analisi SIMS (spettroscopia secondaria ionica di massa) o a quella di attivazione neutronica, hanno manifestato una forte variazione della composizione isotopica degli elementi marcatori.

Una particolare attenzione meritano i recenti risultati ottenuti da Y. Arata dell'Università di Osaka¹⁹, il quale è riuscito, stimolando con ultrasuoni nano-particelle di Pd poste in un bagno di acqua pesante, ad ottenere una notevole produzione di eccesso di potenza, accompagnata da una produzione di ⁴He, riconducibile ad un processo di fusione D + D, quale responsabile del fenomeno termico. Lo stesso Arata ha poi ottenuto un analogo risultato stimolando con luce laser nano-particelle di Pd a contatto con deuterio gassoso. Questi ed altri risultati, nel corso degli anni, hanno contribuito a sostenere l'idea che nella materia condensata possano aver luogo, a bassa energia, processi nucleari, con modalità e percorsi differenti rispetto a quelli tipici dei plasmi prodotti in laboratorio.

Materia condensata e decadimento nucleare

È stato detto che occorrono tre miracoli per poter spiegare il decorrere di processi nucleari, come la fusione D + D e più in generale reazioni a bassa energia, nella materia condensata. Il primo miracolo è un aumento imponente della probabilità che av-

venga una reazione nucleare. Se consideriamo, ad esempio, la reazione $D + D$ poc' anzi menzionata ed estrapoliamo alle basse energie le probabilità di reazione note per le alte energie, troviamo che la probabilità per questo evento è più bassa di oltre 50 ordini di grandezza rispetto alla probabilità attesa in base all'eccesso di potenza misurato. Pertanto, non dovrebbe esservi alcuna possibilità che avvenga una reazione di fusione $D + D$ a temperatura ambiente.

Il secondo "miracolo" riguarda l'assenza di una adeguata produzione di trizio e di neutroni, in grado di giustificare la produzione di eccesso di potenza in termini della nota reazione di fusione tra nuclei di deuterio. Occorre pertanto assumere che le probabilità relative delle tre branche (1-3) sono profondamente modificate, dando luogo al seguente scenario: le prime due branche diventano altamente improbabili, mentre la terza, che porta alla formazione di ${}^4\text{He}$, raggiunge una probabilità, che generalmente è circa del 100%.

L'assenza di produzione di raggi γ , tipica della terza branca, rende obbligatoria l'accettazione del terzo "miracolo": l'eccesso di energia, che è pari a 24 MeV per evento, è trasformato, in qualche maniera, in calore, il quale viene poi rilasciato ad una regione del reticolo sufficientemente estesa da poter essere considerata come un *reservoir* infinito.

Nel prosieguo verrà proposto uno sviluppo teorico in grado di fornire una possibile spiegazione dei tre miracoli, i quali, in linea di principio, possono essere chiamati in causa per lo studio di altri processi nucleari a bassa energia osservati nella materia condensata. Con riferimento alla reazione di fusione tra nuclei di deuterio, possiamo dire che la cenere nucleare attesa è proprio ${}^4\text{He}$; per questo motivo la ricerca sulla misura di elio ha assunto una importanza rilevante nello scenario più generale della ricerca di ceneri quale firma del decorrere di fenomeni nucleari nella materia condensata.

Accettare i tre miracoli non comporta, in

nessun caso, la violazione delle leggi fondamentali della fisica: ad esempio, massa ed energia si conservano.

La cornice interpretativa generale deve basarsi sul fatto che proprio lo svolgersi dei fenomeni nella materia condensata, invece che in un plasma o nel vuoto, costituisce la differenza.

Il problema fondamentale diventa il seguente: possiamo accettare che una struttura atomica, come un reticolo metallico, condizioni, in qualche maniera, il percorso di un processo nucleare? E come?

È noto che il sistema atomico è caratterizzato da distanze, tempi ed energie rispettivamente dell'ordine di 10^{-10} metri, 10^{-12} secondi e 10^0 eV. Di contro, il sistema nucleare è caratterizzato da distanze, tempi ed energie rispettivamente dell'ordine di 10^{-15} metri, 10^{-20} secondi e 10^6 eV.

Apparentemente, i due sistemi sembrano incapaci di interagire. Tuttavia esistono due esempi di interazione tra questi due universi ben noti e comunemente accettati. Il primo è l'*Effetto Mossbauer*, riguardante l'emissione di fotoni (raggi γ) da un nucleo eccitato, il quale, decadendo allo stato fondamentale, trasferisce in questo modo l'energia in eccesso. In alcune circostanze, caratterizzate dallo stato microscopico del reticolo nel quale è confinato il nucleo che decade, questa emissione avviene con caratteristiche differenti rispetto a quando lo stesso decadimento avviene nel vuoto. Il reticolo assorbe completamente – comportandosi come un tutt'uno – l'energia di rinculo del nucleo, dando luogo ad una significativa variazione della riga di emissione. È opportuno, a tale riguardo, sottolineare che le energie coinvolte nell'*Effetto Mossbauer* sono dell'ordine dei keV, mentre le energie tipiche in gioco in un processo di fusione sono dell'ordine dei MeV. Tuttavia, da un punto di vista qualitativo, è significativo che tutti gli atomi di un cristallo partecipino per assorbire l'energia emessa durante una emissione fotonica.

Altro esempio di interazione (elettrodinami-

ca) tra atomi e nuclei è il processo di conversione interna: esso interviene sul decadimento di un nucleo eccitato il quale, invece di trasferire il proprio eccesso di energia attraverso una emissione γ , preferisce, con una certa probabilità, un accoppiamento con un elettrone di *shell* K, che viene emesso come β^- . È stato osservato che la probabilità di decadimento per conversione interna è condizionata dall'ambiente chimico che circonda il nucleo che decade.

Vedremo che per spiegare la genesi di reazioni nucleari nella materia condensata ed il decadimento dei nuclei prodotti, si potrà chiamare in causa un meccanismo elettrodinamico. Da un lato esso infatti assicura il superamento della barriera Colombiana, dall'altro consente un accoppiamento tra il nucleo che decade ed il reticolo.

Aspetti di scienza dei materiali

Nel corso degli ultimi quattordici anni, lo studio dell'interazione degli isotopi dell'idrogeno con i metalli ha guadagnato un interesse crescente tra gli elettrochimici, i fisici dello stato solido, i fisici nucleari, i metallurgisti, gli ingegneri dei materiali e tutti quei ricercatori che contribuiscono a trovare una ragionevole interpretazione dei fenomeni nucleari che avvengono nella materia condensata a bassa energia. Un sistema metallo-idrogeno è costituito da un metallo, da idrogeno in fase gassosa o condensata e da una interfase. Il primo approccio alla materia richiede la conoscenza del meccanismo di reazione dell'idrogeno all'interfase e del processo diffusivo di trasferimento di materia nel reticolo metallico che poi conduce alla formazione di una soluzione solida.

Un idruro metallico è definito come una singola fase composta da un metallo ospite e da idrogeno, come ad esempio: PdH_{0.66}, MgH₂, LaNi₅H_{6.5}. La conoscenza delle proprietà di questi materiali e gli effetti isotopici indotti dalla dissoluzione di deuterio e trizio, sono aspetti fondamentali di questo

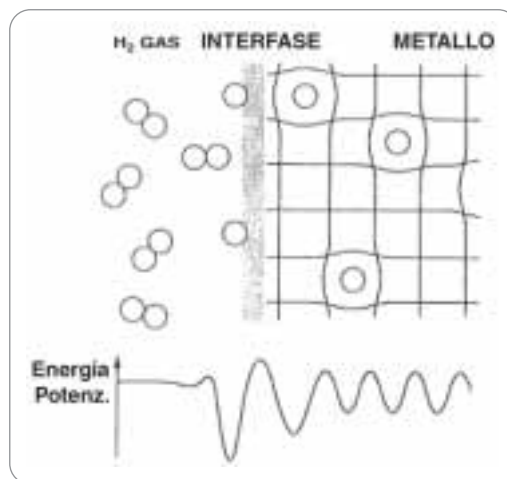


Figura 2

Rappresentazione schematica della dissociazione di idrogeno molecolare all'interfase metallica e dissoluzione dell'idrogeno atomico nel bulk

studio. Nel prosieguo, lo studio di particolari sistemi metallo-idrogeno consentirà di indagare la possibilità che due particelle confinate nel reticolo (ad esempio protoni o deutoni) possano avvicinarsi fino al punto da produrre una reazione nucleare²⁰⁻²⁵.

In figura 2 è mostrata una schematica rappresentazione mono-dimensionale dell'idrogeno gassoso che si solubilizza (assorbe) in un metallo. Una molecola di idrogeno che si avvicina al metallo può essere dissociata all'interfase, adsorbita da opportuni siti superficiali e adsorbita nei siti interstiziali del metallo ospite. Quando la concentrazione locale dell'idrogeno supera un certo limite, precipita una fase idruro. Durante il caricamento elettrochimico, la polarizzazione catodica del metallo ospite produce una reazione in cui un trasferimento di elettroni trasforma l'H₂O adsorbita in H e OH adsorbiti.

La termodinamica della formazione degli idruri è descritta dalle isoterme pressione-composizione, mostrate in figura 3.

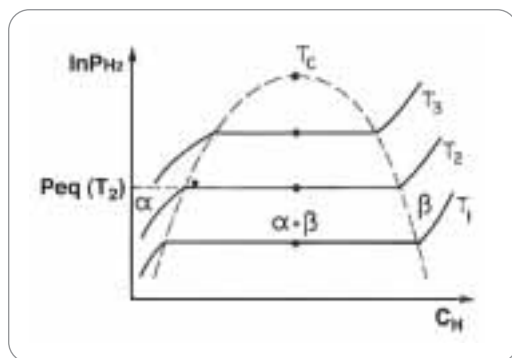
L'idrogeno si solubilizza nel metallo come soluzione solida (fase α). La concentrazione di idrogeno nel metallo aumenta all'aumentare della pressione esterna di H₂, conseguentemente inizia a formarsi la fase β .

Se l'interfase è elettrochimica, il potenziale elettrochimico sostituisce la pressione dell'idrogeno secondo una legge tipo Nernst, come si vedrà nel seguito.

La coesistenza delle due fasi è caratterizza-

Figura 3

Isoterme pressione composizione per la soluzione solida di idrogeno con formazione dell'idruro



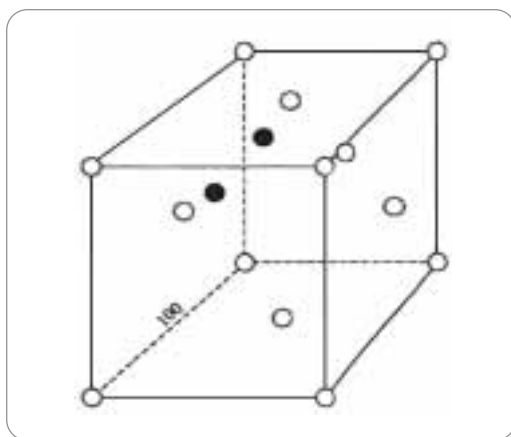
ta da un plateau: la sua estensione determina quanto idrogeno può essere accumulato con una piccola variazione della pressione. La regione di coesistenza delle due fasi ha termine al punto critico T_c . Il plateau $p_{eq}(T)$ dipende fortemente dalla temperatura.

La maggior parte dei reticoli metallici si espande durante il processo di dissoluzione dell'idrogeno; il cristallo si modifica in maniera significativa e si forma un sottoreticolo idrogeno. L'effetto isotopico produce un aumento della pressione di equilibrio del deuterio e del trizio rispetto a quella dell'idrogeno. La posizione di equilibrio dell'idrogeno e dei suoi isotopi nei siti interstiziali è ottenuta sperimentalmente mediante diffrazione neutronica; non esiste evidenza sperimentale di cluster di idrogeno negli idruri.

In figura 4 è mostrata la cella elementare del reticolo del palladio (cubico a facce centrate, gli atomi del metallo sono contrassegnati dalle sfere bianche), gli atomi di idrogeno formano l'idruro collocandosi nei siti ottaedrici che si trovano sugli spigo-

Figura 4

Cella elementare del reticolo del palladio



li della cella, al centro tra due atomi di palladio. Durante il processo diffusivo, a temperatura prossima a quella ambiente, gli atomi di idrogeno diffondono da un sito ottaedrico ad un altro, superando una barriera di energia di circa 0,2 eV. Le posizioni contrassegnate dalle sfere scure sono i siti tetraedrici, accessibili all'idrogeno, come vedremo nel seguito, ad elevate concentrazioni e attraverso il superamento di una barriera di di energia di 0,3 eV.

Il primo passo verso la formazione dell'idruro metallico e della soluzione solida da idrogeno gassoso molecolare o da caricamento elettrochimico avviene alla superficie del metallo ospite. L'interazione di H_2 consiste di una adesione della molecola alla superficie, di un chemiadsorbimento dissociativo, di un processo di diffusione superficiale e di dissoluzione nella regione prossima alla superficie o nel *bulk* del metallo. La dissoluzione dell'idrogeno nel metallo, a cui segue la formazione dell'idruro metallico, perturba fortemente gli elettroni ed i fononi⁽¹⁾ del reticolo ospite. Gli effetti osservati più rilevanti sono:

1. l'espansione del reticolo, la quale spesso comporta una variazione della struttura del cristallo;
2. il potenziale attrattivo dei protoni influenza quelle funzioni d'onda del metallo che hanno una densità finita nei siti dell'idrogeno e conduce alla formazione della banda relativa ai legami idrogeno-metallo, al disotto della banda-d del metallo;
3. l'apporto di elettroni prodotto dall'ingresso degli atomi H produce uno spostamento del livello di Fermi.

Gli atomi di idrogeno disciolti nel metallo danno luogo a fenomeni di trasporto con scale temporali molto diverse da quelle tipiche degli atomi metallici. Gli atomi H vibrano nei siti interstiziali a frequenze molto più elevate di quelle tipiche degli atomi metallici vi-

¹ I modi di vibrazione degli atomi del reticolo vengono chiamati fononi e sono il corrispondente vibrazionale "meccanico" dei fotoni, quanti di radiazione elettromagnetica.

cini, con ampiezze dell'ordine di 0,1-0,2 Å. Un atomo di idrogeno, dopo numerose oscillazioni in un sito, può saltare in un altro sito. Poiché il palladio è il metallo maggiormente investigato, nel prosieguo verranno esposte le caratteristiche salienti di questo materiale a seguito di una idrurazione.

a) È stato osservato²⁶⁻²⁷ che tra $x = 0,6$ e $x \approx 1$ il coefficiente di diffusione dell'idrogeno nel palladio aumenta di almeno due ordini di grandezza fino a $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

b) È noto²⁸⁻²⁹ che la variazione di volume ($\Delta V/V$) della cella reticolare del palladio in funzione della concentrazione di idrogeno è una linea retta, la quale mostra un deciso cambio di pendenza in prossimità di $x = 0,8$, il che indica una diversa interazione con il reticolo.

c) Misure di suscettività magnetica e di calore specifico elettronico³⁰ mostrano che la densità degli stati al livello di Fermi diminuisce quando aumenta il contenuto di idrogeno. Tuttavia, misure di effetto Hall³¹ mostrano una rapida diminuzione della costante di Hall intorno a $x = 0,83$, in corrispondenza di un aumento della resistività elettrica. Questa evidenza porta a ritenere che alle elevate concentrazioni altri portatori di carica, come le lacune elettroniche, contribuiscono alla conducibilità del materiale. La variazione della resistività dell'idruro di palladio consente di stimare il livello di concentrazione di idrogeno nel reticolo. L'andamento della resistenza elettrica dell'idruro di palladio, in funzione della concentrazione di idrogeno (deuterio) è mostrato in figura 5.

d) La configurazione elettronica del palladio è $[\text{Kr}]4d^{10}$; comunque il suo comportamento metallico conduce all'ibridizzazione con la banda 5sp. Gli elettroni riempiono la banda 4d fino al livello dell'energia di Fermi, lasciando 0,36 stati disponibili per atomo di palladio al top della banda. Nel composto palladio-idrogeno gli elettroni riempiono un gruppo di stati al disotto del livello di

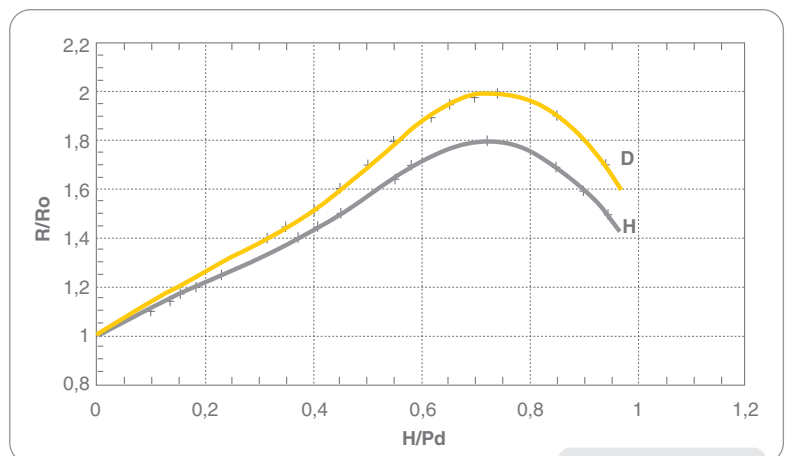


Figura 5

Andamento della resistenza dell'idruro di palladio, normalizzata rispetto a quella del palladio puro, in funzione della concentrazione di idrogeno (deuterio D) in frazione atomica

Fermi³⁰, quindi riempiono gli stati nelle bande 4d e 5sp. Questa è una operazione dal basso costo energetico fino a quando sono accessibili stati liberi e coincide con il plateau dell'isoterma di adsorbimento della figura 3. Dopo diventa obbligatorio un innalzamento dell'energia di Fermi, il che è in genere molto costoso in termini di bilancio di energia per il sistema e si traduce in una brusca variazione della pendenza delle isoterme, come risulta dalla figura 3.

Queste caratteristiche mostrano che la dissoluzione degli isotopi dell'idrogeno in un metallo come il palladio modifica fortemente il sistema e le proprietà del sistema, anche se in questi termini non esiste evidenza di un meccanismo in grado di produrre una interazione nucleare tra isotopi dell'idrogeno confinati nel reticolo, in quanto, sulla base delle conoscenze disponibili, la distanza tra le particelle resta dell'ordine di alcuni Å. Nel prosieguo si vedrà che, un meccanismo capace di ridurre queste distanze può essere ricondotto al comportamento coerente degli elettroni al livello di Fermi.

Equilibrio termodinamico e solubilità dell'idrogeno nei metalli

La termodinamica ed i fenomeni di equilibrio che caratterizzano i sistemi metallo-idrogeno sono aspetti fondamentali sia per lo studio della riproducibilità della soglia di

caricamento sia per il controllo di gran parte dei processi riconducibili a reazioni nucleari a bassa energia che avvengono nella materia condensata.

Poiché è stato dimostrato che la produzione di eccesso di potenza nel sistema palladio-deuterio è un fenomeno a soglia, il primo passo da compiere è quello di identificare una opportuna funzione che ci consenta di descrivere la termodinamica dell'equilibrio la quale definisce il limite di concentrazione di deuterio che può essere raggiunto nel reticolo metallico. Questa funzione è la ben nota funzione termodinamica potenziale chimico, essa ci dice come cresce o decresce l'energia di un sistema quando rispettivamente aggiungiamo o sottraiamo una particella. Il limite di concentrazione per l'idrogeno (deuterio) che si assorbe in un metallo è raggiunto quando il potenziale chimico dell'idrogeno nel reticolo e nell'ambiente esterno risultano essere eguali.

Il potenziale chimico dell'idrogeno che si solubilizza in un metallo, come ad esempio il palladio, se sono assenti campi di forza in grado di modificare l'energia libera del sistema, si scrive come segue:

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \cdot \ln \frac{x}{1-x} + \Delta\mu_H \quad (4)$$

ove μ_H^0 è il potenziale standard, il secondo termine è il termine configurazionale della distribuzione statistica dell'idrogeno nei siti ottaedrici (questo termine diventa dominante quando la concentrazione di idrogeno, in frazione atomica, diventa prossima all'unità), l'ultimo termine contiene la somma del contributo ionico ed elettronico³².

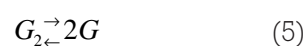
Un'analisi del termine logaritmico che compare nella equazione (4) porta a concludere che, quando la concentrazione di idrogeno (o altro suo isotopo) nel reticolo raggiunge un valore, espresso in frazione atomica, molto prossimo all'unità, il potenziale chimico del soluto tende all'infinito. Questa è una situazione termodinamicamente inaccettabile, quindi è plausibile

che il sistema si riorganizzi assumendo una configurazione a cui compete una energia libera più elevata, ma un potenziale chimico finito. Di conseguenza, è lecito supporre che la frazione di atomi di idrogeno che eccede l'unità finisca con il collocarsi negli altri siti accessibili del sottoreticolo, ossia nei siti tetraedrici.

La solubilità di un gas in un metallo, intesa come concentrazione del gas nel metallo all'equilibrio, ad una data temperatura T e a pressione costante P , può essere calcolata facendo uso della termodinamica statistica.

Equilibrio con ambiente esterno in fase gassosa

In prima analisi affrontiamo il problema della dissoluzione di un gas in un reticolo metallico, assumendo che il metallo si trovi alla temperatura T ed in contatto con il gas G_2 (i.e. H_2) alla pressione P . Il potenziale chimico, funzione della pressione P e della temperatura T , vale μ_{G_2} all'esterno del metallo. Il gas adsorbito alla superficie penetra, in forma atomica, nel metallo e diffonde mediante salti non correlati, attraverso i siti interstiziali. Il potenziale chimico degli atomi assorbiti nel reticolo è dato dalla condizione di equilibrio per la seguente reazione:



ossia:

$$\mu_G = \frac{1}{2} \mu_{G_2} \quad (6)$$

dove

$$\mu_{G_2} = \mu^0 + RT \ln(f^*). \quad (7)$$

R è la costante dei gas e f^* è la fugacità del gas. Quest'ultima può essere calcolata mediante l'equazione di stato per gas non ideali:

$$f^* = \frac{p^2 V}{RT} \quad (8)$$

dove V è il volume esterno.

Equilibrio in un sistema elettrochimico

L'assorbimento di idrogeno, da parte di un reticolo, durante un processo di polarizzazione catodica di un metallo è direttamente legato al meccanismo di reazione elettrochimica riconducibile alle due reazioni seguenti:

1) reazione di Tafel:



2) reazione di Volmer:



H_a è l'idrogeno adsorbito sulla superficie metallica e H^+ è il protone che si solubilizza nel reticolo.

La teoria sviluppata da Enyo³³⁻³⁶ stabilisce una relazione tra la concentrazione superficiale, la sovratensione η , e la densità di corrente J . Il concetto che il potere riducente del catodo possa essere tradotto in una pressione efficace è comunemente accettato ed è deducibile dalla ben nota equazione di Nernst, la quale però non può essere applicata ai sistemi oggetto del nostro studio. Per essi è stata ricavata una opportuna formulazione da Enyo.

Con riferimento alle reazioni di Tafel e Volmer⁹⁻¹⁰, possiamo scrivere per esse le variazioni di energia libera di Gibbs in funzione della variazione di potenziale chimico:

$$-\Delta g_T = \mu_{H_2} - 2\mu_H \quad (11)$$

$$-\Delta g_V = \mu_H - (\mu_{H^+} + \mu_{e^-}) \quad (12)$$

L'attività termodinamica a è legata al potenziale chimico dalla relazione:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(a) \quad (13)$$

Indicando con a_H e a_H^0 rispettivamente l'attività dell'idrogeno adsorbito ed il suo valore in condizioni di corrente di equilibrio³⁶, le equazioni (11) e (12) possono essere riscritte come segue:

$$-\Delta g_T = -2RT \ln\left(\frac{a_H}{a_H^0}\right) = -2RT \ln(\gamma_H) \quad (14)$$

$$-\Delta g_V = F\eta + RT \ln(\gamma_H) \quad (15)$$

Sommando la (14) e la (15) otteniamo la variazione complessiva di energia libera per l'intero processo:

$$-\Delta G = 2F\eta \quad (16)$$

Poiché $\gamma_{H_2} = (\gamma_H)^2$, la pressione equivalente di idrogeno può essere espressa come:

$$(17)$$

ossia:

$$P_{H_2} = \exp\left(-\frac{2mf\eta}{m+2}\right) \quad (18)$$

dove:

$$m = \frac{\Delta g_T}{\Delta g_V}; f = \frac{F}{RT} \quad (19)$$

L'equazione (18) è simile all'equazione di Nernst e mostra che nell'intervallo dei valori tipici di sovratensione che si raggiungono durante i processi elettrochimici, la pressione efficace dell'idrogeno può raggiungere valori fino a 10^6 atm.

Questo valore chiarisce perché, negli esperimenti di fusione fredda, nella maggior parte dei casi, si è adottato il procedimento di caricamento elettrochimico invece del procedimento in gas.

Conclusioni

Al termine di questa prima esposizione è possibile focalizzare l'attenzione su alcuni aspetti del problema in particolare. In primo luogo, il consistente sforzo sperimentale che è stato compiuto nel corso di questi anni in molti paesi, al fine di dimostrare non solo che il fenomeno della produzione di eccesso di potenza esiste, ma anche che la natura del fenomeno è effettivamente nucleare.

Si è potuto, inoltre, stabilire che nel caso del processo di fusione fredda il fenomeno è a soglia e che esistono indicazioni sufficienti per ritenere che, nella materia condensata, in determinate condizioni, avvengono anche altri processi di natura nucleare diversi dalla reazione:



Bibliografia

1. M. FLEISHMANN, S. PONS, *Electrochemically Induced Nuclear Fusion of Deuterium*, J. Electroanal. Chem., 261, 301 (1989); J. Electroanal. Chem., 263, 197 (1989).
2. M.H. MILES, B.F. BUSH, G.S. OSTROM, J.J. LAGOWSKI, *Heat and Helium Production in Cold Fusion Experiments*, Como '91, 363 (1991).
3. G. PREPARATA, *Some Theoretical Ideas*, Trans. Fusion Technology. 26, 397 (Dec. 1994).
4. F. SCARAMUZZI, *La Fusione Fredda Otto Anni Dopo*, Energia Ambiente e Innovazione N.1 (1997).
5. M.C.H. MCKUBRE, S. CROUCH-BAKER, A.M. RILEY, S.I. SMEDLEY, F.L. TANZELLA, *Excess of Power Observations in Electrochemical Studies of the DIPd System: the Influence of Loading ICCF3*, 5 (1993).
6. F. DE MARCO, A. DE NINNO, A. FRATTOLILLO, A. LA BARBERA, F. SCARAMUZZI, V. VIOLANTE, Progress Report on the Research Activities on Cold Fusion at ENEA Frascati, Proc. Sixth International Conference on Cold Fusion, October 13-18, 1996, Toya, Japan, (145).
7. A. DE NINNO, A. LA BARBERA, V. VIOLANTE, *Selection of Palladium metallurgical parameters to achieve very high loading ratios*, Proc. Sixth International Conference on Cold Fusion, October 13-18, 1996, Toya, Japan (192).
8. A. DE NINNO, A. LA BARBERA, V. VIOLANTE, *Deformations Induced by High Loading Ratios in Palladium-Deuterium Compounds*, J. Of Alloys and Compounds, 253-254 (1997) 181-184.
9. A. DE NINNO, A. LA BARBERA, V. VIOLANTE, *Consequences of Lattice Expansive Strain Gradients on Hydrogen Loading in Palladium*. Phys. Rev. B, Vol. 56, N. 5 (1997) 2417-2420.
10. D. GOZZI, F. CELLUCCI, L. CIGNINI, G. GIGLI, M. TOMELLINI, E. CISBANI, S. FRULLANI, G.M. URUIOLI, *Erratum to "X-Ray, Heat Excess and ⁴He in the DIPd System"*, J. Electroanal. Chem. 435 (1997) 251-271.
11. Y. ARATA, Y.C. ZHANG, *Anomalous Difference between Reaction Energies Generated within D₂O Cell and H₂O Cell*. Jpn. J. App. Phys. Vol. 37 (1998) 1274-1276.
12. Y. ARATA, Y.C. ZHANG, *Observation of Anomalous Heat and Helium-4 Production from Highly Deuterated Palladium Fine Particles*, Jpn. J. App. Phys. Vol. 38 (1999) 774-775.
13. Y. ARATA, Y.C. ZHANG, *Deuterization and Deuterium Reactions in the Electrolyses of D₂O with the double Structure Cathode and the Bulk Cathode*. Jpn. J. App. Phys. Vol. 39 (2000) 4198-4202.
14. W. CLARKE, B. OLIVER, M. MCKUBRE, F. TANZELLA, P. TRIPODI, *Search for ³He and ⁴He in Palladium-Black from Arata-Style Palladium cathodes, II; Evidence for Tritium Production*, Fusion Science and Technology, 40, September 2001.
15. M. MCKUBRE, V. VIOLANTE ET AL., *Progress Towards Replication*, Proceedings ICCF-9, Pechino Maggio 2002.
16. T. MIZUNO, *Nuclear Transmutations*, Infinite Energy Press, 1997.
17. Y. IWAMURA, M. SAKANO, T. ITHO. *Elemental Analysis of Pd Complexes Effects of D₂ Gas Permeation*. Jpn. J. Appl. Physics Vol 41 (2002) pp 4642-4650.
18. V. VIOLANTE, M. MCKUBRE ET AL., *X-Ray Emission During Electrolysis of Light Water on Palladium and Nickel Thin Films*, Proceedings ICCF-9, Pechino Maggio 2002.
19. Y. ARATA, HIROSHI FUJITA, Y.C. ZHANG, *Intense deuterium nuclear fusion of pycnodeuterium-lumps coagulated locally within highly deuterated atom cluster*. Proc. Japn Acad., 78, Ser. B (2002).
20. L. SHLAPBACH, *Hydrogen and its Isotopes in and on Metals*, Conference Proc. Vol. 33 "The Science of Cold Fusion. T. Bressani, E. Del Giudice, G. Preparata (Eds). Italian Phys. Soc., Bologna 1991.
21. W.M. MULLER, J.P. BLACKLEDGE, G.G. LIBOWITZ, *Metal Hydrides* (Academic Press, New York 1968).
22. G. ALEFELD, J. VOLKL, *Hydrogen in Metals*, Vols. I and II, Topics in Applied Physics Vols. 28 and 29, Springer-Verlag Berlin, 1978.
23. G. BAMBAKIDIS, R.C. BOWMANN, *Hydrogen in Disordered and Amorphous Solids*, NATO ASI, Series B: Physics Vol 136 (plenum Press, New York 1986).
24. L. SCHLAPBACH, *Hydrogen in Intermetallic Compounds*, Vol I and II, Springer Topics in Applied Physics, 63 (1988) and 67 (1990), Springer Verlag Berlin.
25. J.J. REILLY, G.D. SANDROCK, Sci. Am. 242, 118 (1980).
26. G. MENGOLI ET AL., *Surface and Bulk Effects in the Extraction of Hydrogen from Highly Loaded Pd Sheet Electrodes*, J. Electroanal. Chem., 350, 57 (1993).
27. V.I. CHERNENKO, T.G. YAKUNINA, *Diffusion of Hydrogen through Pd Membranes* Elektrokhimiya, 18, 7, 904 (1982).
28. H. PEISEL, *Lattice Strains Due to Hydrogen in Metals*, *Hydrogen in Metals*, Vol I, p. 53, G. Alefeld and J. Volkl, Eds., Springer-Verlag, Berlin (1978).
29. J.E. SHIRBER, B. MOROSIN, *Lattice Constant of β -PdH_x and β -PdD_x with x near 1.0*. Phys. Rev. B, 12, 1, 117, (1975).
30. J. ZBANSNIK, M. MAHNING, *The Electronic Structure of Beta-Phase Palladium Hydride*, Z. Phys. B, 23, 15 (1976).
31. R. WISNIEWSKY, A. ROSTOKY, *Hall Effect in The Pd-H System*, Phys. Rev. B, 3,2,251 (1971).
32. E. WICKE, H. BRODOWSKY, *Hydrogen in Palladium and Palladium Alloys*, *Hydrogen in Metals II*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978) Chap. 3.
33. T. MAOKA, M. ENYO, Surf. Technology, 9, 147 (1979).
34. M. ENYO, J. Electroanal. Chem., 134, 75 (1982).
35. M. ENYO, P.C. BISWAS, J. Electroanal. Chem., 357, 67 (1993).
36. B.E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS, E. YEAGER, S.U.M. KHAN, R.E. WHITE, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, Chap. 5, p. 241, Plenum Press, New York (1983).