

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FIRENZE

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN FISICA E ASTROFISICA



SPETTROSCOPIA DIELETTRICA DI SOLUZIONI IONICHE

DIELECTRIC SPECTROSCOPY OF IONIC SOLUTIONS

TESI DI LAUREA DI PRIMO LIVELLO

Anno Accademico 2010-2011

Candidato:
Giulio Maestrini

Relatore:
Prof. Marcello Carlà

Indice

1	La costante dielettrica	1
1.1	La costante dielettrica in funzione della frequenza	2
1.2	Il rilassamento dielettrico	3
1.2.1	Alcuni esempi di rilassamento dielettrico	4
1.3	Principio di misura	5
2	Misura delle impedenze	7
2.1	Strumenti e schema di misura	7
2.2	Tecnica di misura	9
2.2.1	Fonti di errore e limiti della tecnica	11
2.3	Acquisizione dei dati	12
2.3.1	Deriva della temperatura	14
2.4	Elaborazione dei dati	15
3	La cella di misura	17
3.1	Modello della cella e del connettore	17
3.2	Calcolo dell'impedenza dai dati sperimentali	19
3.3	La nuova cella	19
4	Dati raccolti	21
4.1	Parametri del connettore	22
4.2	Impedenza di soluzioni note	23
4.2.1	<i>Fit</i> dei dati sperimentali	23
4.2.2	Valutazione della riproducibilità	24
4.2.3	Conduttività delle soluzioni saline	27
4.3	Misura della costante dielettrica	28
4.3.1	Applicazione della tecnica alla misura su un biopolimero	28
	Conclusioni	31

Capitolo 1

La costante dielettrica

In questo lavoro si discute una tecnica per misurare la costante dielettrica complessa $\epsilon(\omega)$ di campioni liquidi in funzione della frequenza in un intervallo compreso tra 100 kHz e 200 MHz.

Si richiamano di seguito alcune relazioni di interesse generale in questo ambito che riguardano l'elettrostatica di un mezzo dielettrico, omogeneo e isotropo.

Il vettore *polarizzazione elettrica* $\mathbf{P}$ rappresenta il momento di dipolo per unità di volume che si induce in un dielettrico in seguito all'applicazione di un campo elettrico esterno $\mathbf{E}$. Il vettore $\mathbf{P}$ descrive macroscopicamente gli effetti della polarizzazione microscopica che deriva dalla deformazione della distribuzione della carica legata agli atomi e alle molecole (*polarizzazione per deformazione* atomica ed elettronica) oppure dall'orientamento di dipoli già presenti nel dielettrico, nel caso in cui esso sia formato da molecole polari (si parla in tal caso di *polarizzazione per orientamento*).

Si definisce il vettore *spostamento elettrico* o *induzione elettrica* $\mathbf{D}$ dalla relazione

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.1)$$

Con questa definizione le equazioni di Maxwell per l'elettrostatica nella materia diventano

$$\nabla \times \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{est} \quad (1.2)$$

dove ρ_{est} è la densità di carica introdotta nel dielettrico dall'esterno (cioè senza considerare le cariche di polarizzazione) e si è supposto che il campo magnetico $\mathbf{H}$ sia nullo.

Affinché le (1.2) costituiscano un sistema completo di equazioni per descrivere il campo elettrostatico è necessaria una relazione tra $\mathbf{E}$ e $\mathbf{D}$.

Nella maggior parte dei casi tale dipendenza si può ritenere lineare e corrisponde al primo ordine dello sviluppo di $\mathbf{D}$ in potenze di $\mathbf{E}$ a causa della piccolezza dei campi elettrici esterni rispetto ai campi molecolari interni, condizione normalmente sempre ben verificata. Si definisce quindi la *costante dielettrica* o *permittività dielettrica* ϵ tramite la relazione:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (1.3)$$

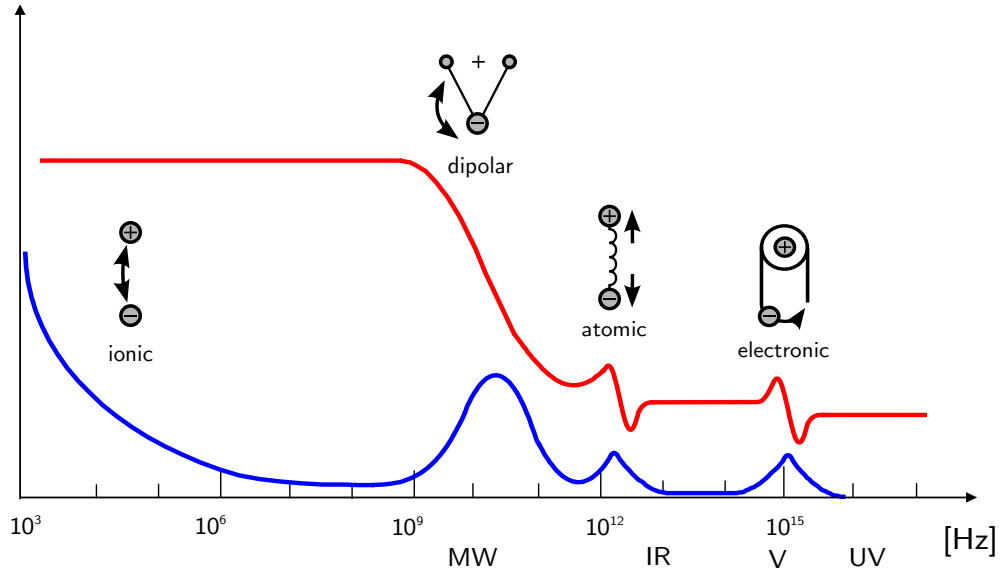


Figura 1.1: Rappresentazione schematica del comportamento dielettrico in funzione della frequenza. In rosso è riportata la parte reale ϵ' , in blu la parte immaginaria ϵ'' .

Analogamente sussiste una relazione lineare tra $\mathbf{P}$ e $\mathbf{E}$ espressa per mezzo della *suscettività elettrica* χ :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (1.4)$$

La relazione tra ϵ e χ segue dalle (1.1), (1.3), (1.4): $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi)$.

Si definisce infine la costante dielettrica relativa ϵ_r , che è la grandezza studiata in questo lavoro, come

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi \quad (1.5)$$

1.1 La costante dielettrica in funzione della frequenza

Quando si passa allo studio di un dielettrico sottoposto ad un campo elettrico esterno variabile nel tempo la costante dielettrica si deve considerare una funzione complessa della frequenza: infatti da una parte l'entità di tutti i fenomeni di polarizzazione dipende esplicitamente dalla frequenza, dall'altra si deve considerare che tutti i mezzi reali sono *dissipativi*.

Le polarizzazioni per deformazione atomica ed elettronica presentano fenomeni di *risonanza* che riguardano le regioni dello spettro della radiazione elettromagnetica oltre l'infrarosso, come mostra la figura 1.1, e non interessano questo lavoro.

La polarizzazione per orientamento è invece interessata da un fenomeno meno brusco di una risonanza, noto come *rilassamento dielettrico*, dovuto alla dinamica rotazionale delle molecole.

I tempi caratteristici dei rilassamenti nei dielettrici coprono un intervallo enorme, da 10^{-12} s

per i liquidi di bassa viscosità a 10^4 s per i vetri.

Tutti i processi di rilassamento sono inoltre dissipativi: nella dinamica delle molecole parte dell'energia del campo elettromagnetico viene dissipata sotto forma di calore (il principio del *riscaldamento dielettrico* è alla base del funzionamento dei forni a microonde).

È noto che in generale la presenza di fenomeni di dissipazione (o *perdita*) impone di considerare una parte immaginaria per la costante dielettrica [3], [5].

Per convenzione si definisce la costante dielettrica complessa come

$$\epsilon(\omega) \doteq \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (1.6)$$

con $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ funzioni reali della frequenza ω ¹.

Si può mostrare che la parte immaginaria della costante dielettrica (ϵ'') è proporzionale alle perdite di energia all'interno del dielettrico per unità di volume e di tempo.

Nei casi di interesse pratico si studiano spesso campioni che presentano anche cariche libere mobili e hanno quindi una *conducibilità ohmica*: questa si comporta di fatto come un effetto puramente dissipativo che dà un ulteriore contributo a ϵ'' , indicato come *ionico* in figura 1.1, che verrà approfondito nel capitolo 4. La conducibilità ohmica diventa il contributo predominante per ϵ'' in bassa frequenza perché diverge come $1/f$ per $f \rightarrow 0$: per questa ragione si tende in genere a trattarlo separatamente.

1.2 Il rilassamento dielettrico

La teoria del rilassamento dielettrico risale a *Debye* [4] che nel 1913 propose un modello per il rilassamento di soluzioni polari, ancora oggi alla base dello studio dei fenomeni di rilassamento.

Il modello originale descrive il rilassamento dovuto alla polarizzazione per orientamento di una soluzione diluita di molecole polari in un solvente non polare.

Debye ricava per la costante dielettrica complessa in funzione della frequenza la seguente espressione, nota come *equazione di Debye*:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \doteq \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (1.7)$$

ovvero come parte reale e immaginaria

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{\Delta\epsilon \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.8)$$

dove τ , detto *tempo di rilassamento*, è un parametro che dipende dalla dinamica rotazionale (dimensione e forma delle molecole, temperatura ...), ϵ_∞ è il valore di ϵ per $\omega \gg 1/\tau$, ϵ_s è il valore reale di ϵ per $\omega \rightarrow 0$ e il termine $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ si dice *incremento dielettrico*.

Le espressioni (1.8) hanno tuttavia un'applicazione più generale e descrivono con un certo successo anche il rilassamento di soluzioni polari pure, come l'acqua [6] (per le quali

¹ In questo lavoro per evitare ambiguità l'unità immaginaria si indica con j .

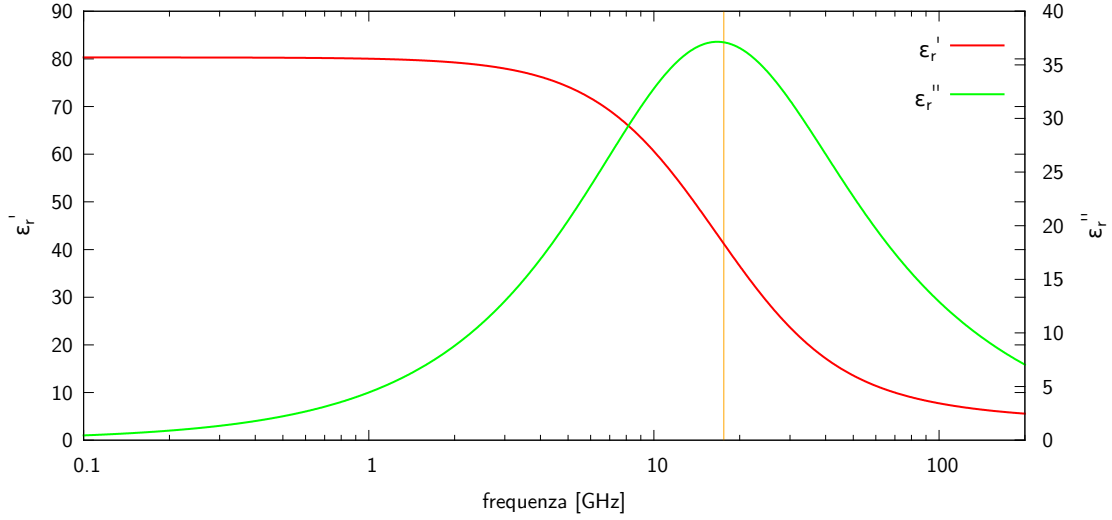


Figura 1.2: Rilassamento dielettrico dell'acqua a 20 °C.
La linea verticale indica la frequenza di rilassamento $1/(2\pi\tau)$.

non vale l'ipotesi di diluizione e la dinamica rotazionale non è dovuta alle singole molecole ma ad aggregati di molecole legati da interazioni elettrostatiche) e si possono anche estendere a sistemi che presentano più di un rilassamento, come spesso avviene per soluzioni di sostanze biologiche come proteine e biopolimeri.

1.2.1 Alcuni esempi di rilassamento dielettrico

L'acqua presenta un tipico rilassamento dielettrico in quanto composta da molecole polari: il grafico in figura 1.2 mostra l'andamento delle funzioni (1.8) ricavate da un *fit* dello spettro dell'acqua pura a 20 °C.

In questo caso il rilassamento è unico ed è descritto dai seguenti parametri, presi da [9]:

$$\epsilon_{\infty} = 4.42 \pm 0.16, \quad \Delta\epsilon = 74.59 \pm 0.35, \quad \tau = (9.36 \pm 0.05) \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

Il grafico in figura 1.3 è invece tratto da [10] e mostra ϵ''^2 per una soluzione acquosa 110 g/L di *lisozima*.

Il *lisozima* è un enzima formato da 129 aminoacidi presente in molti tessuti animali e umani dotato di attività battericida. Come macromolecola polare in soluzione acquosa si lega debolmente alle molecole d'acqua che la circondano (acqua di idratazione): tali molecole di acqua, comuni a tutte le biomolecole, svolgono un ruolo fondamentale in molti processi biologici.

La spettroscopia dielettrica permette di indagare diverse proprietà dinamiche dell'enzima e dell'acqua di idratazione [10]: uno studio dello spettro dielettrico mostra che la soluzione di lisozima presenta quattro distinti fenomeni di rilassamento che si possono attribuire alla dinamica rotazionale dell'enzima (indicato con β nel grafico), all'orientamento

² Senza il termine dovuto alla conducibilità ionica, come sarà specificato in seguito.

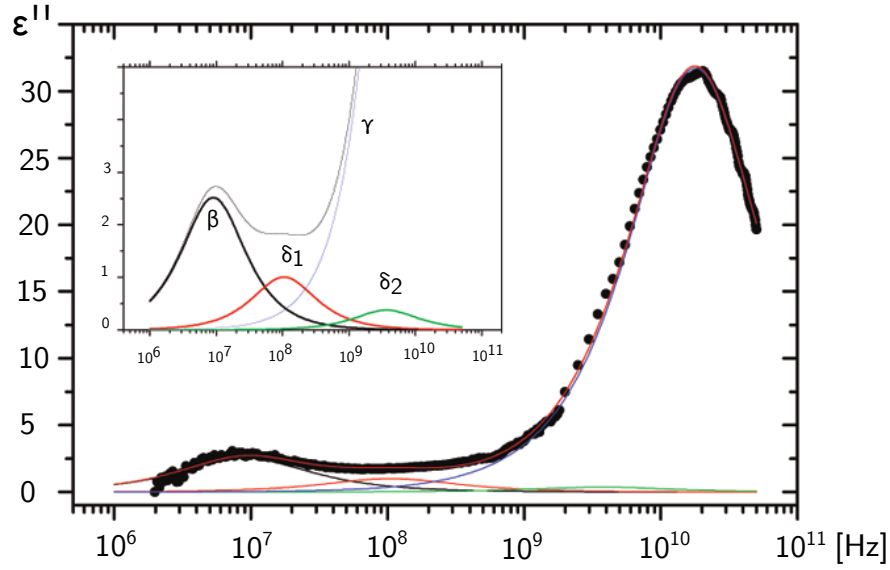


Figura 1.3: Rilassamento dielettrico di una soluzione acquosa 110 g/L di lisozima a 20 °C. Il grafico mostra ϵ'' senza gli effetti della conducibilità ohmica.

delle molecole d'acqua di idratazione (δ_1 e δ_2) e al rilassamento delle molecole d'acqua del resto della soluzione (γ).

In questo caso $\epsilon(\omega)$ si può scrivere come somma di quattro funzioni di Debye:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_\beta}{1 + j\omega\tau_\beta} + \frac{\Delta\epsilon_{\delta_1}}{1 + j\omega\tau_{\delta_1}} + \frac{\Delta\epsilon_{\delta_2}}{1 + j\omega\tau_{\delta_2}} + \frac{\Delta\epsilon_\gamma}{1 + j\omega\tau_\gamma} \quad (1.9)$$

Le quattro curve colorate in figura mostrano la decomposizione dello spettro nelle quattro funzioni di Debye.

1.3 Principio di misura

La misura della costante dielettrica nell'intervallo di frequenze considerato si basa sulla misura dell'impedenza di una cella a condensatore riempita delle soluzioni in esame.

La cella, messa a punto e discussa da *Sacco* [2], è mostrata in figura 1.4.

Essa è formata da due conduttori di metallo ISO316, uno esterno, cilindrico e cavo, ed uno interno, centrale e più corto. I conduttori sono montati su un connettore di tipo N femmina e sono mantenuti in asse da uno spaziatore di teflon posizionato all'estremità inferiore che garantisce anche la tenuta stagna della cella.

Nell'impedenza della cella l'unica grandezza che dipende dalla costante dielettrica della soluzione è la capacità: in prima approssimazione si può considerare che la capacità della

cella sia quella ideale di un condensatore cilindrico:

$$C = \frac{2\pi l \epsilon}{\log(D_e/D_i)} \quad (1.10)$$

dove D_e e D_i sono rispettivamente i diametri dei conduttori esterno ed interno e l è la lunghezza degli elettrodi.

In realtà l'espressione (1.10) vale solo in misura approssimata a causa degli effetti di bordo. In ogni caso, a condizione che tutta la regione di spazio dove è presente il campo elettrico prodotto dagli elettrodi sia riempita con un mezzo di costante dielettrica ϵ_r , la capacità si può scrivere come somma di due termini, a prescindere dai fattori geometrici:

$$C = C_p + \epsilon_r C_0 \quad (1.11)$$

dove il termine C_p rappresenta una capacità parassita indipendente dal riempimento della cella mentre il secondo termine dipende dalla costante dielettrica relativa del liquido che la riempie e moltiplica la capacità C_0 che la cella presenterebbe nel vuoto (a meno di C_p).

La geometria usata per la cella, con il conduttore esterno più lungo di quello interno, rende ben verificata la condizione richiesta affinché valga la (1.11): la zona sopra l'elettrodo centrale dove sono presenti gli effetti di bordo è comunque tutta all'interno della cella piena. L'unica regione dove questa condizione non è verificata è la parte inferiore della cella, dove gli effetti di bordo riguardano il separatore di teflon. Se tuttavia l'intercapedine tra l'elettrodo centrale e quello esterno è sufficientemente sottile questi effetti si possono trascurare e si può usare la (1.11).

Per ottenere la costante dielettrica di una soluzione è necessario caratterizzare la cella determinando C_0 , C_p e tutti gli altri parametri necessari a ricavare $\epsilon_r(\omega)$ dall'impedenza misurata $Z(\epsilon_r(\omega))$: i capitoli seguenti illustrano il metodo proposto che estende i risultati di *Sacco* [2].

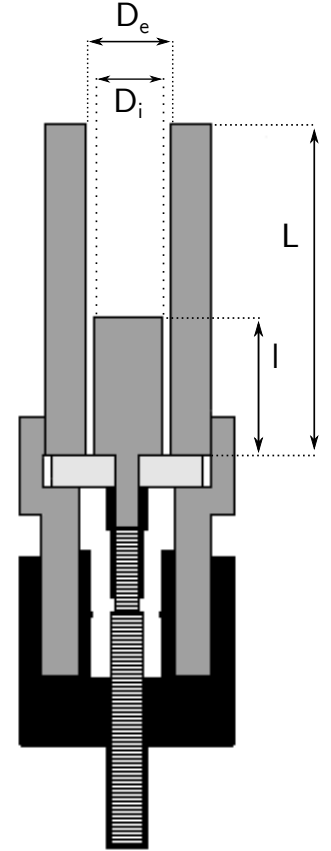


Figura 1.4: La cella.

Capitolo 2

Misura delle impedenze

2.1 Strumenti e schema di misura

Gli strumenti impiegati sono gli stessi usati in [1] e [2]: di seguito si ricapitolano brevemente le loro specifiche.

Generatore di segnali, <i>Marconi 2019</i>	
Campo di frequenza	80 kHz ÷ 1024 MHz
Risoluzione in frequenza	10 Hz fino a 520 MHz, 20 Hz fino a 1024 MHz
Stabilità termica in frequenza	migliore di 0.1 ppm tra 0 e 40 °C
Ampiezza segnale	0.2 μ V ÷ 1 V
Risoluzione in ampiezza	0.1 dB
Accuratezza in ampiezza	± 1 dB fino a 520 MHz e ± 2 dB fino a 1024 MHz
Impedenza di uscita	50 Ω
Tempo di preriscaldamento	5 minuti a 20 °C
Voltmetro vettoriale <i>lock-in</i>, <i>Stanford Research SR844</i>	
Campo di frequenza	100 kHz ÷ 200 MHz
Impedenza di ingresso	50 Ω
Sensibilità	da 100 nV a 1 V rms
Stabilità termica	0.2%/°C
Tempo di preriscaldamento	30 minuti
Attenuatori e amplificatore	
Amplificatore	<i>Mini Circuits ZPUL-30P</i> , +29 dB
Attenuatore 1	<i>HP 355D</i> , 0 ÷ 120 dB a passi di 10 dB
Attenuatore 2	<i>HP 355C</i> , 0 ÷ 12 dB a passi di 1 dB
Attenuatore 3	6 dB fisso

Kit di calibrazione, ANRITSU-WILTRON <i>d.c. – 8 GHz</i>	
Terminazione OPEN	<i>28NF50-3</i>
Terminazione SHORT	<i>23NF50-3</i>
Terminazione 50 Ω	<i>24NF50-3</i>

Anche lo schema del sistema di misura si basa su quello proposto in [1] ed è riportato in figura 2.1.

Rispetto allo schema originale è stato introdotto un terzo attenuatore da 6 dB a valle dell'amplificatore. Questo ulteriore attenuatore ha lo scopo di disaccoppiare l'uscita dell'amplificatore dal resto del circuito, in modo da ridurre gli effetti del segnale riflesso dalla cella sullo stesso amplificatore. Se infatti l'amplificatore fosse perfetto non avrebbe alcuna dipendenza dall'impedenza di carico o dalla presenza di eventuali segnali riflessi sull'uscita; un oggetto reale è invece sempre sensibile agli effetti termici di dissipazione che variano al variare del carico.

L'attenuatore da 6 dB riduce la potenza del segnale riflesso di $6 + 6 = 12$ dB, cioè di circa 16 volte, limitando così gli effetti di deriva termica.

Complessivamente l'attenuazione risulta inoltre maggiore di 2 dB rispetto a quella usata in precedenza per evitare di lavorare con tensioni vicine al valore di fondoscala del voltmetro in qualunque condizione di misura.

Come ulteriore accorgimento la tensione del generatore è stata impostata al massimo valore possibile (1 V) per poter poi introdurre un'attenuazione considerevole nel circuito (per i motivi suddetti, illustrati nel dettaglio in [1]) cercando comunque di lavorare con segnali sufficientemente intensi, in modo da contenere il tempo di misura richiesto dal voltmetro che è maggiore per segnali di piccola ampiezza.

In questo lavoro si usano infine le tre terminazioni coassiali di calibrazione comprese

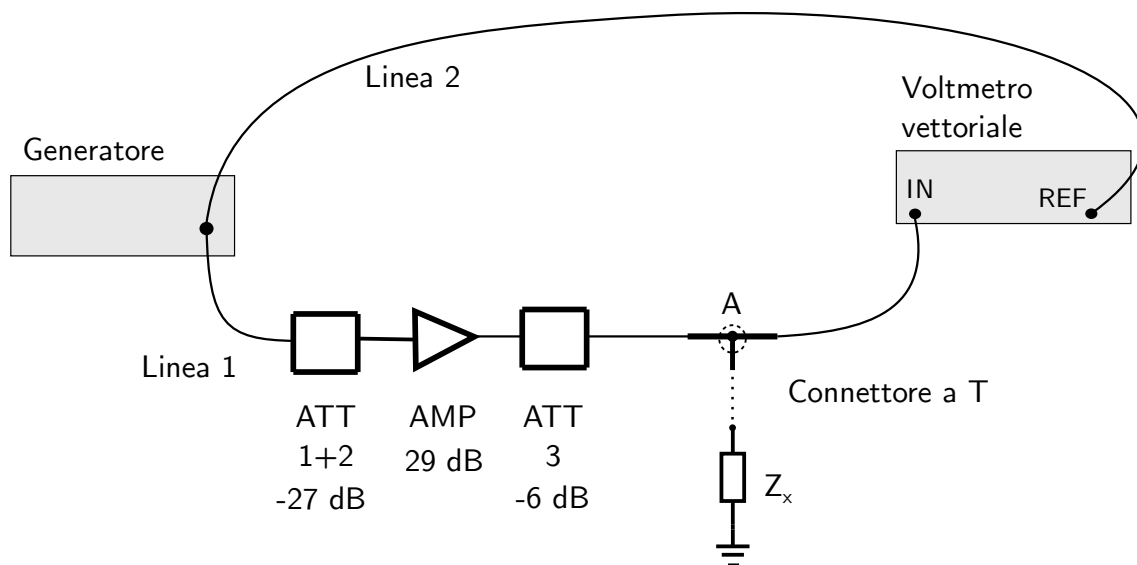


Figura 2.1: Schema circuitale del sistema di misura.

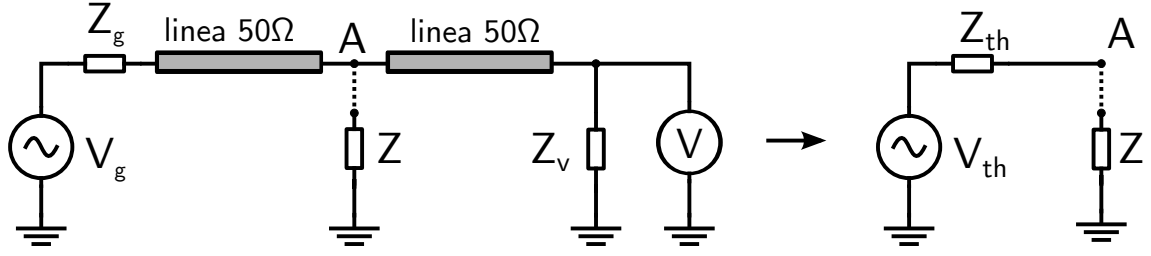


Figura 2.2: Schema del vecchio circuito di misura e suo equivalente di Thévenin.

nel kit *ANRITSU-WILTRON*: quella di cortocircuito, indicata con SHORT, quella a $50\ \Omega$ e quella di circuito aperto, indicata con OPEN.

La terminazione OPEN aggiunge al connettore un breve tratto di linea di trasmissione aperta e serve a riportare il piano di OPEN effettivo allo stesso livello delle altre terminazioni.

2.2 Tecnica di misura

Lo schema elettrico equivalente usato nei lavori precedenti è rappresentato in figura 2.2: V_g rappresenta il generatore di segnali, Z_g la sua impedenza di uscita, V è il voltmetro e Z_v la rispettiva impedenza di ingresso.

Le misure avvengono nel punto **A**, dove si possono inserire le impedenze di taratura o l'incognita Z tramite il connettore a T.

La misura di una impedenza incognita $Z_x(f)$ richiede tre misure: la tecnica descritta in [1] prevede di misurare per ogni frequenza f la tensione a circuito aperto $V_o(f)$, la tensione $V_R(f)$ con un carico noto R_T (per il quale si usa la terminazione di calibrazione a $50\ \Omega$) e la tensione $V_x(f)$ con l'impedenza incognita Z_x .

L'impedenza $Z_x(f)$ si ricava eliminando le due incognite $Z_{TH}(f)$ e $V_{TH}(f)$ dalle tre equazioni che si ricavano applicando il teorema di Thévenin al sistema con le terminazioni OPEN, $50\ \Omega$ e con l'impedenza incognita:

$$Z_x(f) = R_T \frac{V_o(f)/V_R(f) - 1}{V_o(f)/V_x(f) - 1} \quad (2.1)$$

Il vantaggio principale di questo metodo è di essere indipendente dalle altre caratteristiche incognite del circuito, come la lunghezza delle linee di trasmissione, le impedenze di ingresso e di uscita degli strumenti e l'impedenza del gruppo attenuatore-amplificatore: in particolare queste ultime grandezze sono sicuramente funzioni incognite della frequenza.

L'ipotesi fondamentale che permette di scrivere la (2.1) è che le impedenze di calibrazione o quella incognita si inseriscano direttamente nel punto **A**, senza che ci siano diramazioni.

Un'analisi accurata dei risultati ottenuti con questa tecnica¹ ha portato ad abbandonare

¹Già in [2] si evidenziava un comportamento anomalo in alta frequenza.

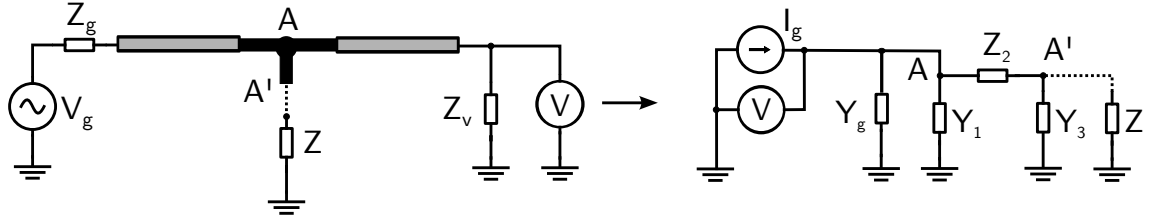


Figura 2.3: Schema del nuovo circuito di misura e suo equivalente di Norton.

questa assunzione e a considerare esplicitamente la presenza del segmento laterale del connettore a T, per cui l'impedenza, facendo riferimento alla figura 2.3, viene applicata nel punto A' , mentre la misura avviene nel punto A che non è accessibile.

Il circuito equivalente di Norton, mostrato nella parte destra di figura 2.3, si basa sul fatto che qualunque rete a due porte si può schematizzare come mostrato in figura 2.4.

In questo modo le incognite del sistema sono passate da 3 a 5 grandezze complesse (Y_g e Y_1 sono in parallelo e costituiscono quindi un'unica incognita, indicata con Y), per la cui completa determinazione sarebbero necessarie 5 misure anch'esse complesse, cioè una misura del campione incognito e quattro di taratura.

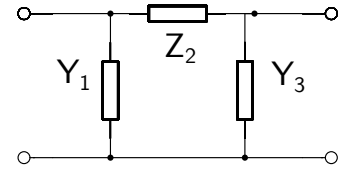


Figura 2.4: Modello di una rete a due porte.

Tuttavia mentre I_g e Y restano funzioni incognite della frequenza e si devono pertanto eliminare analiticamente dal sistema di equazioni che descrive il circuito, ci si aspetta che i due elementi Z_2 e Y_3 che descrivono il raccordo del connettore siano schematizzabili con un modello a elementi discreti dipendente da un certo numero di parametri da determinare tramite un *fit* su tutti i dati disponibili, in modo che le incognite “analitiche” tornino ad essere 3 e siano sufficienti due sole misure di taratura.

Indicando con T_o , T_r e T_x le ammettenze rispettivamente del connettore aperto, del connettore con la terminazione a $50\ \Omega$ e del connettore con l'impedenza incognita Z_x si possono scrivere le equazioni che legano le tensioni misurate in A alle correnti I_g erogate dal generatore² usando l'equivalente di Norton mostrato in figura 2.3:

$$\alpha \frac{I_g}{V_o} = Y + T_o \quad (2.2a)$$

$$\alpha \frac{I_g}{V_r} = Y + T_r \quad (2.2b)$$

$$\alpha \frac{I_g}{V_x} = Y + T_x \quad (2.2c)$$

$$(2.2d)$$

dove α è la frazione costante del segnale presente in A che viene misurata dal voltmetro.

² In seguito per brevità si sottintende la dipendenza dalla frequenza

Le incognite α , $\mathbf{I}_g$ e $\mathbf{Y}$ si possono eliminare dalle (2.2) considerando rapporti del tipo

$$\frac{1/\mathbf{V}_1 - 1/\mathbf{V}_2}{1/\mathbf{V}_1 - 1/\mathbf{V}_3} = \frac{\mathbf{T}_1 - \mathbf{T}_2}{\mathbf{T}_1 - \mathbf{T}_3} \quad (2.3)$$

dove gli indici generici 1, 2, 3 si possono riferire indifferentemente alle misure OPEN, 50 Ω o con l'impedenza incognita $\mathbf{Z}_x$.

I membri a sinistra di questa espressione contengono solamente dati sperimentali, quindi una volta determinati dei modelli discreti per le espressioni nei membri a destra si possono determinare i parametri incogniti tramite *fit*.

La scelta di una particolare espressione per la (2.3) (a meno di cambiare il segno o invertire la frazione esistono tre combinazioni non banali) è stata fatta cercando il rapporto numericamente più adatto, evitando le espressioni che tendono a divergere e scegliendo quella più vantaggiosa dal punto di vista della propagazione degli errori.

L'espressione più adatta alla luce dei criteri indicati è la seguente:

$$\frac{1/\mathbf{V}_x - 1/\mathbf{V}_o}{1/\mathbf{V}_r - 1/\mathbf{V}_o} = \frac{\mathbf{V}_o/\mathbf{V}_x - 1}{\mathbf{V}_o/\mathbf{V}_r - 1} = \frac{\mathbf{T}_x - \mathbf{T}_o}{\mathbf{T}_r - \mathbf{T}_o} \quad (2.4)$$

Dalla (2.4) si può ottenere l'impedenza di un campione incognito una volta individuati i parametri che caratterizzano il connettore: a questo scopo si è introdotta una fase preliminare di misura con le tre terminazioni OPEN, SHORT e 50 Ω .

In questa fase di taratura si usa la seguente versione della (2.3), dove le uniche incognite riguardano i parametri del connettore:

$$\frac{1/\mathbf{V}_r - 1/\mathbf{V}_s}{1/\mathbf{V}_r - 1/\mathbf{V}_o} = \frac{\mathbf{V}_s/\mathbf{V}_r - 1}{\mathbf{V}_o/\mathbf{V}_r - 1} = \frac{\mathbf{T}_r - \mathbf{T}_s}{\mathbf{T}_r - \mathbf{T}_o} \quad (2.5)$$

Una volta individuato il modello per il connettore i parametri cercati si ricavano dal *fit* della (2.5).

2.2.1 Fonti di errore e limiti della tecnica

Nelle espressioni (2.4) e (2.5) i dati sperimentali compaiono solo nei membri di sinistra e in modo analogo ai lavori precedenti, pertanto si applicano le stesse conclusioni trovate in [1] e [2]: poiché le tensioni compaiono come rapporti l'errore di taratura del voltmetro si elide mentre l'errore di linearità, date le caratteristiche dello strumento, risulta trascurabile.

Come si vedrà nel capitolo 4 il contributo principale all'errore delle misure non è strumentale, ma proviene dalle operazioni meccaniche di montaggio, riempimento e avvitamento della cella.

Le modifiche apportate inoltre non modificano il limite della tecnica discusso in [1] per cui non si riescono a misurare con precisione impedenze superiori in modulo a circa 10 k Ω . Questo limite è dovuto al fatto che all'aumentare dell'impedenza il rapporto $\mathbf{V}_o/\mathbf{V}_x$ tende a $1 + 0j$ e conseguentemente si va incontro ad una perdita di precisione sia per la (2.1) che per la (2.4).

Il limite superiore per Z è stato fissato sperimentalmente da *Viliani* [1] studiando la riproducibilità delle misure per diversi valori di Z ; in particolare si è visto che fino a circa 10 k Ω la riproducibilità delle misure rientra sempre nell'1%, mentre per valori superiori peggiora molto rapidamente.

2.3 Acquisizione dei dati

Come nei lavori precedenti si è fatta una scansione logaritmica dell'intervallo di frequenze da coprire, da 100 kHz a 200 MHz prendendo 30 misure per decade, per un totale di 100 punti. La procedura che comanda la scansione è stata però modificata, regolando la durata dell'intervallo di tempo tra una misura e la successiva che in precedenza era fissata a 5 secondi.

Il tempo che intercorre tra due misure deve infatti essere sufficiente a far raggiungere una condizione stazionaria a tutto il sistema (sia al campione che agli strumenti), ma d'altra parte si deve cercare di contenere il tempo complessivo della scansione per evitare che i risultati siano alterati dalla deriva delle condizioni di misura, in particolare modo dalla deriva della temperatura ambiente.

Bisogna premettere che sia gli strumenti di misura sia l'amplificatore hanno bisogno di un tempo di preriscaldamento necessario alla loro stabilizzazione termica che deve trascorrere tra la loro accensione e le misure. Le specifiche degli strumenti indicano per il generatore un tempo di *warm up* di 5 minuti a 20 °C (entro tale tempo è garantita la stabilità in frequenza entro 5 ppm), mentre per il voltmetro sono richiesti 30 minuti: in pratica si sono sempre rispettati tempi di preriscaldamento di diverse ore.

Il tempo di stabilizzazione delle singole misure invece si è rivelato più critico e ha richiesto un'accurata messa a punto.

A questo scopo è stata messa a punto una procedura di prova con la quale si è misurato un carico fittizio che riproduce l'impedenza tipica della cella piena d'acqua (un condensatore da 270 pF).

La procedura di prova è analoga a quella di misura, ma ad ogni cambio di frequenza del generatore acquisisce e registra ripetutamente le tensioni a distanza di un secondo per una decina di secondi, in modo da poterne controllare l'andamento e la stabilità.

Si è visto anzitutto che il tempo necessario a fare stabilizzare le letture cresce con la frequenza e presenta inoltre altre discontinuità dovute al funzionamento intrinseco del voltmetro e del generatore. Entrambi gli strumenti usano infatti diversi oscillatori interni che vengono automaticamente inseriti o disconnessi in base alla frequenza selezionata per coprire tutto l'intervallo richiesto. Il cambio degli oscillatori interni richiede un certo tempo e introduce dei fenomeni transitori che rendono necessaria un'attesa maggiore per fare stabilizzare le misure.

Dall'analisi svolta è emerso che i tempi di attesa per le frequenze più basse possono essere ridotti fino a 4 secondi, mentre per le frequenze più alte occorrono fino a 7 secondi.

La procedura di scansione definitiva è stata quindi corretta di conseguenza, aggiustando i tempi per ogni frequenza e aggiungendo delle pause in corrispondenza dei cambi di scala

degli strumenti. Si è poi scelto di registrare tre letture (a distanza di un secondo) prima di quella definitiva, in modo da poter controllare a posteriori la stabilità di ogni misura.

In questa fase è emersa anche una dipendenza delle misure dal “verso” della scansione in frequenza, per cui se la scansione avviene da frequenze più basse a frequenze più alte le tensioni (a frequenza costante) si stabilizzano con un andamento decrescente nel tempo, mentre con l’andamento opposto se la scansione è invertita.

Questo fatto è probabilmente imputabile a una dipendenza termica del sistema dalla frequenza: ci si aspetta ad esempio che la dissipazione dell’amplificatore dipenda dalla frequenza e che l’amplificatore tenda a scaldarsi all’aumentare della frequenza e a raffreddarsi al diminuire.

Considerazioni simili valgono anche per gli altri strumenti. L’effetto di una variazione della temperatura sui parametri dell’amplificatore (amplificazione, resistenza di uscita ...) sarà in genere non lineare, tuttavia se la variazione è piccola si potrà approssimare linearmente l’effetto: questo suggerisce una tecnica per compensare gli effetti sulle misure.

La procedura che comanda gli strumenti è stata modificata per eseguire una scansione “in avanti”, da 100 kHz a 200 MHz seguita da una analoga “indietro”, da 200 MHz a 100 kHz. Le due serie di dati così ottenute vengono poi mediate prima di essere ulteriormente elaborate: in questo modo la deriva, considerata lineare, si compensa e tutte le misure vengono riferite virtualmente alla temperatura della misura centrale, corrispondente alla frequenza di 200 MHz.

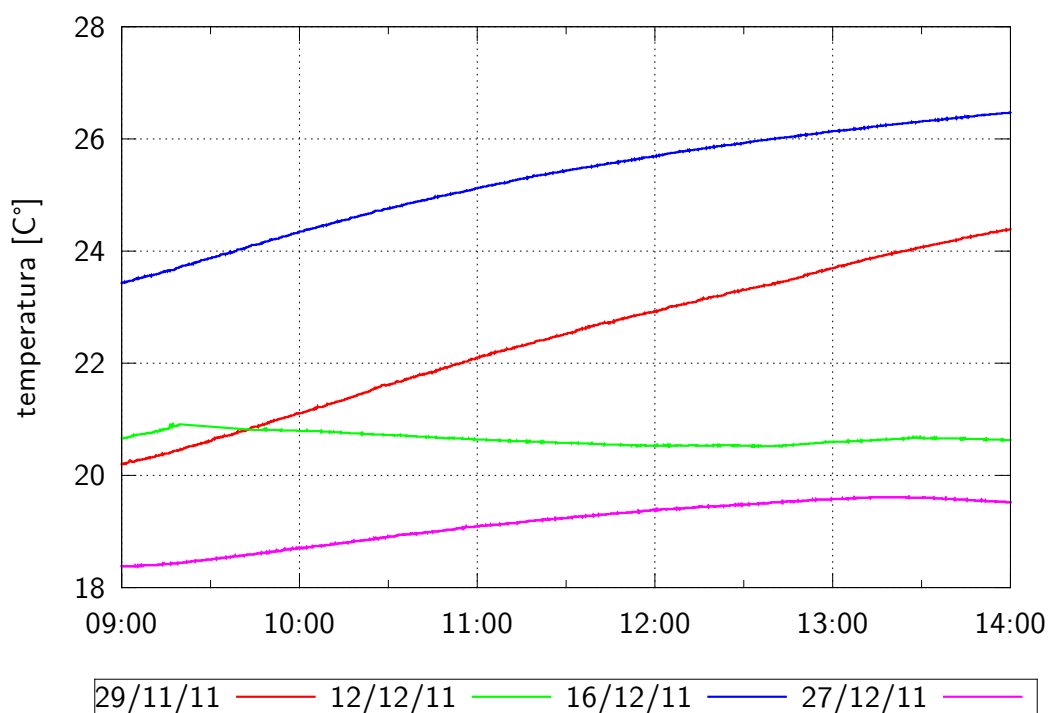


Figura 2.5: Andamento della temperatura in laboratorio durante quattro giorni di misura.

2.3.1 Deriva della temperatura

Una scansione completa, con la procedura così descritta, impiega poco meno di 14 minuti. Poiché la tecnica proposta richiede almeno quattro scansioni (OPEN, SHORT, $50\ \Omega$ e campione incognito) il tempo necessario per una misura completa non è mai inferiore ad un'ora. Nell'arco di un'ora le derive delle condizioni ambientali non sono mai state trascurabili, specialmente per quanto riguarda la temperatura a causa del cattivo funzionamento dell'impianto di climatizzazione nel periodo di svolgimento delle misure.

L'andamento della temperatura in alcune giornate di misura è riportato nel grafico in figura 2.5. L'escursione termica durante un giorno è stata molto ampia e ha raggiunto i $5.5\ ^\circ\text{C}$. Si deve considerare che le misure sono state fatte in inverno (novembre e dicembre) con il riscaldamento dei locali in funzione, con l'eccezione di due misure fatte in due giorni, il 12 e il 27 dicembre, in cui l'impianto era spento per la chiusura del dipartimento e che mostrano una deriva sensibilmente minore.

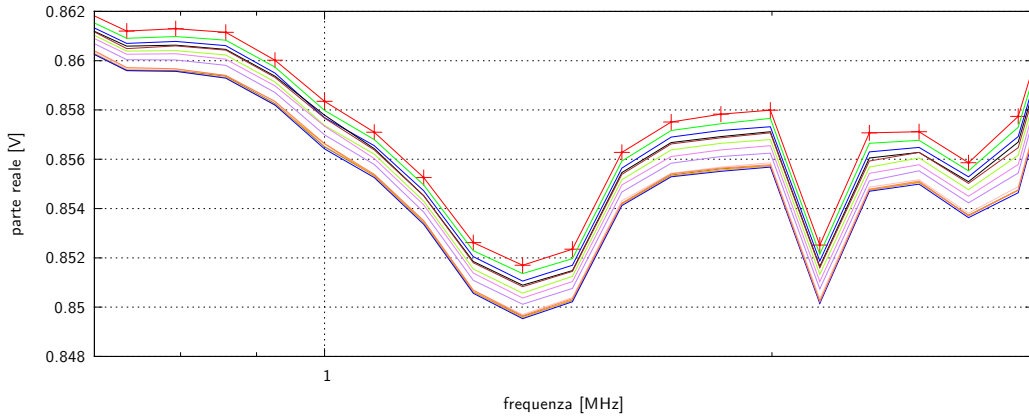


Figura 2.6: La parte reale di 13 misure OPEN prese ad intervalli regolari.

Gli effetti di deriva termica sulle misure sono evidenti dal grafico in figura 2.6 che mostra la parte reale della tensione di 13 misure OPEN prese ad intervalli regolari il 29/11/2011. Per valutare gli effetti sistematici di deriva si è scelto di usare le misure OPEN perché esse sono le più riproducibili e non sono soggette ad altre derive se non quelle della strumentazione.

Dal grafico in figura 2.5 si nota che per tempi dell'ordine di qualche ora (la durata media di un ciclo completo di misure) la deriva si può considerare con buona approssimazione lineare, mentre il grafico 2.7 mostra che anche gli effetti della deriva sulle tensioni sono approssimativamente lineari per un ampio intervallo di temperature (l'andamento riportato è inoltre valido per tutte le frequenze).

Queste considerazioni hanno suggerito di adottare una tecnica di media simile a quella descritta sopra: le misure sono state prese secondo uno schema simmetrico del tipo

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow \dots \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A \quad (2.6)$$

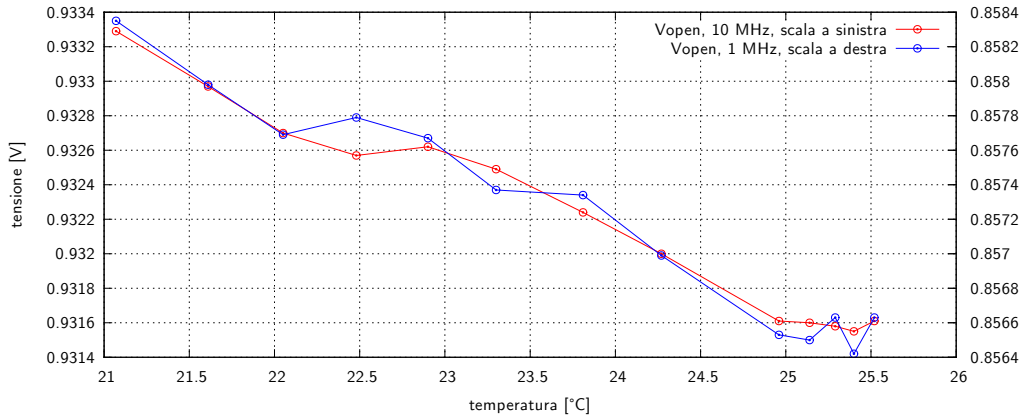


Figura 2.7: Andamento della tensione in funzione della temperatura a 1 e 10 MHz.

prendendo poi la media delle misure analoghe, in modo che tutte le misure siano riferite alla temperatura virtuale della misura “centrale”.

La fase di taratura con le tre terminazioni note è sempre stata svolta all’inizio del ciclo di misure e nell’ordine inverso alla fine.

2.4 Elaborazione dei dati

Tutti i dati raccolti sono registrati in *file* dati che vengono elaborati successivamente da due programmi appositamente creati.

Un primo programma, *extract*, estrae le informazioni di interesse per ogni misura, media le due scansioni in frequenza e produce un altro *file* dati elaborato che contiene i valori di frequenza, parte reale e parte immaginaria delle tensioni lette.

Un secondo programma, *combine*, si occupa di mediare i precedenti *file* relativi alle diverse misure secondo lo schema 2.6 e produce in uscita altri *file* ulteriormente elaborati che contengono tutte le informazioni necessarie a calcolare l’impedenza, provenienti dai dati relativi alle misure OPEN, 50 Ω e del campione incognito (o della terminazione SHORT nel caso della fase preliminare).

Il calcolo dell’impedenza, così come tutte le operazioni di *fit* e di grafica, sono svolte dal programma *gnuplot* [11].

gnuplot è un programma *open source* molto versatile, utilizzabile sia in modo interattivo sia tramite *script*: in particolare quest’ultima caratteristica si è rivelata estremamente utile, permettendo di mettere a punto procedure di calcolo facilmente modificabili ed estendibili. Altre caratteristiche notevoli di *gnuplot* sono il supporto all’aritmetica complessa e l’implementazione dell’algoritmo di Levenberg–Marquardt per i *fit* non lineari di funzioni reali. La maggior parte dei *fit* richiesti in questo lavoro riguarda tuttavia funzioni complesse di parametri reali: per questa ragione si è reso necessario estendere l’algoritmo di *fit* per adattarlo a funzioni complesse.

A questo scopo si è creato uno *script* di *gnuplot* che legge due volte i dati, ad esempio come parte reale e parte immaginaria oppure come modulo e fase e provvede a fare il *fit* su una funzione reale definita a tratti che comprende entrambi i contributi.

Inoltre i dati sperimentali coprono diversi ordini di grandezza, ma per le ragioni descritte nel paragrafo 2.2.1 non hanno un errore strumentale direttamente associato: è quindi indispensabile introdurre un metodo per pesarli correttamente.

L'algoritmo di *fit* ai minimi quadrati cerca infatti il minimo della quantità

$$S = \sum_i \frac{(Z_i^{oss} - Z(f_i, \boldsymbol{\theta}))^2}{\sigma_i^2} \quad (2.7)$$

rispetto ai parametri $\boldsymbol{\theta}$, dove Z_i^{oss} sono i valori misurati, $Z(f_i, \boldsymbol{\theta})$ quelli attesi per ogni frequenza f_i e σ_i sono le deviazioni standard attribuite ad ogni valore Z_i^{oss} .

Se queste ultime non sono esplicitamente indicate il programma le assume tutte automaticamente unitarie: di conseguenza i dati con valore assoluto maggiore vengono ad avere più peso nel *fit* e i risultati si dimostrano sistematicamente polarizzati.

Per ovviare a questo problema pur senza pesare esplicitamente i valori si è scelto di fare il *fit* complesso non direttamente sui dati, ma sulla parte reale ed immaginaria del loro logaritmo complesso:

$$\log \mathbf{z} = \log |\mathbf{z}| + j \arg \mathbf{z} \quad (2.8)$$

In questo modo (che corrisponde a fare il *fit* dei dati come logaritmo del modulo e fase in radianti) i moduli vengono automaticamente pesati relativamente al loro valore, come se fossero affetti da un errore *relativo* costante, mentre alle fasi resta associato un errore *assoluto* costante: ciò ha senso perché in ogni misura il modulo dell'impedenza varia fino a tre ordini di grandezza, mentre la fase è sempre compresa tra $-\pi$ e π .

L'espressione (2.8) ha inoltre il vantaggio di avere la parte reale e immaginaria dello stesso ordine di grandezza per i dati in esame (il logaritmo del modulo è sempre compreso tra 1 e circa 9): ciò implica che il modulo e la fase dell'impedenza contribuiscono nella stessa misura alla determinazione dei parametri incogniti.

Capitolo 3

La cella di misura

3.1 Modello della cella e del connettore

Il connettore a T è formato da un breve tratto di linea di trasmissione che dirama dalla linea di trasmissione 2 e permette di inserire nel circuito le impedenze di calibrazione o quella incognita.

Dalla teoria della linee di trasmissione è noto che un'impedenza Z_l vista attraverso un tratto di linea di lunghezza l e di impedenza caratteristica Z_0 è modificata in

$$Z_m(l) = Z_0 \frac{Z_l + Z_0 \tanh \gamma l}{Z_0 + Z_l \tanh \gamma l} \quad (3.1)$$

dove $\gamma = \sqrt{(R + j\omega L)(G + j\omega C)}$ è una caratteristica della linea legata alla resistenza, capacità, induttanza e conduttanza per unità di lunghezza (R, C, L, G).

Se il prodotto γl è piccolo, ovvero se la lunghezza d'onda del segnale nella linea è grande rispetto alla lunghezza della linea, si può considerare lo sviluppo al primo ordine in γl della (3.1); se poi si trascurano i termini di perdita R e G si ottiene

$$Z_m(l) \simeq \frac{Z_l + j\omega L \cdot l}{1 + jZ_l \omega C \cdot l} \quad (3.2)$$

L'ultima espressione coincide, allo stesso ordine di approssimazione, con l'impedenza del circuito a componenti concentrati mostrato in 3.1(a), costituito da un'induttanza L_c ed una capacità C_c .

Poiché le dimensioni geometriche del connettore sono sempre molto minori della lunghezza d'onda dei segnali ¹ è lecito cercare per il connettore una schematizzazione del tipo 3.1(a).

Anche la cella si comporta come una linea di trasmissione (con perdite) terminata su un circuito aperto ma a differenza del connettore le lunghezze d'onda sono più corte di un fattore $\sqrt{\mu_r \epsilon_r} \simeq 9$, in quanto gli stessi segnali si propagano in acqua. Questo rende a priori più problematica la schematizzazione della cella come circuito a costanti concentrate: in

¹ La lunghezza d'onda minima è pari a circa 1.5 metri per $f = 200$ MHz, mentre i segmenti del connettore sono lunghi circa 2.5 cm

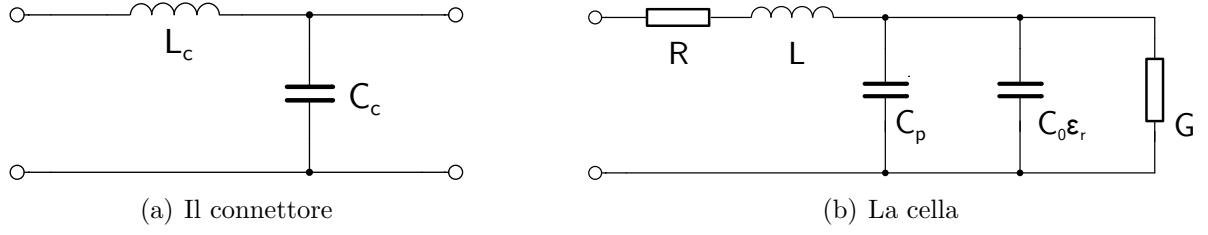


Figura 3.1: Modelli per l'impedenza del connettore e della cella

[2] si è tuttavia verificato che una schematizzazione a costanti concentrate della cella è possibile.

Il modello per la cella usato in questo lavoro, mostrato in figura 3.1(b), è rimasto sostanzialmente lo stesso proposto in [2], con la differenza che l'induttanza che vi compare schematizza solo il tratto del connettore della cella in eccesso rispetto al connettore a T e alla cella si è anche aggiunto un termine puramente resistivo, R , dovuto alla resistività dei conduttori e alle resistenze di contatto dei connettori.

Inoltre ai fini di estrapolare la costante dielettrica si sono separati i due contributi distinti per la capacità della cella C descritti in precedenza: un termine di capacità parassita C_p indipendente dal riempimento della cella e un termine dipendente dalla costante dielettrica relativa del liquido che la riempie:

$$C = C_p + \epsilon_r C_0 \quad (3.3)$$

Usando i modelli descritti le ammettenze $\mathbf{T}_s$, $\mathbf{T}_o$, $\mathbf{T}_r$ e $\mathbf{T}_x$ assumono le seguenti espressioni

$$\mathbf{T}_s = (j\omega L_c)^{-1} \quad (3.4a)$$

$$\mathbf{T}_o = \left(j\omega L_c + \frac{1}{j\omega C_c} \right)^{-1} \quad (3.4b)$$

$$\mathbf{T}_r = \left(j\omega L_c + \left(j\omega C_c + \frac{1}{R_T} \right)^{-1} \right)^{-1} \quad (3.4c)$$

$$\mathbf{T}_x = \left(j\omega L_c + \left(j\omega C_c + \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega (C_p + \epsilon_r(\omega) C_0) + G} \right)^{-1} \right)^{-1} \right)^{-1} \quad (3.4d)$$

$$(3.4e)$$

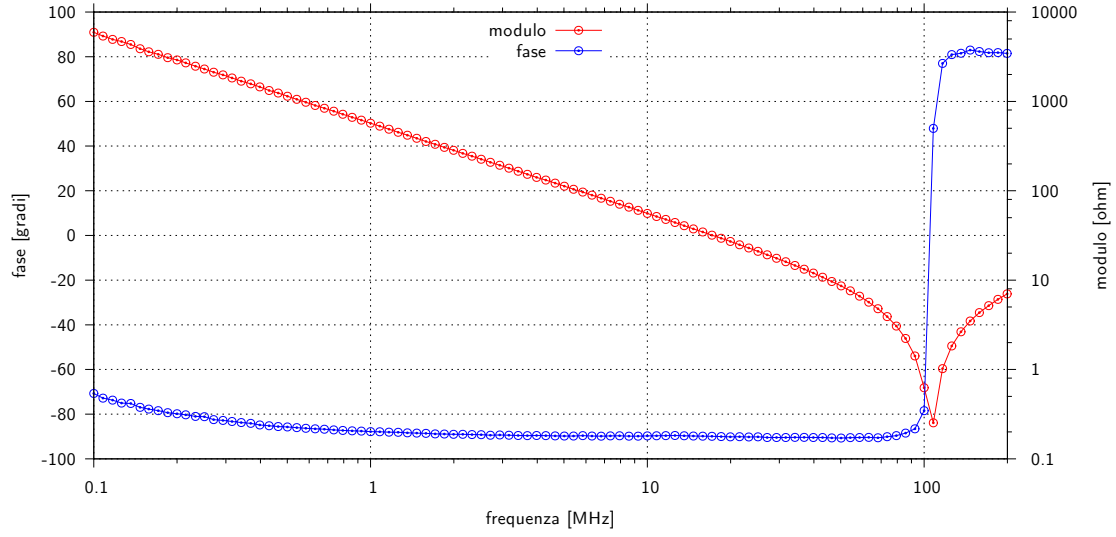


Figura 3.2: Impedenza della cella originale piena d'acqua in modulo e fase. Si nota la risonanza intorno a 100 MHz.

3.2 Calcolo dell'impedenza dai dati sperimentali

Dall'espressione (2.4) si ricava l'impedenza $\mathbf{Z}_x$, che è quella complessiva della cella in serie al connettore:

$$\mathbf{Z}_x = (\mathbf{T}_x)^{-1} = \left(\frac{1/\mathbf{V}_x - 1/\mathbf{V}_o}{1/\mathbf{V}_r - 1/\mathbf{V}_o} (\mathbf{T}_r - \mathbf{T}_o) + \mathbf{T}_o \right)^{-1} \quad (3.5)$$

dove le espressioni $\mathbf{T}_o$ e $\mathbf{T}_r$, alla luce dei modelli descritti, dipendono dai due parametri L_c e C_c che si ricavano dal *fit* dell'espressione (2.5), riferita alla fase di misura preliminare con le tre terminazioni di calibrazione.

Una volta noti L_c e C_c per ottenere l'impedenza della sola cella è sufficiente considerare

$$\mathbf{Z}_{\text{cella}} = ((\mathbf{Z}_x - j\omega L_c)^{-1} - j\omega C_c)^{-1} \quad (3.6)$$

3.3 La nuova cella

La cella inizialmente usata nell'esperienza è quella realizzata da Sacco [2]: la cella (mostrata in figura 1.4) ha il corpo esterno lungo $L = 30$ mm con un diametro interno $D_e = 7.74$ mm mentre l'elettrodo interno è lungo $l = 8$ mm e ha un diametro $D_i = 6.84$ mm.

La capacità della cella piena d'acqua è di circa 270 pF, mentre l'induttanza complessiva del connettore a T e di quello della cella è di circa 8 nH: il circuito LC serie che si viene a formare è risonante a circa 100 MHz, come è si vede dal grafico in figura 3.2.

In corrispondenza della risonanza la cella si comporta quasi come un cortocircuito: il modulo dell'impedenza scende ad una frazione di ohm e la fase ruota bruscamente di 180° .

In questa condizione diventa preponderante l'effetto delle resistenze di contatto, che sono

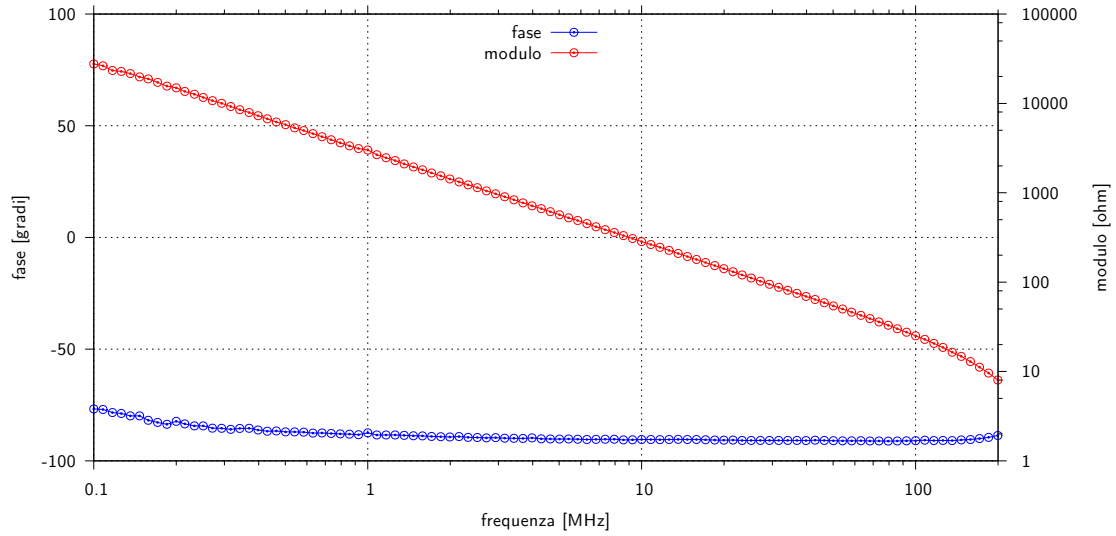


Figura 3.3: Le stesse misure della figura 3.2 riferite alla nuova cella.

parametri difficilmente controllabili: per questa ragione si è scelto di modificare la geometria della cella per spostare la risonanza fuori dall'intervallo in esame.

Evidentemente non è possibile agire sull'induttanza dovuta ai connettori, mentre si può ridurre la capacità regolando i parametri geometrici dell'elettrodo centrale.

Si è quindi sostituito l'elettrodo centrale con uno più piccolo, di diametro $D_i = 5.82$ mm e di lunghezza $l = 3.00$ mm, in modo da avere una capacità per la cella vuota di circa 0.6 pF (dalla (1.10)) che diventano 48 pF con la cella piena d'acqua²; la risonanza per la cella piena d'acqua si sposta così intorno a 240 MHz, fuori dall'intervallo coperto dalle misure. Dal grafico dell'impedenza della nuova cella, riportato in figura 3.3, si nota che la deviazione dal comportamento capacitivo puro è appena evidente soltanto per frequenze superiori a 100 MHz.

A causa della minore capacità la nuova cella riempita d'acqua ha lo svantaggio di avere un'impedenza inferiore a 10 k Ω (fissato da *Viliani* [1] come limite superiore per le misure di impedenza) solo per frequenze superiori a circa 300 kHz e di conseguenza l'intervallo coperto dalle misure si riduce leggermente escludendo le frequenze più basse.

Si è tuttavia preferito sacrificare leggermente le frequenze più basse a favore di quelle più alte perché gli effetti di interesse per la spettroscopia dielettrica, in particolare i rilassamenti, riguardano frequenze superiori a circa 10 MHz mentre in bassa frequenza prevale l'effetto di conducibilità ionica. Questo limite non vale inoltre per le soluzioni saline studiate che, a causa della loro conducibilità ionica, presentano sempre un'impedenza inferiore a 10 k Ω anche a 100 kHz.

² In realtà a causa degli effetti di bordo la capacità effettiva della cella risulta essere di circa 0.7 pF.

Capitolo 4

Dati raccolti

La seguente tabella riporta le sessioni di misure fatte in laboratorio: tutte le misure discusse in questo capitolo si riferiscono a una di queste sessioni identificata dal relativo numero.

n°	Data	$\langle T \rangle$ ($^\circ\text{C}$)	$\langle \partial T / \partial t \rangle$ ($^\circ\text{C/hr}$)	Note
1	9/11/2011	-	-	vecchia cella, vecchia tecnica
2	15/11/2011	-	-	"
3	16/11/2011	-	-	"
4	29/11/2011	22.4	0.7	vecchia cella, nuova tecnica
5	12/12/2011	20.6	-0.1^1	nuova cella, nuova tecnica
6	16/12/2011	25.2	0.5	"
7	27/12/2011	19.1	0.2^1	"

Nei paragrafi che seguono si riportano i risultati dell'analisi dei dati raccolti, con particolare attenzione alla riproducibilità dei risultati.

Nei lavori precedenti è emerso che la principale causa di irriproducibilità insita nella procedura di misura è legata alle operazioni di montaggio, riempimento e avvitamento sul connettore della cella: in questo lavoro si è svolto uno studio sistematico per valutare separatamente i diversi contributi, presentato nel paragrafo 4.2.2.

Si premette che il confronto di misure analoghe prese in giorni diversi fornisce un'indicazione sulla riproducibilità globale dei risultati: ci si aspetta infatti che tali misure siano affette da tutte le possibili fonti di irriproducibilità, considerando che alla fine di ogni giornata la cella viene fisicamente smontata nei suoi componenti per la pulizia e che la temperatura del laboratorio varia sensibilmente di giorno in giorno.

Le misure svolte nell'esperienza, oltre all'acqua pura, comprendono alcune soluzioni saline di NaCl di concentrazione nota. I dati ricavati per queste soluzioni, oltre alla valutazione della riproducibilità, si prestano a confrontare i risultati sperimentali con quelli noti in letteratura per tali campioni e permettono quindi di valutare eventuali limiti della procedura di misura. I risultati sono discussi nelle conclusioni di questo lavoro.

¹ Misure prese con l'impianto di riscaldamento spento.

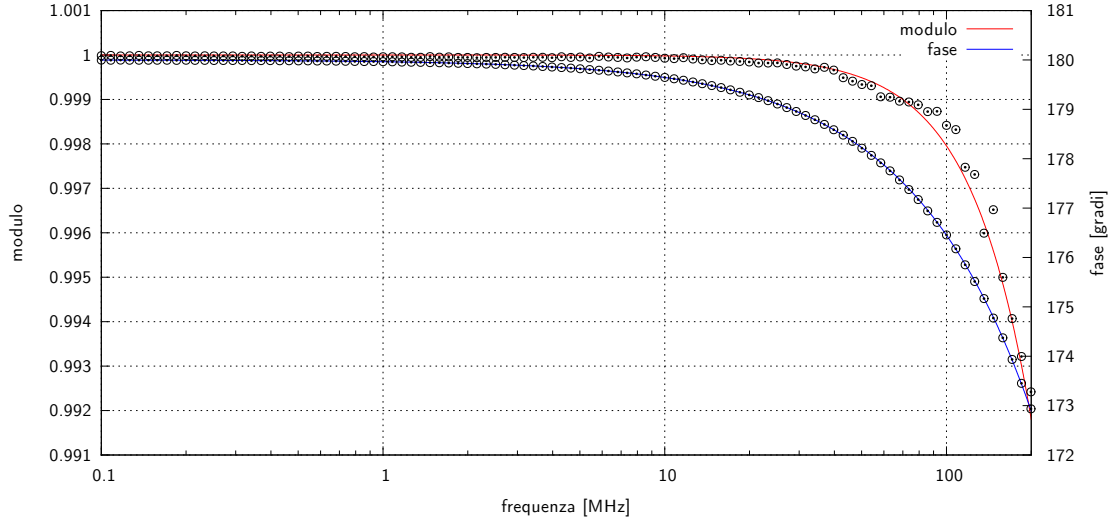


Figura 4.1: Dati sperimentali e relativo *fit* dell'espressione (2.5).

4.1 Parametri del connettore

I primi dati che si discutono riguardano i parametri del connettore calcolati seguendo la procedura descritta nel capitolo 3.

Il grafico in figura 4.1 mostra l'andamento dell'espressione (2.5) e il relativo *fit* delle funzioni (3.4) con il quale si determinano i parametri L_c e C_c .

La seguente tabella riporta i risultati ottenuti in tre diversi giorni e con diverse condizioni ambientali.

n°	L_c (nH)	C_c (pF)
5	4.954	0.052
6	4.944	0.270
7	4.956	0.244

Si nota che la riproducibilità del valore di L_c è molto buona, mentre la determinazione di C_c è assai più incerta. Ciò è dovuto al fatto che la capacità è troppo piccola perché i suoi effetti possano essere rivelati con precisione a frequenze inferiori a 200 MHz: infatti quando si inserisce la terminazione SHORT la capacità C_c è cortocircuitata e non ha alcun effetto, con la terminazione da 50Ω il comportamento predominante è quello del circuito RL che ha una frequenza di taglio di circa 1.5 GHz (per $L_c = 4.9$ nH e $C_c = 0.27$ pF), mentre con la terminazione OPEN il circuito LC che si forma è risonante a circa 5 GHz per gli stessi valori di L_c e C_c .

L'errore sul valore di C_c , anche se rilevante di per sé, ha poco peso vista l'esiguità della correzione e tende inoltre a compensarsi con la misura della capacità C_{empty} svolta nella successiva fase di misura.

4.2 Impedenza di soluzioni note

Le soluzioni di taratura usate comprendono l'acqua pura e alcune soluzioni di NaCl di concentrazione compresa tra 0.01 mM e 10 mM. L'acqua usata in questo lavoro è ottenuta tramite un dispositivo di filtraggio *Millipore Milli-Q*, mentre le soluzioni saline di NaCl sono ricavate dalla diluizione di una soluzione di riferimento 0.1 M.

I dati raccolti sono presentati nei grafici 4.2 mentre il grafico 4.3 riporta il confronto tra i moduli dell'impedenza delle stesse soluzioni.

4.2.1 *Fit* dei dati sperimentali

Per determinare i parametri della cella tramite un *fit* dei dati sperimentali con i liquidi di taratura sono necessarie due informazioni preliminari: si devono anzitutto separare i contributi di C_p e C_0 alla capacità complessiva della cella, in quanto queste capacità sono sempre in parallelo, e si deve disporre di un campione per il quale la relazione $\epsilon(\omega)$ per l'intervallo di frequenze coperto sia nota.

Una relazione tra C_p e C_0 si ricava dalla misura dell'impedenza della cella vuota che secondo la (3.3) presenta una capacità¹

$$C_{empty} = C_p + C_0 \quad (4.1)$$

Poiché si ammette che C_p rimanga costante² la relazione (3.3) continua a valere anche con la cella piena e si può inserire nell'espressione (3.6) per l'impedenza della cella che presenta così soltanto una capacità incognita da calcolare.

I valori ottenuti per le tre serie di dati riportate sono:

n°	C_{empty} (pF)
5	1.64
6	1.31
7	1.32

Da un punto di vista circuitale le capacità C_c e C_{empty} si possono considerare con ottima approssimazione in parallelo: in questo modo la capacità totale $C_c + C_{empty}$ assume valori rispettivamente di 1.69, 1.58 e 1.56 pF e presenta una riproducibilità molto migliore di quella di C_c e C_{empty} considerate separatamente, a conferma della validità del modello usato.

Come campione di taratura per $\epsilon(\omega)$ si è usata l'acqua pura, sulla quale esiste una vasta letteratura, come i risultati di *Buchner* [9] riportati nel capitolo 1:

$$\epsilon(\omega)_w = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (4.2)$$

¹ La piccola differenza tra il valore della costante dielettrica relativa dell'aria in condizioni standard ($1.00058986 \pm 0.00000050$) e 1 del vuoto è del tutto trascurabile.

² Si ricorda che questo corrisponde a trascurare gli effetti di bordo nel teflon

con $\epsilon_\infty = 4.42$, $\Delta\epsilon = 74.59$, $\tau = 9.36 \cdot 10^{-12}$ s (a 20 °C).

Con queste determinazioni i parametri ricavati dai *fit* della (3.6) con il modello riportato in figura 3.1(b) per la cena piena d'acqua pura sono:

n°	L (nH)	C_0 (pF)	G (μ S)	R (Ω)
5	2.97	0.70	5.2	0.07
6	2.99	0.68	8.2	0.08
7	2.93	0.67	0.12	0.07

Come detto la riproducibilità dei parametri che emerge da queste misure tiene conto di tutti i fattori meccanici ed ambientali che variano di giorno in giorno: nel paragrafo che segue si indagano nel dettaglio i diversi contributi alla riproducibilità globale.

4.2.2 Valutazione della riproducibilità

Per valutare separatamente i contributi alla riproducibilità si sono ripetute le stesse misure in diverse condizioni: alcune misure sono state ripetute immediatamente senza alterare nulla; altre sono state ripetute senza svuotare la cella ma solo svitandola e riavvitandola sul connettore; infine in una terza serie la cella è stata svitata dal connettore, svuotata, nuovamente riempita e riavvitata sul connettore.

Le misure presentate in questo paragrafo sono state prese in una fase preliminare dell'esperienza in cui si usava ancora la vecchia cella e una tecnica di acquisizione dei dati che prevedeva la doppia scansione in frequenza per le singole misure ma non la ripetizione delle stesse secondo lo schema (2.6): le misure non sono quindi corrette per la deriva termica del laboratorio.

Tutti i parametri ricavati provengono dal *fit* della (3.6), che a priori è valida soltanto per l'acqua pura perché fa esplicitamente uso di $\epsilon(\omega)_w$.

È tuttavia possibile usare la (3.6) anche per le soluzioni saline perché a causa delle basse concentrazioni impiegate (al più 10 mM) la loro costante dielettrica differisce da quella dell'acqua pura per meno dello 0.2% (*Buchner* [8]), differenza che risulta trascurabile rispetto all'errore di riproducibilità delle misure.

Un metodo del tutto generale per ricavare G verrà illustrato nel paragrafo 4.3.

Ripetizione immediata delle misure: queste misure si riferiscono alla soluzione di 1 mM e sono state prese di seguito, senza intervenire in alcun modo sul sistema:

n°	L (nH)	C_0 (pF)	G (mS)	R (Ω)
4 ₁	2.71	3.51	5.53	0.23
4 ₂	2.71	3.53	5.43	0.22
4 ₃	2.71	3.53	5.41	0.22
4 ₄	2.71	3.53	5.41	0.23
4 ₅	2.71	3.53	5.42	0.22

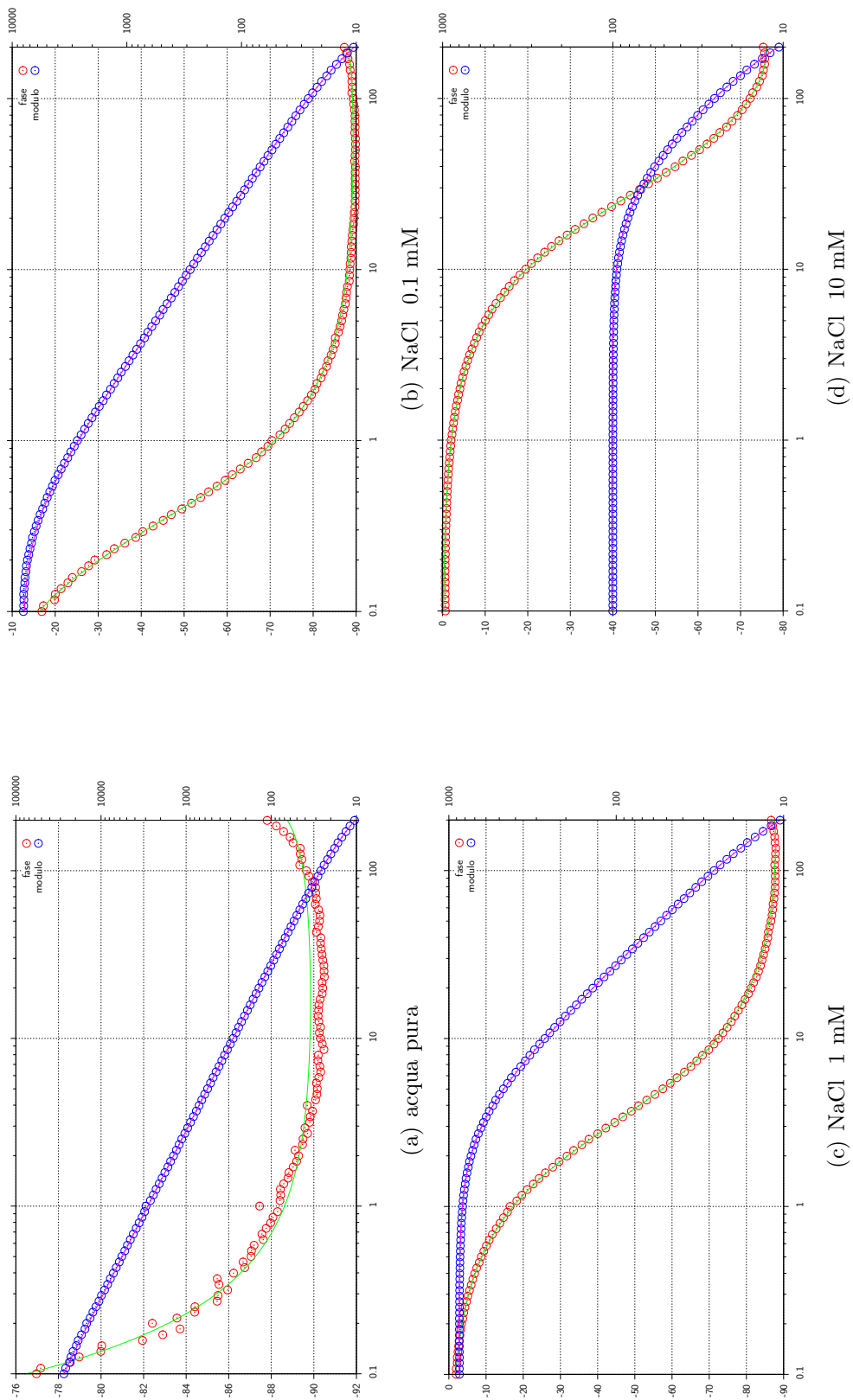


Figura 4.2: Impedenza della cella riempita con acqua e con soluzioni di NaCl a diversa concentrazione. In ascissa è riportata la frequenza in MHz, nell'ordinata a destra il modulo dell'impedenza in ohm, a sinistra la fase in gradi. Le linee mostrano il *fit* dei dati.

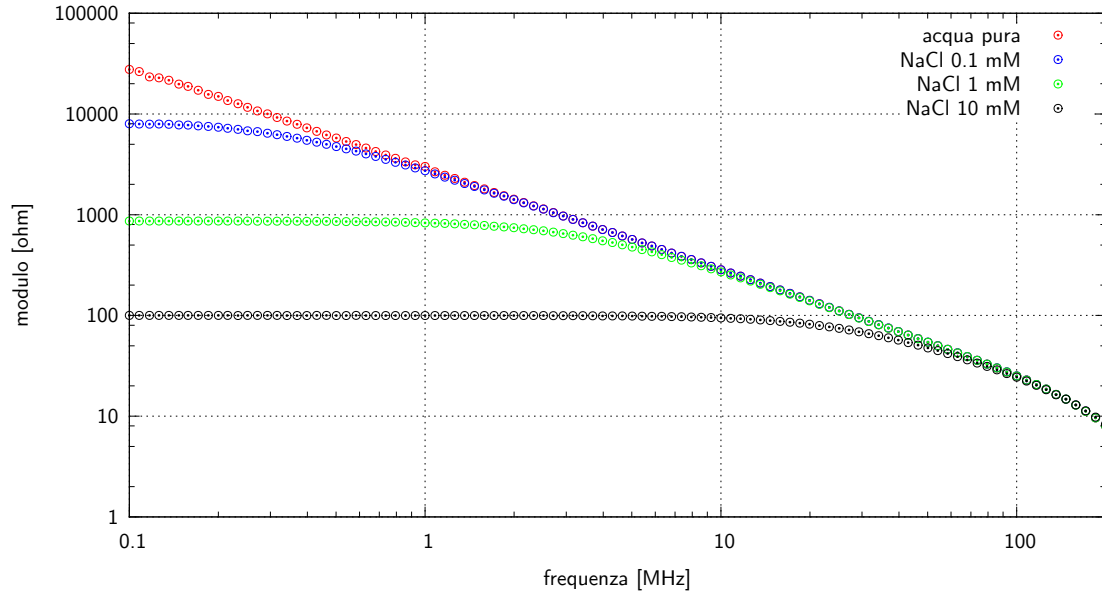


Figura 4.3: Confronto del modulo dell'impedenza della cella riempita con le quattro soluzioni di NaCl indicate. In bassa frequenza è evidente il diverso contributo della conducibilità G , mentre in alta frequenza prevalgono gli effetti di L e C_0 comuni a tutte le misure.

Svitamento e avvitarimento della cella sul connettore: la seguente serie è riferita alla soluzione di NaCl 0.01 mM misurata tre volte dopo aver svitato e rimontato la cella sul connettore, senza però cambiare la soluzione.

n°	L (nH)	C_0 (pF)	G (μS)	R (Ω)
4 ₆	2.77	3.55	104.6	0.17
4 ₇	2.86	3.57	114.8	0.27
4 ₈	2.72	3.56	123.8	0.21

Svuotamento e riempimento della cella: le misure che seguono si riferiscono alla cella piena d'acqua pura, svitata dal connettore, svuotata e nuovamente riempita prima di ogni ripetizione.

n°	L (nH)	C_0 (pF)	G (μS)	R (Ω)
4 ₉	2.81	3.54	45.3	0.12
4 ₁₀	2.78	3.46	33.0	0.11
4 ₁₁	2.77	3.48	32.8	0.07

I dati raccolti confermano che le operazioni di riempimento e montaggio meccanico della cella sono la causa principale di errore delle misure.

In particolare emerge che la capacità C_0 è sensibile al riempimento della cella, a causa della

L	C_0	R
1%	2%	70%

Tabella 4.1: Riproducibilità percentuale dei parametri L , C_0 ed R

possibile formazione di piccole bolle d'aria tra gli elettrodi, ed è riproducibile entro il 2% in tutte le misure svolte.

Analogamente la conduttanza G può essere alterata da contaminazioni della soluzione nella fase di riempimento della cella e dalla carbonatazione delle soluzioni a contatto con l'aria: questi effetti sono tanto maggiori quanto più le soluzioni sono diluite, ma si possono stimare intorno al 10% per la soluzione 0.01 mM.

Dalle ultime due tabelle si evince poi che l'avvitamento della cella sul connettore influisce principalmente sull'induttanza L e sulla resistenza R che dipendono dalle piccole variazioni della meccanica del sistema: i valori di L hanno una dispersione intorno all'1%, mentre i valori delle resistenze sono riproducibili solo entro il 70% circa.

Nel paragrafo successivo si vedrà che il contributo principale all'errore sulle misure della costante dielettrica proviene dalla capacità C_0 , mentre gli altri parametri, che intervengono come correzioni, danno un contributo minore.

4.2.3 Conduttività delle soluzioni saline

Le misure eseguite sulle soluzioni saline si prestano a confrontare i dati della conduttività con quelli noti in letteratura [7], [8].

La *conduttività elettrica* di un mezzo, σ , è la conduttanza elettrica riferita a una unità dimensionale del conduttore e si misura in siemens su metro (S/m).

Tale grandezza è legata alla conducibilità misurata G dal fattore geometrico della cella ϵ_0/C_0 :

$$\sigma = G \frac{\epsilon_0}{C_0} \quad (4.3)$$

Per quanto riguarda la conducibilità dell'acqua pura si ottengono valori compresi tra $6.5 \cdot 10^{-5}$ e $1.1 \cdot 10^{-4}$ S/m, da confrontare con il valore previsto di $5.5 \cdot 10^{-6}$ S/m a 20 °C.

n°	Soluzione NaCl	G (S)	ϵ_0/C_0 (m ⁻¹)	σ (S/m)	σ letteratura (S/m)
6	0.1 mM	$1.18 \cdot 10^{-4}$	12.97	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$
6	1 mM	$1.15 \cdot 10^{-3}$	12.85	$1.47 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-2}$
6	10 mM	$1.10 \cdot 10^{-2}$	12.73	$1.28 \cdot 10^{-1}$	$1.18 \cdot 10^{-1}$

Tabella 4.2: Confronto tra le conduttività misurate e i valori noti dalla letteratura.

4.3 Misura della costante dielettrica

Una volta caratterizzata la cella è possibile ricavare la costante dielettrica complessa di una soluzione misurandone l'impedenza e invertendo l'espressione (3.4d):

$$\epsilon(\omega)_\sigma = \frac{1}{C_0} \left(\frac{1}{j\omega} \left(\frac{1}{\mathbf{Z}_{\text{cella}} - R - j\omega L} \right) - C_p \right) \quad (4.4)$$

dove la costante dielettrica che si ricava include il contributo della conduttanza ionica G :

$$\epsilon(\omega)_\sigma = \epsilon(\omega) + \frac{G}{j\omega C_0} = \epsilon(\omega) + \frac{\sigma}{j\omega \epsilon_0} \quad (4.5)$$

Il termine G , incluso in $\epsilon(\omega)_\sigma$, fa comparire la quantità $G/(\omega C_0)$ nella parte immaginaria che dà il contributo predominante per ϵ'' in bassa frequenza: in questo modo, da un *fit* della relazione precedente per il comportamento asintotico in bassa frequenza è possibile ricavare la conduttanza G di una soluzione incognita avendo a disposizione una cella caratterizzata.

Il contributo principale all'errore su $\epsilon(\omega)$ proviene da C_0 , che compare come un fattore di scala nell'espressione 4.4, mentre si può mostrare che gli altri parametri (che rappresentano correzioni dipendenti dalla frequenza) danno un contributo molto minore: ci si aspetta quindi che l'errore relativo sulla costante dielettrica sia confrontabile con l'errore con cui è riproducibile C_0 , dell'ordine del 2 %.

Il grafico 4.4 riporta la misura di ϵ' e ϵ'' per l'acqua pura riferita alla serie n° 6.

Questa misura non ha interesse in se in quanto l'acqua viene usata come liquido di taratura, ma si presta a verificare l'accordo dei dati con il modello, rappresentato dalle curve continue. L'accordo con il modello è verificato entro una deviazione di circa 1.5 unità per ϵ' e 1 unità per ϵ'' in tutto l'intervallo di frequenze, ma per $f > 100$ MHz si nota una crescita per ϵ'' che si discosta significativamente dall'andamento noto in letteratura.

4.3.1 Applicazione della tecnica alla misura su un biopolimero

I grafici riportati nelle figure 4.5 e 4.6 si riferiscono alla serie n° 7 e mostrano ϵ' , ϵ'' e ϵ''_σ per una soluzione 25 g/L di *lisozima*.

Dall'andamento di ϵ''_σ si nota che l'effetto della conducibilità ionica è molto grande: la conduttività della soluzione è di circa $3.5 \cdot 10^{-2}$ S.

Il grafico di ϵ'' non è significativamente diverso da quello dell'acqua pura: la precisione raggiunta a questo livello non è ancora sufficiente per mettere in evidenza i rilassamenti attesi che dovrebbero essere dell'ordine dell'unità per ϵ'' .

Il confronto con i dati reperibili in letteratura [10] evidenzia inoltre che i valori di ϵ' misurati sono di circa 5 unità (pari al 6 %) superiori a quelli riportati per una soluzione di concentrazione simile (28 g/L); tuttavia non si sono trovati per ora altri dati in letteratura con cui confrontare i risultati ottenuti.

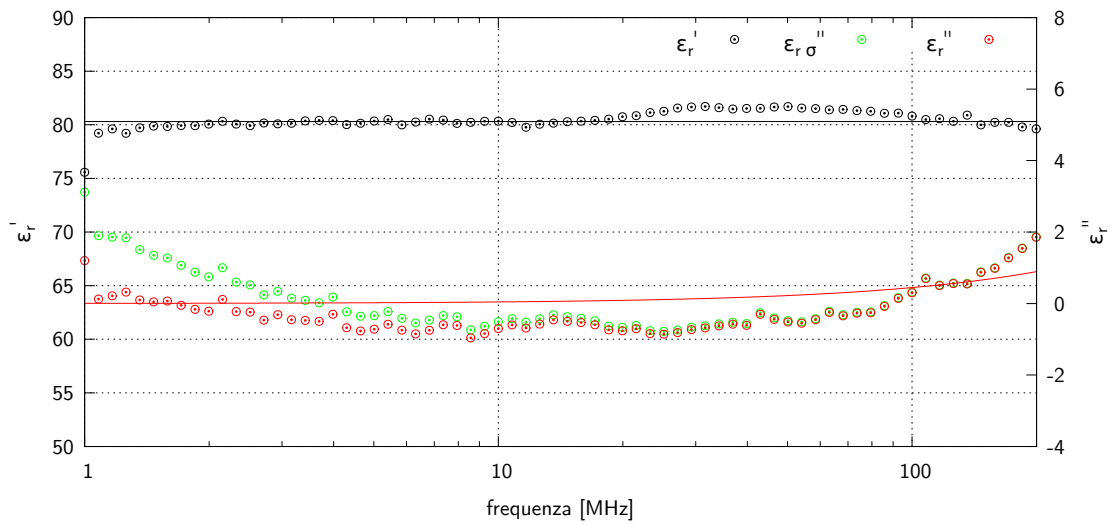


Figura 4.4: Misura della costante dielettrica dell'acqua.

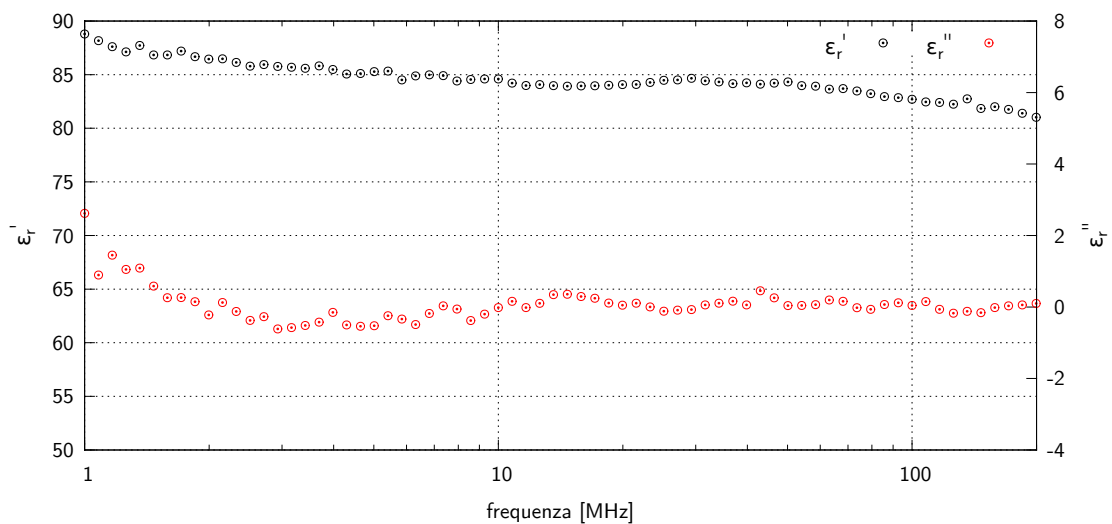


Figura 4.5: Misura della costante dielettrica di una soluzione acquosa di lisozima 25 g/L .

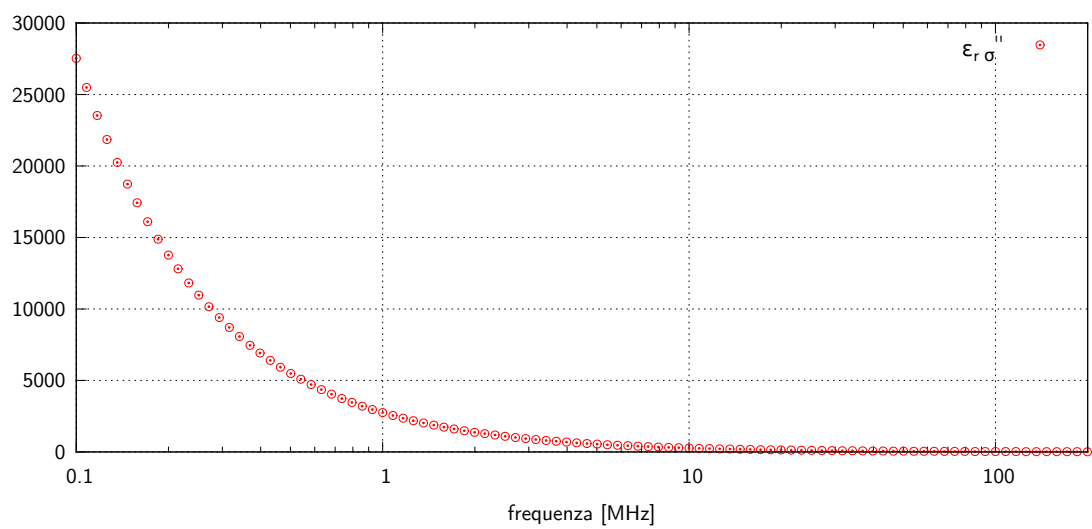


Figura 4.6: ϵ'' della medesima soluzione con gli effetti della conducibilità ionica.

Conclusioni

Le misure di impedenza svolte sulle soluzioni saline mostrano che c'è un buon accordo tra i modelli usati e i dati acquisiti con il metodo modificato come discusso nei capitoli precedenti, come mostrano i *fit* riportati in figura 4.2; in particolare il nuovo metodo di misura ha eliminato le discrepanze emerse in precedenza per le frequenze più alte che avevano portato a introdurre alcuni parametri fenomenologici che sono stati rimossi in questo lavoro.

Nonostante i dati siano consistenti con i modelli, i risultati ottenuti per la conduttività delle soluzioni saline non sono compatibili con i valori noti in letteratura, riportati in tabella 4.2.

Nella fattispecie i valori della conduttività misurati per le soluzioni di NaCl di concentrazione 0.1, 1 e 10 mM differiscono dai valori noti rispettivamente del 22%, del 18% e dell'8%. La ragione di tale disaccordo va attribuita a qualche errore sistematico insito nella procedura di misura che richiede ulteriori indagini: le discrepanze, che diminuiscono all'aumentare della concentrazione, sembrano indicare un errore nella diluizione delle soluzioni o una contaminazione sistematica nel riempimento della cella.

I valori ricavati per la conduttività dell'acqua pura sono compresi tra $6.5 \cdot 10^{-5}$ e $1.1 \cdot 10^{-4}$ S/m da confrontare con il valore noto di $5.5 \cdot 10^{-6}$ S/m a 20 C°.

Questi risultati, sebbene più vicini al valore noto di quelli riportati in [2] ($\simeq 3 \cdot 10^{-4}$ S/m) sono ancora almeno un'ordine di grandezza maggiori. I valori ottenuti sono compatibili con l'ipotesi di carbonatazione dell'acqua già discussa in [2]; tuttavia si fa notare che per le misure sull'acqua pura ci si aspetta un errore considerevole nella determinazione di G perché il campo di frequenze è limitato a frequenze maggiori di 300 kHz, mentre l'effetto della conducibilità ionica è prevalente a frequenze inferiori.

Una valutazione più completa della bontà del sistema di misura richiederebbe di lavorare in condizioni ambientali controllate, soprattutto per quanto riguarda la deriva della temperatura che è stata una delle maggiori difficoltà incontrate.

Allo stesso modo è indispensabile una modifica del sistema che riduca, per quanto possibile, le cause di irriproducibilità dovute alle operazioni di montaggio della cella, riempimento e avvvitamento sul connettore che per adesso pongono forti limiti alla precisione dei risultati che si possono ottenere.

Bibliografia

- [1] Lorenzo Viliani, *Tecnica di misure di impedenze complesse per spettroscopia dielettrica da 100 kHz a 200 MHz*, Università degli Studi di Firenze, tesi di laurea triennale a.a. 2009-2010
- [2] Michele Sacco, *Studio di celle di misura per spettroscopia dielettrica da 100 kHz a 200 MHz*, Università degli Studi di Firenze, tesi di laurea triennale a.a. 2010-2011
- [3] Lev Landau, Evgeny Lifshitz, *Elettrodinamica dei mezzi continui, Vol. 8*, Editori Riuniti Edizioni Mir, 1986
- [4] Peter Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, 1929
- [5] Herbert Fröhlich, *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*, Clarendon Press, 1958
- [6] John Barrett Hasted, *Acqueous Dielectrics*, Chapman and Hall, 1974
- [7] David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed.*, CRC Press, 2006
- [8] Richard Buchner, Glenn T. Hefter, Peter M. May, *Dielectric Relaxation of Aqueous NaCl Solutions*, J. Phys. Chem. A, Vol. 103, No. 1, 1999
- [9] Richard Buchner, J. Barthel, J. Stauber, *The dielectric relaxation of water between 0 °C and 35 °C*, Chemical Physics Letters 306 (1999) 57–63
- [10] C. Cametti, S. Marchetti, C.M.C. Gambi, G. Onori, *Dielectric Relaxation Spectroscopy of Lysozyme Aqueous Solutions*, J. Phys. Chem. B 2011, 115, 7144–7153
- [11] Thomas Williams, Colin Kelley and others *gnuplot, An Interactive Plotting Program* versione 4.6, 2012, <http://www.gnuplot.info>

