

ΝΕΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΤΡΙΠΛΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΥΔΑΤΟΣ ΣΕ ΚΛΕΙΣΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΛΟΓΟ ΤΩΝ ΕΝΤΑΣΕΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΚΑΙ ΑΣΥΜΦΩΝΑ ΣΚΕΔΑΖΟΜΕΝΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ- γ

Κ. Ν. Αθανασιάδης
Α.Τ.Ε.Ι. Θεσ/νίκης, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών,
Τμήμα Αυτοματισμού, Σίνδος 54101, Θεσ/νίκη
e-mail: kath@teithe.gr

Μ. Σ. Αναγνώστου
Ελληνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας, ΒΙ.ΠΕ.Θ. - Σίνδος Ο.Τ. 45
Σίνδος 57022, Θεσ/νίκη, e-mail: miltiadis.anagnostou@eim.gr

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το τριπλό σημείο του ύδατος έχει ιδιαίτερη σημασία στη διακρίβωση θερμομέτρων λευκόχρυσου καθώς αποτελεί ένα από τα σημεία της θερμοδυναμικής κλίμακας μέτρησης θερμοκρασίας ITS-90. Η παρατήρηση της συνύπαρξης των τριών φάσεων του νερού στις κυψέλες ύδατος πραγματοποιείται συνήθως οπτικά, ενώ σε κλειστά συστήματα η διαπίστωση αυτή καθίσταται αδύνατη. Έναν εναλλακτικό τρόπο παρατήρησης μας δίνει η χρήση σκέδασης Rayleigh της ακτινοβολίας Mössbauer (RSMR) κατά την οποία η ακτινοβολία Mössbauer αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων της ύλης. Στην εργασία περιγράφεται μέθοδος προσδιορισμού της συνύπαρξης των τριών φάσεων του ύδατος σε κλειστά συστήματα (οπτικά αδιαφανή). Για την υλοποίηση της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε φασματοόμετρο καταγραφής της RSMR. Με την βοήθεια αυτής της συσκευής καταγράψαμε τα φάσματα της σκέδασης Rayleigh της ακτινοβολίας Mössbauer, η οποία διαπερνούσε ένα μεταλλικό κυλινδρικό δοχείο με πάγο. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν την δυνατότητα χρήσης του φαινομένου Mössbauer, μέσω μετρήσεων της εντάσεως της σκέδασης Rayleigh, για την μελέτη δυναμικών φυσικών διεργασιών (αλλαγή φάσεων) στη συμπυκνωμένη ύλη που δεν περιέχει πυρήνες συντονισμού και ιδιαίτερα τη δυνατότητα παρατήρησης της συνύπαρξης των τριών φάσεων του ύδατος σε κλειστά συστήματα.

Λέξεις-Κλειδιά: Τριπλό σημείο Ύδατος, Σκέδαση Rayleigh, Mössbauer spectroscopy.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κάθε κλίμακα θερμοκρασίας είναι ένας πρακτικός τρόπος προσέγγισης με την καλύτερη δυνατή ακρίβεια, της φυσικής ποσότητας που ονομάζεται θερμοδυναμική θερμοκρασία (σύμβολο T). Η προσέγγιση αυτή γίνεται με την χρήση κατάλληλων θερμομέτρων τα οποία διακριβώνονται σε σταθερά σημεία αναφοράς. Τέτοια σημεία αναφοράς είναι τριπλά σημεία στοιχείων ή μορίων, σημεία πήξεως ή τήξεως μετάλλων κλπ.

Η Διεθνής Κλίμακα Θερμοκρασίας του 1990 (ITS-90) υιοθετήθηκε από την Διεθνή Επιτροπή Μέτρων και Σταθμών στην σύνοδο της το 1989 [1, 2] και αντικατέστησε την προηγούμενη ισχύουσα κλίμακα του 1968. Όπως και στην προηγούμενη κλίμακα, σαν

μονάδα μέτρησης της θερμοδυναμικής θερμοκρασίας ορίζεται το Kelvin (σύμβολο K), που είναι το κλάσμα $1/273.16$ της θερμοδυναμικής θερμοκρασίας του τριπλού σημείου του νερού.

Η κλίμακα ITS-90 εκτείνεται από 0.65K έως την μεγαλύτερη θερμοκρασία που να είναι μετρήσιμη με την χρήση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από ένα μέλαν σώμα (~3000K). Η εκπομπή αυτή περιγράφεται από τον νόμο ακτινοβολίας του Planck.

Το τριπλό σημείο του νερού, είναι το πιο σημαντικό σημείο της κλίμακας θερμοκρασίας. Μπορεί να υλοποιηθεί στο εργαστήριο με μεγάλη ακρίβεια και για αυτό επιλέχθηκε για τον ορισμό του Kelvin. Επίσης η διακρίβωση των προτύπων θερμομέτρων αντίστασης λευκόχρυσου αρχίζει με τον καθορισμό της ηλεκτρικής τους αντίστασης στο σημείο αυτό. Με τα θερμομέτρα αυτά υλοποιείται η κλίμακα θερμοκρασίας από το τριπλό σημείο του H_2 (13.8033K) μέχρι το σημείο πήξεως του Ag (961.78 °C)

Το σημείο υλοποιείται με τη χρήση σφραγισμένων γυάλινων που περιέχουν διπλά απεσταγμένο νερό. Η παρατήρηση της συνύπαρξης των τριών φάσεων του νερού στις κυψέλες ύδατος πραγματοποιείται συνήθως οπτικά, ενώ σε κλειστά συστήματα η διαπίστωση αυτή καθίσταται αδύνατη.

Ένα εναλλακτικό τρόπο παρατήρησης μας δίνει η χρήση σκέδασης Rayleigh της ακτινοβολίας Mössbauer (RSMR) κατά την οποία η ακτινοβολία Mössbauer αλληλεπιδρά με τα *ηλεκτρόνια των ατόμων της ύλης*.

Η χρήση της μεθόδου, επιτρέπει την καταγραφή της σύμφωνης σκέδασης Rayleigh της ακτινοβολίας Mössbauer (RSMR), κατά την οποία η ακτινοβολία Mössbauer αλληλεπιδρά με τα *ηλεκτρόνια των ατόμων της ύλης*. Για αυτόν τον λόγο η φασματοσκοπία RSMR επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε την εξαιρετική διακριτική της μεθόδου Mössbauer ($10^{-8} - 10^{-9}$ eV) για την μελέτη φυσικών και χημικών ιδιοτήτων και διαδικασιών στην συμπεκνωμένη ύλη, η οποία **δεν περιέχει πυρήνες συντονισμού** (Mössbauer). Για παράδειγμα η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την έρευνα απ'ευθείας μεταβολών φάσεων τύπου I και II, για τον προσδιορισμό του ισοδύναμου ατομικού αριθμού και την μέτρηση της πυκνότητας των υλικών[3].

Η κλασική μέθοδος του γ-πυρηνικού συντονισμού (Nuclear γ -Resonance – NGR), επιτρέπει την λήψη ευρέων και μερικές φορές μοναδικών δεδομένων, για την μελέτη της συμπεκνωμένης ύλης, ανάμεσα στα οποία και απ' ευθείας πληροφορίες για την κατάσταση των φάσεων (αλλαγή φάσης) αλλά και την χημική σύσταση των υλικών από την υφή της γραμμής του φάσματος Mössbauer[4], προϋποθέτει όμως την ύπαρξη πυρήνων Mössbauer (όπως Fe, Sn, Co) στα δείγματα που ερευνούμε, πράγμα το οποίο περιορίζει το πεδίο χρήσης της μεθόδου.

Στην εργασία περιγράφεται μέθοδος προσδιορισμού της συνύπαρξης των τριών φάσεων του ύδατος σε κλειστά συστήματα (οπτικά αδιαφανή). Για την υλοποίηση της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο καταγραφής της RSMR, το οποίο κατασκευάστηκε στο Κρατικό Πανεπιστήμιο της Λευκορωσίας, Μινσκ (BSU). Με την βοήθεια αυτής της συσκευής καταγράψαμε τα φάσματα της σκέδασης Rayleigh της ακτινοβολίας Mössbauer, η οποία διαπερνούσε ένα μεταλλικό κυλινδρικό δοχείο με πάγο. Τα αποτελέσματα[4] αποδεικνύουν την δυνατότητα χρήσης του φαινομένου Mössbauer, μέσω μετρήσεων της εντάσεως της σκέδασης Rayleigh, για την μελέτη *δυναμικών* φυσικών διεργασιών (αλλαγών φάσεων) στη συμπεκνωμένη ύλη και ιδιαίτερα τη δυνατότητα παρατήρησης της συνύπαρξης των τριών φάσεων του ύδατος σε κλειστά συστήματα.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Για την μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης η οποία δεν περιέχει πυρήνες Mössbauer, δημιουργήθηκε πειραματική διάταξη η οποία αποτελείται από ανιχνευτή συντονισμού (resonance detector) και αυτοματοποιημένο φασματοσκόπιο Mössbauer (Σχέδιο 1).

Η δέσμη των ακτινών- γ της πηγής Mössbauer (1) η οποία περνάει από τον collimator-κατευθυντήρα, σκεδαζείται από το υπό έλεγχο δείγμα (2). Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία, από το δείγμα, καταγράφεται από τον ανιχνευτή συντονισμού (4). Από την έξοδο του ανιχνευτή το προ-ενισχυμένο σήμα εισέρχεται στον ενισχυτή και διαμορφωτή σήματος τύπου CAMAC 1101 (5) και έπειτα οδηγείται στο διαφορικό διαχωριστή (Differential Discriminator) CAMAC 1201 (6) που επιτρέπει την καταγραφή φωτονίων μεταξύ κάποιων ορίων ενέργειας που εξαρτώνται από το είδος της πηγής Mössbauer. Τα σήματα σε μορφή TTL από την έξοδο του τελευταίου καταγράφονται από το σύστημα Data (7). Η ενέργεια της γ -ακτινοβολίας εξαιτίας του φαινομένου Doppler διαμορφώνεται από το σύστημα κίνησης του φασμοτοσκοπίου (8).

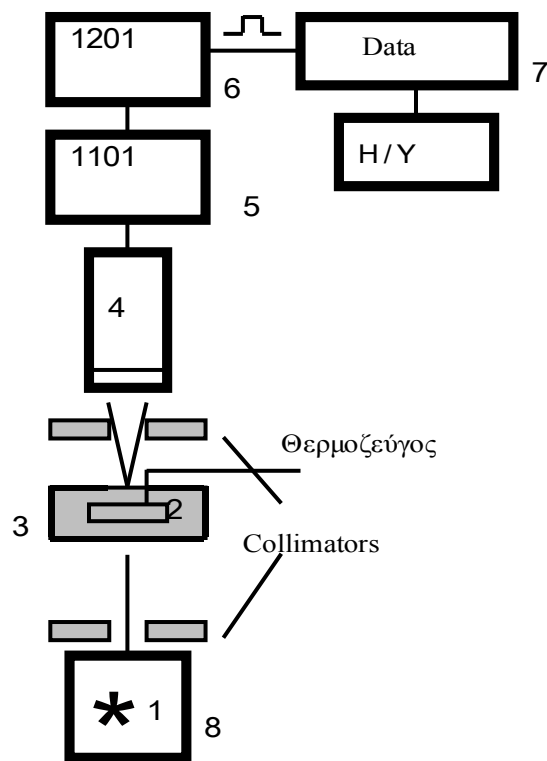
Το δείγμα του νερού ψύχεται από κρυστάτη υγρού αζώτου (3). Ο κρυστάτης είναι μονωμένος από μόλυβδο με ειδικές υποδοχές και χώρους για το υγρό άζωτο. Για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε θερμοζεύγος τύπου χαλκού-κονσταντάνης (Cu-Constantan).

Γενικά οι ανιχνευτές ακτινοβολίας Mössbauer χαρακτηρίζονται από ενεργειακά ευρύ φάσμα ανίχνευσης. Σε αντίθεση με αυτούς τους ανιχνευτές, οι ανιχνευτές συντονισμού που χρησιμοποιούμε εδώ, έχουν οξύ μέγιστο σε μια περιοχή γύρω από μια ενέργεια E_0 και γρήγορα πέφτουν σε τιμές μηδενικές, εκτός αυτής της περιοχής.

Οι ανιχνευτές συντονισμού χρησιμοποιούν ενώσεις οι οποίες έχουν εμπλουτισθεί με το ισότοπο Mössbauer της πηγής, ώστε η γραμμή απορρόφησης τους να ταυτίζεται με την γραμμή εκπομπής της χρησιμοποιούμενης πηγής. Το υλικό του ανιχνευτή μετατρέπει την γ -ακτινοβολία σε ηλεκτρόνια εξαιτίας του φαινομένου εσωτερικής μετατροπής (Conversion Electrons) και του φαινομένου Auger. Ο ανιχνευτής έχει περίπου 100% αποτελεσματικότητα καταγραφής των ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας [5]. Το μέγιστο της απορρόφησης συντονισμού παρατηρείται με μηδενική ταχύτητα της κίνησης της γ -πηγής.

Συστατικά στοιχεία του συγκεκριμένου ανιχνευτή συντονισμού είναι το διοξειδίο του κασσιτέρου SnO_2 το οποίο έχει εμπλουτισθεί μέχρι 90% με το ισότοπο $^{119\text{m}}\text{Sn}$, το οποίο περιέχει και η πηγή Mössbauer.

Οι μετρήσεις γίνονται σε δυο φάσεις (μέθοδος διαχωρισμού). Στην πρώτη φάση με ακίνητη πηγή καταγράφεται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία- γ από το δείγμα που δεν έχει αλλάξει συχνότητα (σκέδαση Rayleigh). Στη δεύτερη φάση η πηγή τίθεται σε κίνηση και καταγράφεται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία γ η οποία είναι εκτός συντονισμού (σκέδαση



ΣΧΕΔΙΟ 1. Σχεδιάγραμμα της διάταξης του φασμοτογράφου Mössbauer, για την μελέτη της αλλαγής φάσεων

Compton). Ο λόγος των εντάσεων των σύμφωνα και ασύμφωνα σκεδαζόμενων ακτινών-γ μας δίνει το αποτέλεσμα της μετρήσεως.

Η τελειοποίηση της τεχνικής της ανίχνευσης συντονισμού ακτινοβολίας Mössbauer [5, 6] επιτρέπει τη μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων της ύλης, με μεθόδους της NGR φασματοσκοπίας.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Με την βοήθεια της προαναφερόμενης διάταξης, πραγματοποιήθηκε σειρά μετρήσεων των φασμάτων της ακτινοβολίας, η οποία διαπερνούσε το δείγμα νερού/πάγου. Κάθε σειρά μετρήσεων περιελάμβανε τρία διαστήματα μετρήσεων διάρκειας μιας ώρας το καθένα. Κατά το πρώτο διάστημα το δείγμα ήταν σε μορφή πάγου. Στο δεύτερο διάστημα το δείγμα ήταν σε μορφή ισορροπίας νερού/πάγου, ενώ στο τρίτο η τήξη του πάγου είχε ολοκληρωθεί. Σε κάθε διάστημα μέτρησης με την πηγή σε κίνηση καταγράφαμε το φάσμα της ασύμφωνης σκέδασης (Compton) ενώ με την πηγή σταθερή το φάσμα της σύμφωνης σκέδασης. Τα φάσματα των μετρήσεων από την ακτινοβολία της πηγής ^{119}Sn , η οποία είχε σκεδαστεί **σύμφωνα** κατά το πέρασμά της από το δείγμα, δίνονται στο σχέδιο 2.

Οι αλλαγές φάσεων του δείγματος πιστοποιούνταν με βάση τις ενδείξεις του θερμοζεύγους. Η διαδικασία καταστροφής της κρυσταλλικής δομής του πάγου άρχιζε στην αρχή της δεύτερης ώρας των μετρήσεων.

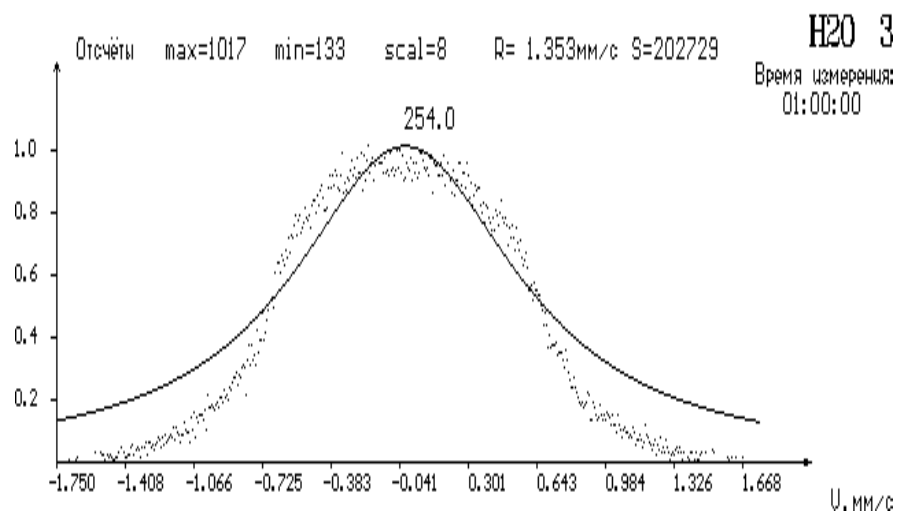
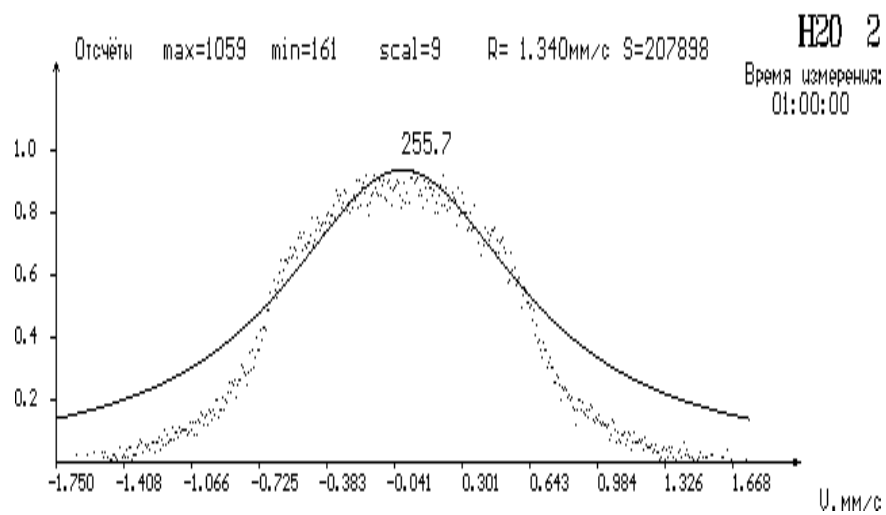
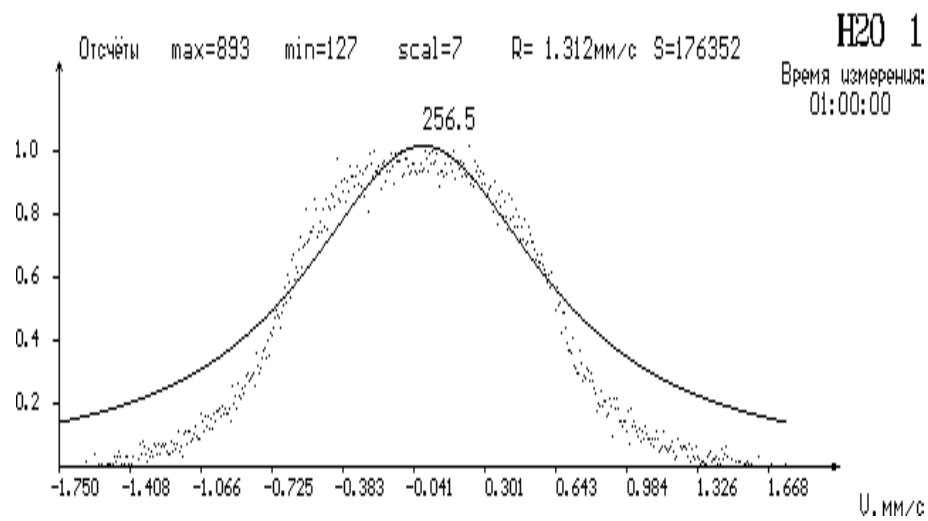
Στο σχέδιο 2, για κάθε φάσμα σύμφωνης σκέδασης, δίνονται οι παράμετροι: θέση κορυφής, πλάτος κατανομής και εμβαδό φάσματος. Οι παραπάνω παράμετροι υπολογίζονται υποθέτοντας ότι η κατανομή τους είναι Lorenzian με τη μέθοδο Mukojama. Η κλίμακα στον άξονα των x του κάθε φάσματος είναι σε μονάδες ταχύτητας κίνησης της πηγής και αντιστοιχεί σε ενέργεια των ακτινών - γ . Η μετατόπιση των κορυφών των φασμάτων ήταν αμελητέα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Όπως φαίνεται από το σχέδιο 2, μετά την καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος του νερού παρατηρήθηκε διαπλάτυνση της γραμμής κατά 24.5%. Αυτό εξηγείται με την αλλαγή της ηλεκτρονικής δομής των μορίων νερού μετά την διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος. Επίσης αυξήθηκε η σχετική ένταση της σύμφωνης σκέδασης, με αποτέλεσμα την αύξηση του εμβαδού του φάσματος κατά 13%. Όλες αυτές οι αλλαγές πρακτικά σταμάτησαν μεταξύ της δεύτερης και τρίτης μέτρησης, όταν η τήξη του πάγου είχε ολοκληρωθεί. Αυτά τα αποτελέσματα εξηγούνται λόγω της μετατόπισης Doppler, η οποία προκαλείται από την ταλάντωση του κρυσταλλικού πλέγματος, καταγράφεται μείωση της έντασης των ακτινών-γ που σκεδαζονται από το δείγμα.

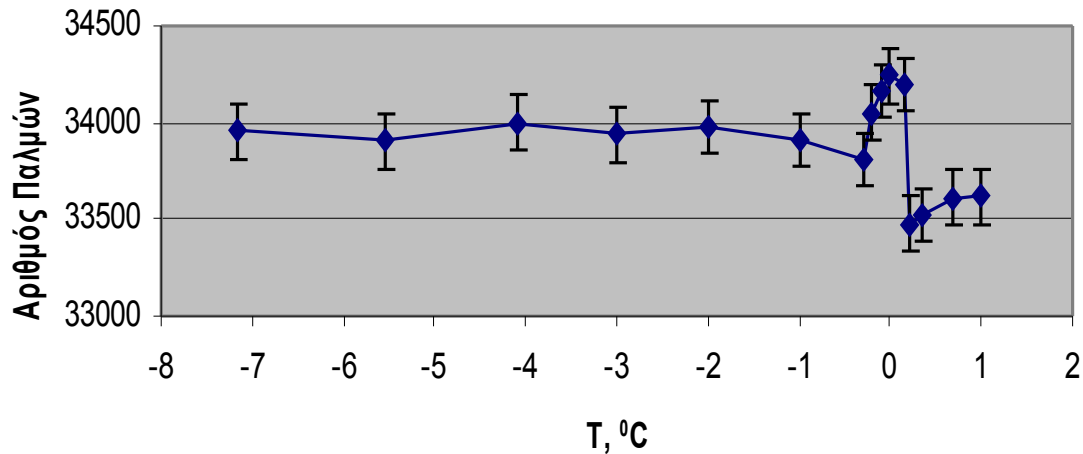
Στο ίδιο χρονικό διάστημα της μιας ώρας με την πηγή σε κίνηση καταγράφονταν τα φάσματα από την ασύμφωνη σκέδαση.

Στο σχήμα 3, δίνεται η σχέση του λόγου των εντάσεων των σύμφωνα και ασύμφωνα σκεδαζόμενων ακτινών-γ σε σχέση με τη θερμοκρασία για το δείγμα του ύδατος. Παρατηρούμε ότι κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας όταν στο εσωτερικό του δείγματος υπήρχε μόνο πάγος ο λόγος των εντάσεων ήταν στα πλαίσια της στατιστικής σταθερός. Μόλις η θερμοκρασία πλησίαζε τους 0°C όπως αυτό φαινόταν από την ένδειξη του θερμοζεύγους με αποτέλεσμα τη διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος, υπήρχε αύξηση της ασύμφωνης ακτινοβολίας, η οποία διαρκούσε όσο συνυπήρχαν οι τρεις φάσεις πάγος-νερό-αέρας. Μόλις ολοκληρωνόταν η τήξη και επομένως συνυπήρχαν μόνο νερό με αέρα τότε ο λόγος των εντάσεων μειωνόταν δραστικά υποδεικνύοντας την πλήρη διάσπαση της κρυσταλλικής δομής.

Αυτά τα αποτελέσματα αποδεικνύουν την δυνατότητα χρήσης του φαινομένου Mössbauer, μέσω μετρήσεων της εντάσεως της σκέδασης Rayleigh, για την μελέτη δυναμι-



ΣΧΕΔΙΟ 2. Αλλαγή των παραμέτρων των φασμάτων Mössbauer της σκέδασης Rayleigh: 1) Αρχική κατάσταση H₂O -1- Πάγος, 2) Διαδικασία τήξης του πάγου H₂O - 2, 3) Η τήξη του πάγου έχει ολοκληρωθεί H₂O - 3.



Σχήμα 3. Η σχέση της ποσότητας των παλμών κάτω από την αιχμή, με την θερμοκρασία για το νερό.

κών φυσικών διεργασιών στη συμπυκνωμένη ύλη, που **δεν** περιέχει πυρήνες συντονισμού. Έτσι η γ -Absorption method καταγραφής της RSMR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την έρευνα μεταβολής φάσεων τύπου I και II, τον προσδιορισμό του ισοδύναμου ατομικού αριθμού και την μέτρηση της πυκνότητας των υλικών[4,6].

Ειδικότερα η μέτρηση του λόγου των εντάσεων των σύμφωνα και ασύμφωνα σκεδαζόμενων ακτινών- γ σε κλειστά συστήματα (οπτικά αδιαφανή) μπορεί να προσδιορίσει την συνύπαρξη των τριών φάσεων.

Μεγάλο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η περαιτέρω έρευνα για τη μελέτη αλλαγής φάσης και σε άλλα σταθερά σημεία (O_2 , Ar, Ne, H_2 , ...) της Διεθνούς κλίμακας θερμοκρασίας.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), H.Preston-Thomas, Metrologia 27, pages 3-10, 1990
2. Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990, Bureau International des Poids et Mesures, 1990
3. K.N. Athanassiadis, *Metrological Characteristics of Small Angle Mössbauer Spectrometer for the Investigation of Condensed Matter*, IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference – IMTC 2007 Warsaw, Poland, May 1-3, p. 1-4 2007.
4. K.N. Αθανασιάδης, *Μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων συμπυκνωμένης ύλης μέσω ανίχνευσης συντονισμού της συναφούς σκέδασης Rayleigh της ακτινοβολίας Mössbauer*, 2^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσ/νίκη, σελ. 53-56, 1999.
5. Anshakov O.M., Chudakov B.A., Athanassiadis K.N., Gurinovitsch V.I., Zmuschko Ju. A., Celi J.K. *Combined resonance detection system*. Vestnik of University of Belarus, Serial 1: Physics, Mathematics, Chemistry N_o 3. Minsk 1993
6. Athanassiadis K.N. *Transmission methods for the radioactivity control of composite materials using low energy photon radiation*. Ph.D. Thesis. Issued by State Univ. of Belarus, Minsk, 1994.