



УДК 536.5.081:53.081

УСПІХИ З ВИЗНАЧЕННЯ СТАЛОЇ БОЛЬЦМАНА – ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ПІДґРУНТЯ ПЕРЕВИЗНАЧЕННЯ КЕЛЬВІНА

П.І. Несжмаков, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, перший заступник генерального директора ННЦ “Інститут метрології” з наукової роботи, м. Харків



Показано, що підвищення точності вимірювання сталої Больцмана є необхідною умовою перевизначення кельвіна, запропонованого 24-ю CGPM. Проведено аналіз різних методів вимірювання цієї сталої, сформульовано напрямки робіт ННЦ “Інститут метрології” для внеску в ці дослідження.

It is shown that increasing of accuracy of Boltzman constant is the necessary condition of the redefinition of Kelvin proposed by 24th CGPM. Carried out is the analysis of the methods of measurement of this constant, stated are the directions of work of NSC “Institute of Metrology” for contribution into these researches.

Вступ

Існуюче визначення кельвіна як $1/273,16$ частки температури потрійної точки води забезпечує адекватність відтворення температури вже понад 50 років. Проте, по-перше, природа температури, як інтенсивної величини, призводить до ускладнень у “масштабуванні” одиниці в діапазонах високих і низьких температур. У цьому сенсі саме визначення обмежує досягнутою точністю для температури, яка значно відрізняється від температури потрійної точки води $T_{\text{птв}}$. По-друге, існуюче визначення кельвіна відноситься до артефакту – комірки для реалізації потрійної точки води, властивості якої залежать від цілої низки параметрів, у тому числі варіацій ізотопного складу води. З метою зменшення цього впливу, для виготовлення комірок було запропоновано використовувати плавлений кварц, а Міжнародним комітетом мір та ваг (CIPM) прийнято Рекомендацію 2 (C1-2005) [1] щодо точного визначення ізотопного складу води таким чином:

- 0,00015576 моля ^2H на один моль ^1H ;
- 0,0003799 моля ^{17}O на один моль ^{16}O ;
- 0,0020052 моля ^{18}O на один моль ^{16}O .

У 2011 р. 24-та Генеральна конференція з мір та ваг (CGPM) прийняла Резолюцію 1 [2], в якій запропоновано повний перегляд Міжнародної системи одиниць (SI). Згідно із цим рішенням усі основ-

ні одиниці визначаються шляхом фіксації значень фундаментальних фізичних сталих. Резолюція 1, серед інших, вводить нове визначення одиниці температури, за яким кельвін має значення, узгоджене з певним значенням сталої Больцмана, k , а саме: “кельвін залишиться одиницею термодинамічної температури, але її розмір установлюватиметься за допомогою фіксації числового значення сталої Больцмана, щоб виходило точне значення $1,3806\text{X} \cdot 10^{-23}$ при вираженні в одиницях $\text{SI} \text{ м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, що дорівнює $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ ”. Знак “X” указує одну чи більше додаткових цифр, які будуть додані до чисельного значення k з урахуванням останніх коригувань Комітету з даних для науки й техніки (CODATA) на час перевизначення одиниці температури.

Вибір сталої Больцмана є абсолютно природним, оскільки вона пов’язує енергетичний стан речовини E на мікроскопічному рівні з термодинамічними властивостями $T = E / k$ на макроскопічному рівні. Таким чином, стала Больцмана є коефіцієнтом пропорційності між характеристикою теплового стану системи – тепловою енергією і одиницею вимірювання її термодинамічної температури – кельвіном.

На користь нового визначення кельвіна можна навести такі аргументи:

- 1) перевизначення зробить визначення температури незалежним від будь-якої матеріальної субстанції або технічної реалізації;
- 2) перевизначення поліпшить температурні вимірювання в діапазоні, далекому від $T_{\text{птв}}$;
- 3) визначення кельвіна через сталу Больцмана не вимагає заміни існуючої Міжнародної температурної шкали (ITS-90) більш досконалою температурною шкалою, але й не перешкоджає такій заміні;
- 4) у довгостроковій перспективі це надасть можливість поступово вдосконалювати температурну шкалу в напрямку зниження невизначеності і розширення температурних діапазонів;
- 5) перевагу від перевизначення буде отримано не тільки в метрології, але й у науці, у зв’язку з фіксацією точного значення сталої Больцмана.

Із формулювання “стала Больцмана k становить точно $1,3806\text{X} \cdot 10^{-23}$ джоулів на кельвін” знаходимо, що $1\text{К} = (1,3806\text{X} \cdot 10^{-23} / \text{к}) \cdot \text{Дж} = (1,3806\text{X} \cdot 10^{-23} / \text{к}) \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$.

Таким чином, термодинамічна температура може бути прив'язана до k за допомогою кількох різних експериментів. Існує багато методів, за допомогою яких можна визначити сталу Больцмана, а саме: акустична газова термометрія (AGT), газова термометрія за діелектричною проникністю (DCGT), газова термометрія за показником заломлення (RIGT), шумова термометрія (термометрія шуму Джонсона – JNT), термометрія за доплерівським розширенням спектральних ліній (DBT) та ін. Оскільки безпосереднє вимірювання енергії макроскопічної системи неможливе, всі ці методи вимірюють її опосередковано. Так, наприклад, методи газової термометрії базуються на визначенні енергії газу шляхом вимірювань пов'язаних з нею температурно-залежних параметрів, таких, як швидкість звука в газі, його тиску, діелектричної проникності і показника заломлення. Радіаційна термометрія ґрунтується на зв'язку інтегральної яскравості повного випромінювання абсолютно чорного тіла (або його спектральної яскравості) з термодинамічною температурою. Шумова термометрія використовує температурну залежність теплового руху носіїв заряду в резисторі.

Визначення, прийняте 24-ю CGPM, як уже відзначалося, пов'язує значення одиниці температури – кельвіна зі значенням одиниці енергії – джоулем ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ м}^2\text{кг}\cdot\text{с}^{-2}$) і не залежить від будь-якої конкретної температури. Згідно з концепцією, зафіксованою в Резолюції 1, на час перевизначення стала Больцмана буде встановлена точно. Для того щоб перехід від одного визначення одиниці до іншого був більш плавним, бажано мати значення k в існуючому визначенні одиниці температури з найнижчою невизначеністю.

Для забезпечення цієї умови Консультативний комітет з термометрії (CCT) ще у 2010 р. прийняв Рекомендацію 2 “Підстави щодо нового визначення кельвіна” [3], в якій *відзначив*,

- що різні експерименти, такі, як акустична газова термометрія, газова термометрія за діелектричною проникністю, шумова термометрія, термометрія повного випромінювання і термометрія за доплерівським розширенням спектральних ліній, являють собою різні методи у визначенні сталої Больцмана,

- що в даний час продовжуються експерименти з вимірювання k , і потрібно ще два роки, перш ніж CODATA зможе рекомендувати надійне значення для k з відносною стандартною невизначеністю, яка в два рази буде меншою поточного значення $2 \cdot 10^{-6}$,

- що відносна стандартна невизначеність $1 \cdot 10^{-6}$ визначення k буде відповідати стандартній невизначеності в 0,25 мК для температури потрійної точки води після перевизначення,

і рекомендував,

- що перш ніж приступити до перевизначення кельвіна, потрібно отримати значення k із віднос-

ною стандартною невизначеністю в $1 \cdot 10^{-6}$ за допомогою вимірювань різними методами первинної термометрії,

- що ці вимірювання в ідеалі повинні базуватися щонайменше на двох принципово різних методах, таких, як газова акустична термометрія і газова термометрія за діелектричною проникністю, і будуть підтвержені результатами інших вимірювань, таких, як шумова термометрія, термометрія повного випромінювання або термометрія за доплерівським розширенням спектральних ліній,

- що рекомендоване значення CODATA буде прийнято для сталої Больцмана.

У таблиці наведено хронологію змін рекомендованих CODATA чисельних значень сталої Больцмана k і невизначеності, з якими ці значення були отримані.

Чисельні значення сталої Больцмана

	Чисельне значення, $\times 10^{-23}$	Відносна стандартна невизначеність, $\times 10^{-6}$
24 CGPM	1,3806X	Точно
CODATA 2010	1,3806488(13)	0,91
CODATA 2006	1,3806504(24)	1,7
CODATA 2002	1,3806505(24)	1,8
CODATA 1998	1,3806503(24)	1,7
CODATA 1986	1,380658(12)	8,5
CODATA 1973	1,380662(44)	32
CODATA 1969	1,380622(59)	43

Розглянемо методи первинної термометрії і невизначеності, які в них отримано останнім часом.

Теоретичне підґрунтя методу акустичної газової термометрії

З усіх сучасних методів найменшу невизначеність вимірювання k можна отримати за допомогою методу акустичної газової термометрії. Однією із причин цього є дуже простий зв'язок між граничною швидкістю звука $v_{зв}$ в одноатомному газі та середньоквадратичною швидкістю його молекул $\langle v \rangle$. Ідею визначати сталу Больцмана за допомогою вимірювань швидкості звука $v_{зв}$ в одноатомному газі було детально обґрунтовано в роботі [4]. Елементарні перетворення, що впливають із кінетичної теорії розріджених газів [5],

$$\frac{3}{2}kT = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2}; \quad v_{зв} = \sqrt{\frac{\gamma kT}{m}},$$

приводять до такого виразу:

$$v_{зв}^2 = \frac{\gamma}{3}\langle v^2 \rangle, \quad (1)$$

де k – стала Больцмана; T – термодинамічна температура; m – маса однієї молекули; $\langle v^2 \rangle$ – середньоквадратична швидкість молекул газу; $\gamma = C_p / C_v$ – відношення питомої теплоємності при постійному тиску до питомої теплоємності при постійному об'ємі. Для одноатомного газу $\gamma = 5/3$, тому вираз (1) набуде вигляду

$$v_{3B}^2 = \frac{5}{9} \langle v^2 \rangle.$$

Таким чином, вимірювання швидкості звука в одноатомному газі за температури T по суті є вимірюванням $\langle v^2 \rangle$ за тієї ж температури, що дозволяє визначити k , якщо m точно відома. Практично так воно і є, але в одиницях атомних мас точне значення m будь-якого моногазу обмежене лише невизначеністю сталої Авогадро N_A , яка пов'язує одиницю атомної маси з кілограмом і масу молекули m з молярною масою M .

З урахуванням викладеного, сталу Больцмана може бути знайдено з виразу

$$k = \frac{Mv_{3B}^2}{\gamma TN_A}.$$

Беручи до уваги, що N_A , згідно з останнім узгодженням CODATA-2010, відома з відносною стандартною невизначеністю $4,4 \cdot 10^{-8}$, залишається точно виміряти M , T та v_{3B} . Для зменшення невизначеності результатів вимірювань M газ ретельно готують та визначають ізотопний склад і хімічні домішки. Основним експериментальним підходом для визначення швидкості звука в газі, зазвичай в аргоні або гелії, є вимірювання акустичних резонансних частот порожнини резонатора при температурі, що дорівнює точно або знаходиться поблизу від потрійної точки води $T_{\text{ПТВ}} = 273,16$ К, та при різних значеннях тиску і його екстраполяції до тиску $p \rightarrow 0$. Вимірювання за температури поблизу температури потрійної точки води, завдяки спеціальному термостату, дозволяє отримати низьку невизначеність T .

Принциповою перевагою гелію є те, що його теплофізичні властивості добре відомі і базуються на теоретичних розрахунках, а принциповим недоліком – те, що через його порівняно малу масу домішки мають значний вплив на швидкість звуку. Ця проблема долається за допомогою проходження газоподібного гелію через уловлювач рідкого гелію та підтримання постійного потоку гелію через резонатор, за рахунок чого зменшується вплив газоділення зі стінок резонатора.

Низька невизначеність v_{3B}^2 досягається за рахунок комбінованих вимірювань частот акустичних та мікрохвильових резонансів. Весь експеримент можна розглядати первісним вимірюванням добутку $k \cdot T_{\text{ПТВ}}$, а оскільки температура потрійної точки

води дорівнює точно 273,16 К, це дозволяє визначити k .

Порожнини резонатора роблять циліндричними фіксованої або змінної довжини, або сферичними, але найчастіше квазісферичними у формі тривісного еліпсоїда. Зазначена конфігурація допомагає уникнути дегенерації мікрохвильових резонансів, які використовуються для вимірювання об'єму резонатора з метою розрахунку $v_{3B}^2(T, p)$ через виміряні акустичні частоти та відповідні значення власних коливань, відомих із теорії.

Ці вимірювання виконують за різних тисків, щоб спочатку здобути значення $v_{3B}(0 \text{ Па}, 273,16 \text{ К})$, а потім k з виразу [6]

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{A_r(^4\text{He}) \cdot M_u}{5/3 T_{\text{ПТВ}} N_A} \lim_{p \rightarrow 0} v_{3B}^2(p, T_{\text{ПТВ}}),$$

де R – молярна стала газу; $A_r(^4\text{He})$ – відносна атомна маса гелію (або аргону $A_r(\text{Ar})$); $M_u = 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ – молярна стала; $v_{3B}^2(p, T_{\text{ПТВ}})$ – квадрат швидкості звука за тиску p та температури потрійної точки води $T_{\text{ПТВ}}$.

На практиці для визначення сталої Больцмана методом АГТ застосовують рівняння вимірювань [6], в якому в правій частині наведено середнє значення серії вимірювань акустичних та електромагнітних резонансів:

$$k = \left\langle \frac{3 m c_0^2}{5 T_{\text{ПТВ}}} \left(\frac{Z_{n,l}^{\text{EM}}}{Z_{n,l}^{\text{A}}} \right)^2 \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\langle f_{n,l}^{\text{A}} + \Delta f_{n,l}^{\text{A}} \rangle}{\langle f_{n,l}^{\text{EM}} + \Delta f_{n,l}^{\text{EM}} \rangle} \right)^2 \right\rangle, \quad (2)$$

де m – атомна маса газу; c_0 – швидкість світла у вакуумі; $Z_{n,l}^{\text{EM}}$ – власні значення електромагнітних коливань резонатора для хвильових чисел (n, l) ; $Z_{n,l}^{\text{A}}$ – власні значення акустичних коливань у резонаторі для хвильових чисел (n, l) ; $f_{n,l}^{\text{A}}$ – резонансна частота резонатора для акустичних коливань; $\Delta f_{n,l}^{\text{A}}$ – коригування, що пов'язані з впливом резонатора та неідеальністю газу, отримані з теорії; $f_{n,l}^{\text{EM}}$ – резонансні частоти резонатора для електромагнітних коливань; $\Delta f_{n,l}^{\text{EM}}$ – коригування, що пов'язані з неідеальністю внутрішніх поверхонь резонатора. Позначення $\lim_{p \rightarrow 0}$ указує, що оцінка складових виконується незалежно від тиску.

Мікрохвильові резонанси дозволяють оцінити розміри резонатора як функцію від температури і тиску. А завдяки вимірюванням частот акустичних резонансів для декількох значень тиску визначають сталу Больцмана. Електромагнітні та акустичні вимірювання виконуються одночасно, і стала Больцмана визначається з рівняння (2). Таким чином, на практиці визначення k за допомогою АГТ з відносною стандартною невизначеністю порядку $1 \cdot 10^{-6}$ потребує застосування великої кількості коригувань, а також дослідження багатьох можливих джерел невизначеності.

**Експериментальні результати визначення k
методом AGT, отримані в національних
метрологічних інститутах**

NPL

У раних експериментах Національної фізичної лабораторії (NPL, Велика Британія) у 1979 р. [7] використовувався вертикальний циліндричний акустичний резонатор із внутрішнім діаметром 30 мм зі змінною довжиною, наповнений аргонем. Вимірювання переміщення акустичного рефлектора здійснювалися за допомогою оптичного інтерферометра. Відносна стандартна невизначеність отриманого значення k становила $8,4 \cdot 10^{-6}$.

Результат вимірювань в NPL у 2010 р. [8] було отримано при $T_{\text{ПТВ}}$ із використанням тонкостінного мідного квазісферичного резонатора з внутрішнім діаметром близько 100 мм, запозиченого в Національній лабораторії метрології та випробувань (LNE, Франція), та аргону в якості робочого газу. Внутрішні поверхні квазінапівсфер було оброблено алмазним шліфуванням. 5-міліметрову товщину стінки квазісфери, що становить близько половини товщини стінки звичайного резонатора AGT, було спеціально зроблено такою, щоб дозволити поліпшити дослідження впливу вібрацій корпусу резонатора на акустичні резонанси. Об'єм квазісфери було визначено за допомогою вимірювань електромагнітних резонансів та перевірено вимірюваннями за допомогою координатно-вимірювальної машини (КВМ). Ізотопний склад аргону та склад його домішок було визначено в Інституті стандартних матеріалів та вимірювань (IRMM, Бельгія). Відносна стандартна невизначеність отриманого значення k становила $3,1 \cdot 10^{-6}$.

Результати вимірювань, які було опубліковано у 2013 р. [9], базувалися на експериментах із власним резонатором NPLC-2 з двох обміднених напівсфер, внутрішню поверхню яких було виточено таким чином, що при складанні вони утворювали тривісний еліпсоїд. Ізотопний аналіз аргону було

виконано за допомогою мас-спектрометра ARGUS у Центрі досліджень навколишнього середовища Шотландських університетів (SUERC). Числове значення $k = 1,38065156(98) \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹ з відносною стандартною невизначеністю $u_r = 0,71 \cdot 10^{-6}$ було отримано за результатами точних вимірювань швидкості звука в аргоні.

NIST

В експериментах Національного інституту стандартів та технологій (NIST, США) у 1988 р. [4] було використано сферичний акустичний резонатор із неіржавкої сталі з внутрішнім діаметром приблизно 180 мм, заповнений аргонем. Об'єм резонатора було визначено з маси ртуті відомої густини, якою він був спочатку заповнений. Відносна стандартна невизначеність отриманого значення k становила $1,8 \cdot 10^{-6}$ і була понад 20 років найкращим результатом.

LNE

В експериментах Національної лабораторії метрології та випробувань (LNE, Франція) у 2007–2009 рр. [10] використовувалася квазісфера VCU2v2 із внутрішнім діаметром близько 100 мм (рис. 1), заповнена газоподібним гелієм. Об'єм резонатора було визначено за допомогою експериментальних вимірювань частот електромагнітних резонансів та з теоретичних розрахунків власних коливань. Розміри квазінапівсфери було виміряно за допомогою КВМ. Об'єми, отримані різними методами, було узгоджено. Відносна стандартна невизначеність отриманого значення k становила $2,7 \cdot 10^{-6}$.

Результати експериментів LNE у 2009–2010 рр. [11] було отримано з використанням квазісферичного резонатора VCU3 (рис. 2), заповненого аргонем. Зменшення невизначеності більш ніж у 2 рази було досягнуто за допомогою поліпшення всіх складових експерименту. Об'єм резонатора було знову визначено за допомогою вимірювань електромагнітних резонансів і перевірено вимірюваннями розмірів за



Рис. 1. Зовнішній вигляд квазінапівсфер VCU2v2 після ручного личкування



Рис. 2. Зовнішній вигляд квазінапівсфер VCU3 після алмазної обробки внутрішніх поверхонь

допомогою КВМ у NPL. Квадрат швидкості звуку було визначено за допомогою вимірювань акустичних резонансних частот квазісфери при різних значеннях тиску (від 50 до 700 кПа) та екстраполяції до $p \rightarrow 0$. Ізотопний склад аргону та вміст домішок було визначено в IRMM. Відносна стандартна невизначеність отриманого значення k становила $1,2 \cdot 10^{-6}$.

У 2012 р. було проведено вимірювання з використанням гелію у півлітровій мідній квазісфері VCU3 (радіусом 50 мм). Відносні стандартні невизначеності вимірювань, названих LNE3 та LNE4, становили $1,1 \cdot 10^{-6}$ та $2,0 \cdot 10^{-6}$ відповідно, і ці значення добре узгоджені з попередніми вимірюваннями в аргоні [12]. Середньозважене значення обох вимірювань має відносну стандартну невизначеність $0,96 \cdot 10^{-6}$, не беручи до уваги їх співвідношення. У 2014 р. очікуються нові результати від використання 3,1-літрової квазісфери VCU4 радіусом 90 мм для досліджень із гелієм та аргонном.



Рис. 3. Зовнішній вигляд резонатора INRiM2

INRiM

Для визначення k в Національному інституті метрологічних досліджень (INRiM, Італія) у 2010 р. [13] було використано сферичний резонатор INRiM2 з неіржавкої сталі з внутрішнім діаметром 182 мм, заповнений гелієм (рис. 3). Вимірювання швидкості звуку було виконано за температури, дуже близької до $T_{\text{ПТВ}}$, але тільки за одного тиску, а саме 410 кПа, тому екстраполяцію до $p \rightarrow 0$ було впроваджено за допомогою використання відомих теоретичних значень, отриманих з рівняння стану ${}^4\text{He}$ та акустичних вірйальних коефіцієнтів. Радіус резонатора було визначено за допомогою використання теоретичної величини показника заломлення ${}^4\text{He}$ разом із всіма виміряними частотами електромагнітного резонансу та відповідних значень власних коливань. Швидкість звуку було розраховано із зазначеної величини радіуса та вимірянних акустичних резонансних частот. Відносна стандартна невизначеність отриманого значення k становила $7,5 \cdot 10^{-6}$.

Із метою точного визначення ізотопного відношення ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ та молярної частки домішок інших інертних газів у зразках гелію INRiM співпрацював з SUERC. Перехресну перевірку результатів аналізу газових домішок планується провести за допомогою використання мас-спектрометра Фізико-технічного інституту (ПТВ, Німеччина).

NIM

Для вимірювання швидкості звуку в аргоні під тиском у діапазоні від 50 до 550 кПа в Національному інституті метрології Китаю (NIM) було використано вдосконалений 80-міліметровий об'ємний циліндричний резонатор фіксованої довжини. У вимірюваннях було використано чотири поздовжніх моди. Міжмодову неузгодженість було зменшено з $7,9 \cdot 10^{-6}$ у визначенні 2010 р. до $3,3 \cdot 10^{-6}$ у 2013 р. Узгодженість результатів серії II та III вимірювань k становила $2,7 \cdot 10^{-6}$. Середнє арифметичне всіх 3 серій дало значення $k = 1,3806476 \cdot 10^{-23}$ Дж·К $^{-1}$ з відносною стандартною невизначеністю $3,7 \cdot 10^{-6}$ [14].

Газова термометрія, що базується на вимірюванні діелектричної проникності та за показником заломлення

Відправними точками як газової термометрії за діелектричною проникністю (DCGT), так і газової термометрії за показником заломлення (RIGT) є:

- віральне розкладання рівняння стану реального газу (3) з кількістю речовини n в об'ємі V :

$$p = \rho RT [1 + \rho b(T) + \rho^2 c(T) + \rho^3 d(T) + \dots], \quad (3)$$

де $\rho = n/V$ — густина кількості речовини газу за термодинамічної температури T ; $b(T)$ — перший віральний коефіцієнт; $c(T)$ — другий віральний коефіцієнт і так далі;

- рівняння Клаузіуса-Моссотті:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \rho A_\epsilon [1 + \rho B_\epsilon(T) + \rho^2 C_\epsilon(T) + \rho^3 D_\epsilon(T) + \dots], \quad (4)$$

де $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ — відносна діелектрична стала (відносна діелектрична проникність) газу; ϵ — діелектрична стала; ϵ_0 — точно відома електрична стала; A_ϵ — молярна поляризованість атомів; $B_\epsilon(T)$, $C_\epsilon(T)$ і т. ін. — діелектричні віральні коефіцієнти. Статичну електричну поляризованість атома газу α_0 та A_ϵ , R та k пов'язано рівнянням $A_\epsilon/R = \alpha_0/3\epsilon_0 k$, яке показує, що якщо α_0 достатньо добре відома з теорії, то прийнятне значення k може бути отримано, якщо відношення A_ϵ/R буде виміряно з достатньо малою невизначеністю.

Якщо відповідним чином скомбінувати рівняння (3) та (4), можна отримати вираз, із якого може бути експериментально визначено відношення A_ϵ/R за допомогою вимірювання ϵ_r за відомої постійної температури, такої як $T_{\text{ПТВ}}$, та за різних значень тиску і екстраполяції до тиску $p \rightarrow 0$. На практиці це виконується за допомогою методу DCGT вимірюванням відносної зміни ємності спеціально розробленого конденсатора спочатку без гелію, а потім заповненого гелієм за відомого тиску.

У техніці RIGT відношення A_ϵ/R , і відповідно стала Больцмана k , визначається з вимірювань $n^2(T, p) \equiv \epsilon_r \mu_r$ гелію, де $n(T, p)$ — показник заломлення газу; $\mu_r = \mu/\mu_0$ — відносна магнітна проникність газу; μ — магнітна проникність; μ_0 — точно відома магнітна стала. Через те що ^4He — діаманетик, отримане значення дорівнює $(A_\epsilon + A_\mu)/R$, де $A_\mu = 4\pi\chi_0/3$ та χ_0 — діаманетична сприйнятливність атома ^4He . Остання величина відома з теорії, і теоретичне значення A_μ використовувалося для одержання A_ϵ/R з визначеної величини.

Експериментальні результати визначення k методом RIGT, отримані в NIST

Визначення k методом RIGT було виконано в NIST у 2007 р. [15]. Значення $n(T, p)$ було отримано за допомогою вимірювання мікрохвильових

резонансних частот у діапазоні від 2,7 до 7,6 ГГц квазісферичного об'ємного резонатора як вакуумованого, так і заповненого гелієм під тиском від 0,1 до 6,3 МПа. Температура резонатора відрізнялася на декілька мілікельвінів від $T_{\text{ПТВ}}$. Для вимірювання резонансних частот та відкаліброваного балансу тиску для вимірювання p було використано панорамний аналізатор. Екстраполяція до $p \rightarrow 0$ включала до себе як теоретичні, так і експериментальні величини віральних коефіцієнтів B , C , D , b та c , взяті з літератури. Невизначеності зазначених коефіцієнтів, вимірювань тиску і температури, а також невизначеність ізотермічної стисливості резонатора є найбільшими компонентами в бюджеті невизначеності.

Експериментальні результати визначення k методом DCGT, отримані в РТВ

У РТВ у 2012 р. було продовжено експерименти з газової термометрії за діелектричною проникністю із застосуванням гелію як вимірювального газу і теоретично розрахованою поляризованістю. Зменшення невизначеності було досягнуто завдяки використанню вольфрамокарбідних циліндричних конденсаторів, що дозволило отримати удвічі нижчу характеристику ефективної стисливості. У 2013 р. опубліковано [16] значення $k = 1,3806509 \cdot 10^{-23}$ з відносною стандартною невизначеністю приблизно $4,3 \cdot 10^{-6}$. У 2014 р. використання вольфрамокарбідних кільцеподібних прохідних конденсаторів і поліпшених вимірювань тиску відкриють можливість досягнення невизначеності у $2 \cdot 10^{-6}$.

Методи шумової термометрії

Теорема Найквіста, яка визначає величину теплових флуктуацій напруги в електричному колі, передбачає з відносною похибкою, меншою за $1 \cdot 10^{-6}$, при частотах, менших за 10 МГц, та температурах, більших за 250 К, що

$$\overline{U^2} = 4kTR_s \Delta f,$$

де $\overline{U^2}$ — середнє значення квадрата напруги або спектральна густина потужності теплового шуму (шуму Джонсона) при вимірюванні в діапазоні частот Δf на виходах резистора опору R_s у стані теплової рівноваги за термодинамічної температури T .

Якщо U^2 виміряно в одиницях сталої Джозефсона: $K_J^2 = 4e^2/h^2$, а R_s — в одиницях сталої фон Клітцинга: $R_K = h/e^2$, то можна отримати значення відношення k/h .

Використання джонсонівського шуму та квантових джерел напруги дозволяє поліпшити вимірювання термодинамічної температури в діапазоні від 505 до 933 К. Оскільки JNT є чистим електронним наближенням до температури, при якому встановлюється зв'язок між визначенням кельвіна та квантовими електричними еталонами, стає мож-

ливим прокласти новий шлях до сталої Больцмана за допомогою квантових джерел напруги.

Експериментальні результати визначення k методами JNT

NIST

В експерименті, який було виконано в NIST у 2011 р. [17], напруги синтезованих псевдошумів генерувалися за допомогою матриці Джозефсона. Ці добре відомі значення напруг порівнювалися з невідомими напругами теплових шумів, які генерувалися за допомогою спеціально розробленого резистора опором у 100 Ом, який було розміщено в добре регульованій термічній комірці за температури, близької до $T_{\text{ПТВ}}$. Спектральна густина шумової напруги резистора 100 Ом при 273,16 К дорівнює $1,23nU/\sqrt{\text{Гц}}$ і вимірювалася за допомогою низькошумового, двоканального кроскорелятора, який дозволяє виділити сигнал резистора з некорельованого шуму. Діапазон частот коливався від 10 до 650 кГц. Кінцевий результат було отримано з використанням двох наборів даних тривалістю 117 годин, розподілених на 3 місяці. Відносна стандартна невизначеність отриманого значення k становила $12 \cdot 10^{-6}$.

У 2012 р. у NIST було вдосконалено джонсонівський шумовий термометр. Значення опору було подвоєно з 100 до 200 Ом і застосовано електронні схеми з більш широкою смугою пропускання, що вперше дозволило отримати зменшену статистичну невизначеність за той самий період інтеграції. Невизначеність вимірювань за типом А становила $4 \cdot 10^{-6}$ за 94-годинний період інтеграції.

NIM

Калібрований квантовою напругою джонсонівський шумовий термометр було розроблено в NIM спільно з NIST. Після його вдосконалення було отримано перші результати [18]. Стала Больцмана вимірюється в результаті порівняння теплового шуму резистора опором 100 Ом з псевдовипадковим частотно-гребінчатим коливанням напруги, синтезованим біполярно-імпульсним джерелом квантової шумової напруги. Постійне співвідношення між тепловим шумом та обчисленим квантовим шумом напруги частотою до 800 кГц для самоузгоджених результатів різноманітних смуг пропускання свідчить про те, що систематичні невизначеності значно знижені. Сумарної відносної стандартної невизначеності $7,8 \cdot 10^{-6}$ було досягнуто за результатами обробки 14 результатів вимірювань, які нараховують 140 годин вимірювань.

NMIJ

У Національному метрологічному інституті Японії (NMIJ) інтегральну схему матриці Джозефсонівського переходу та вимірювальний перетворювач опору 100 Ом було спеціально розроблено для

проекту JNT. Отримана статистична невизначеність становила $20 \cdot 10^{-6}$ за 18 годин вимірювань [19].

Визначення k методами DBT і отримані експериментальні результати

Термометрія за доплерівським розширенням спектральних ліній базується на вимірюванні доплерівського розширення лінії поглинання рухомими частинками газу в ампулі з однорідною температурою. Значення температури отримують із ширини профілю поглинання, який визначається за допомогою випромінювання лазера з перестроюваною частотою.

Метод DBT поки що має більшу невизначеність, ніж розглянуті вище, але є важливим, тому що він відповідає Рекомендації 2 [3] як незалежний метод визначення k . Очікується, що найближчим часом буде досягнуто прогресу в експериментальному визначенні k методом DBT з достатньою невизначеністю.

Стала Больцмана при використанні цього методу визначається з рівняння

$$\frac{\Delta\omega_D}{\omega_0} = \sqrt{\frac{2kT}{mc^2}},$$

де $\Delta\omega_D$ – напівширина доплерівського контуру; ω_0 – кутова частота молекулярної лінії газу; c – швидкість світла; T – температура газу; m – його молекулярна маса.

В [20] наведено результати визначення k в Університеті Париж-Північ (*University Paris North*), отримані при вимірюваннях контуру поглинання колиально-обертальної лінії молекули аміаку в аміачному газі при $\nu = 30$ ТГц у тепловій рівновазі за температури, близької до температури танення льоду $T = 273,15$ К. Було проведено повний аналіз кривої аміаку на довжині хвилі 10,35 мкм із урахуванням розширення Фойгта (Voigt), яке залежить від швидкості розповсюдження молекул, та поправкою на надтонку структуру. У 2013 р. опубліковано [21] значення k з відносною стандартною невизначеністю на рівні $10 \cdot 10^{-6}$. Очікується зменшення головного джерела невизначеності, що обумовлено ефектами зіткнення через використання багатопрохідної газової комірки з тиском приблизно 1 Па і зменшення статистичної невизначеності до рівня $6,4 \cdot 10^{-6}$ завдяки використанню квантово-каскадних лазерів.

У Другому університеті Неаполя та Політехнічному університеті Мілана за участі INRiM було продовжено аналіз спектрів кривої H_2^{18}O на довжині хвилі 1,38 мкм. Уточнення у визначених межах тиску від 200 до 500 Па частково корельованої та залежної від швидкості моделі кривої жорсткого зіткнення привело до отримання значення k з відносною середньою невизначеністю $24 \cdot 10^{-6}$, у тому числі $15,7 \cdot 10^{-6}$ за рахунок статистичної складової [22]. Подальше зменшення невизначеності очікується завдяки підвищенню стабільності частоти лазерів та використанню комірки поглинання з більшим оптичним шляхом.

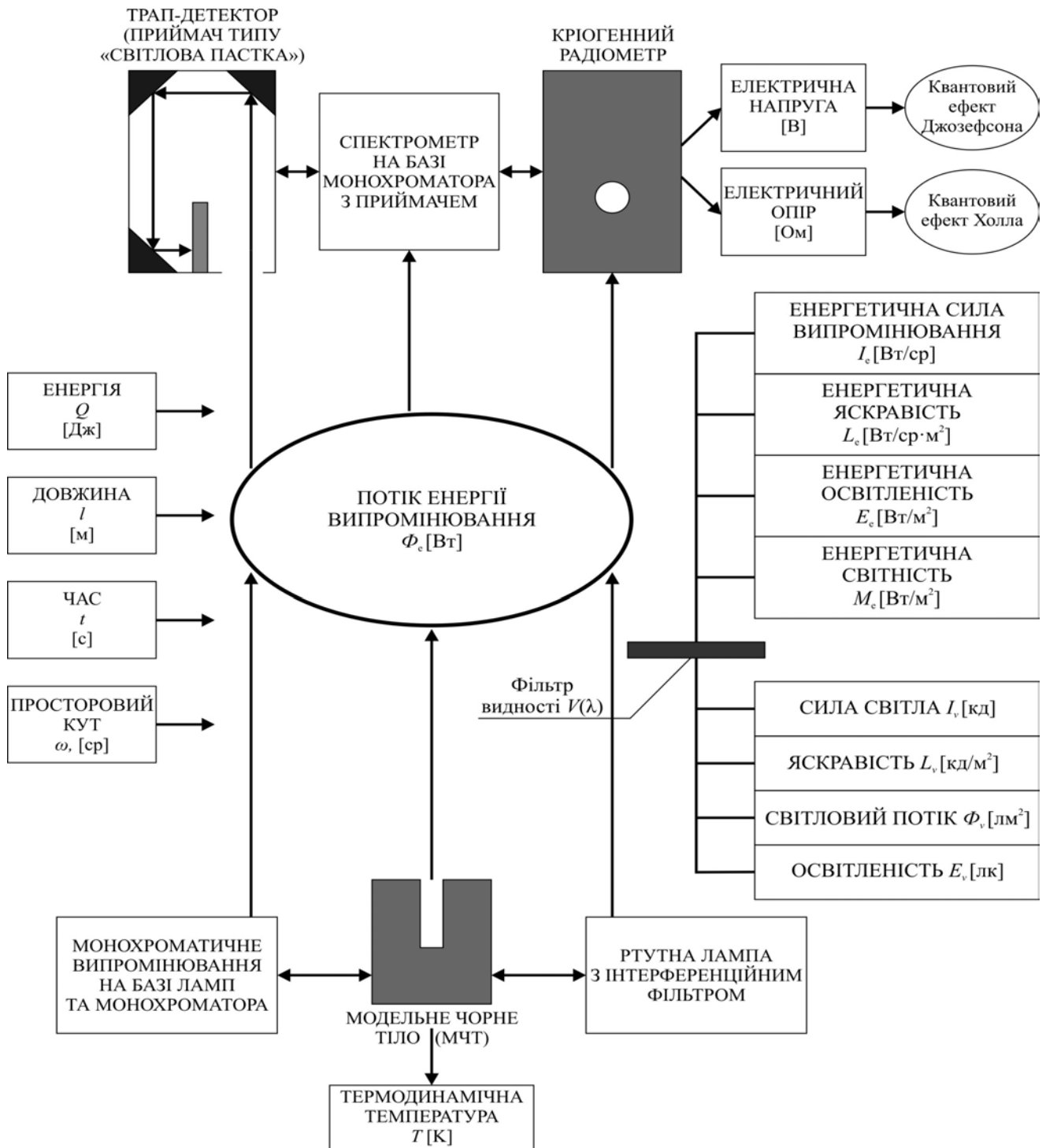


Рис. 4. Зв'язок температурних, фотометричних, енергетичних і електричних величин

Застосування методів радіаційної термометрії визначення сталої Больцмана в ННЦ "Інститут метрології"

У спектрорадіометрії існує два методи побудови еталонів:

- метод, що базується на використанні моделей чорних тіл як вихідних засобів відтворення спектральних оптичних величин (спектральної густини яскравості, сили випромінювання і освітленості);
- метод, що базується на використанні приймачів випромінювання як вихідних засобів для вимірювання оптичних величин.

У радіаційній термометрії за температур, вищих за 1000 К, як міри для зберігання та передачі

розміру одиниці температури найбільш поширені температурні лампи, які мають низку недоліків, головними з яких є низька верхня границя температурного діапазону (не більше 2400 К) і селективність випромінювання за спектром. При передачі розміру одиниці температури приладів із селективною спектральною чутливістю це призводить до необхідності введення коригувальних поправок, які залежать від властивостей засобів вимірювальної техніки, що калібруються або повіряються. Це призводить до неоднозначності результатів вимірювань. Зазначених вище недоліків позбавлені випромінювачі з модельним чорним тілом (МЧТ), які є най-

кращим наближенням до “ідеального” випромінювача – абсолютно чорного тіла (АЧТ).

Таким чином, для реалізації першого методу необхідно мати МЧТ з відомими температурами. Одиницю температури необхідно брати з еталонів температури або використовувати як МЧТ реперні точки тиглів із чистими металами. При цьому температури цих МЧТ будуть визначені з похибкою, з якою відомі значення цих реперних точок.

На наш погляд метод, що ґрунтується на еталонних приймачах, є найбільш точним, тому що похибка вимірювання потоків оптичного випромінювання сучасними приймачами випромінювання (криогенними радіометрами, трап-детекторами зі стовідсотковою квантовою ефективністю у видимому діапазоні) становить менше 0,01 %.

На рис. 4 наведено зв'язок температурних, фотометричних, енергетичних та електричних величин, з якого видно, що радіометричний метод може бути застосований як метод первинної термометрії у двох варіантах: як метод вимірювання термодинамічної температури і як метод вимірювання сталої Больцмана. В основу методу покладено порівняння результатів вимірювань абсолютним криогенним радіометром з МЧТ.

Це дозволяє перевірити достовірність термодинамічної температурної шкали завдяки використанню для її побудови способу, систематичні похибки якого не залежать від похибок іншого методу і, таким чином, не повторюються. Збіг результатів вимірювань двома різними методами буде доказом правильності обох методів. У цьому зв'язку є важливим використання радіометричного методу не тільки для побудо-

ви термодинамічної температурної шкали, але й для визначення сталої Больцмана, що може, таким чином, задовольнити вимоги Рекомендації 2 ССТ щодо принципово різних методів первинної термометрії.

Як показали дослідження, радіометричний метод вимірювання термодинамічної температури, побудований на використанні закону випромінювання Стефана-Больцмана, може скласти конкуренцію газовому термометру [23].

Технічна реалізація радіометричного методу в ННЦ “Інститут метрології” може бути виконана шляхом удосконалення державного первинного еталона одиниць спектральної густини енергетичної яскравості, спектральної густини сили випромінювання та спектральної густини енергетичної освітленості; потужності випромінювання та енергетичної освітленості (ДЕТУ 11-06-06). Це дозволить використати накопичений науковий досвід та технічний потенціал і здешевити розробку первинного термометра.

На рис. 5 наведено пропозиції щодо удосконалення ДЕТУ 11-06-06 для завдань первинної термометрії. Як джерело монохроматичного випромінювання пропонується використовувати лампу з монохроматором або ртутну лампу з інтерференційними фільтрами на лініях випромінювання.

Під час вимірювання спектральних характеристик МЧТ можна визначити його температуру T , використовуючи формулу Планка:

$$M(\lambda; T) = \frac{2\pi hc_0^2}{\lambda^5 \left(\exp \frac{hc_0}{\lambda k T} - 1 \right)} = \frac{3,741766 \cdot 10^{-16}}{\lambda^5 \left(\exp \frac{0,0143877487}{\lambda T} - 1 \right)},$$

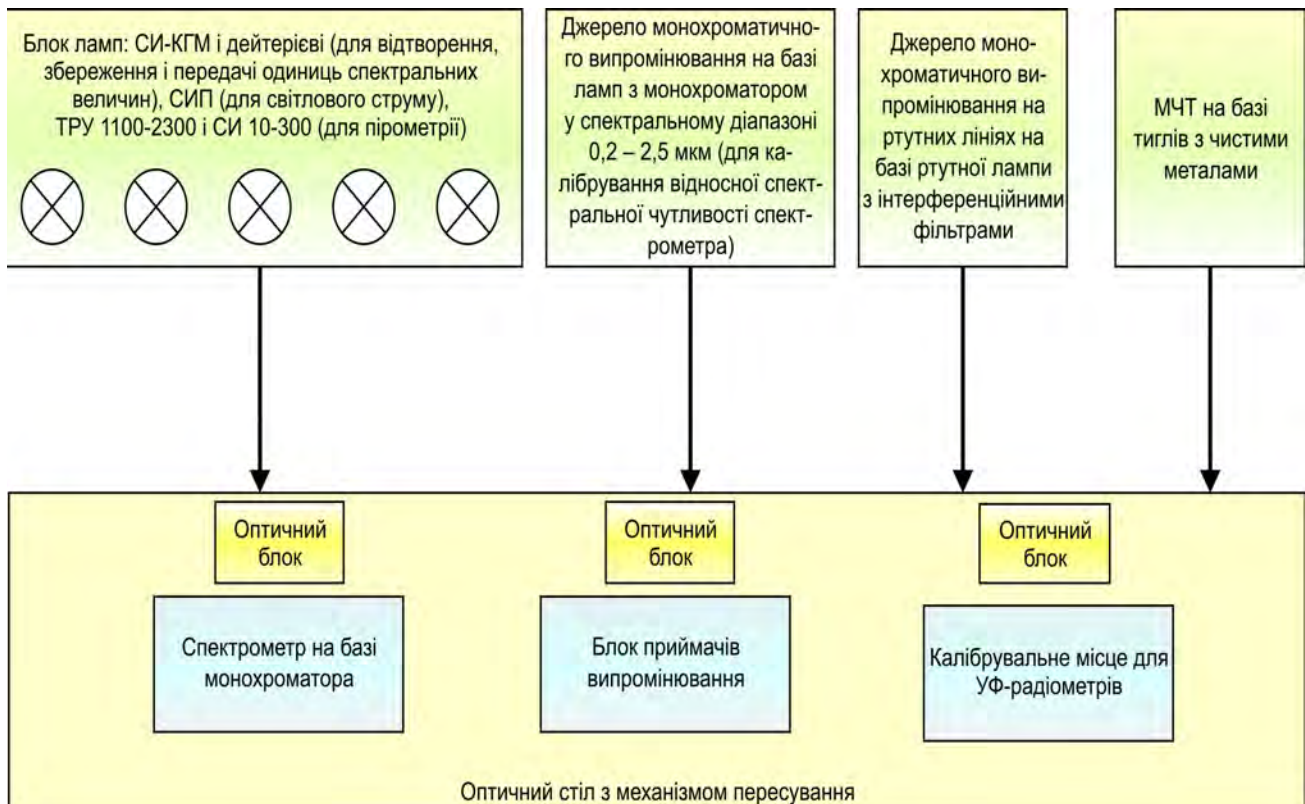


Рис. 5. Установа для відтворення та передачі одиниць спектральних характеристик

де $M(\lambda; T)$ — енергетична світність; h — стала Планка; c_0 — швидкість світла у вакуумі; k — стала Больцмана; λ — довжина хвилі випромінювання.

При цьому достатньо вимірювати відносні спектральні величини у вузькому спектральному діапазоні, що підвищує точність температурних вимірювань.

Умови перевизначення кельвіна

Результати, отримані в різних національних метрологічних інститутах (НМІ), свідчать, що найбільший внесок у бюджет невизначеності k , отриманого методом акустичної газової термометрії із застосуванням аргону, робить невизначеність відносного ізотопного складу. NPL та LNE використовували різні ланцюги простежуваності, тому їх значення маси M_{Ar} некорельовані. На жаль, ці результати не узгоджуються, отже, принаймні одна із лабораторій недостатньо врахувала всі складові невизначеності. Ця неузгодженість є найбільш серйозною, тому LNE зараз досліджує причини розбіжності результатів. Якщо розбіжність не зможе бути пояснено і усунуто, є побоювання, що Цільова група з фундаментальних сталих (TGFC) CODATA збільшить невизначеності, властиві акустичним вимірюванням із використанням аргону, і це погіршить здобутки, отримані в ході багаторічних унікальних експериментів.

У 2013 р. Цільова група CIPM з одиниць SI (TG-SI) розглянула Рекомендацію 2 (2010) ССТ, подану CIPM, та погодилася з тим, що умови, включені до документа, є на часі актуальними та науково обґрунтованими. Крім того, TG-SI врахувала 1-процентний граничний критерій TGFC CODATA, який означає, що показник невизначеності вимірювання (розрахунку) для включення до Узгодження не повинен бути більшим, ніж у десять разів, за невизначеність узгодженого значення величини.

З урахуванням очікуваних результатів та їх невизначеностей, було зроблено висновок, що два незалежних методи акустичної та газової термометрії, що базуються на вимірюванні діелектричної проникності, сприятимуть узгодженому значенню сталої Больцмана. Таким чином, умови Рекомендації 2 (2010) буде виконано.

У 2014 р. ще більша кількість різних методів може зробити свій внесок в узгодження значення сталої Больцмана, яке очікується на рівні $0,5 \cdot 10^{-6}$, бо 1-процентний граничний критерій може призвести до виключення газової термометрії, яка ґрунтується на вимірюванні діелектричної проникності. Це може означати, що буде потрібний інший метод із достатньо низькою невизначеністю для забезпечення виконання умов ССТ щодо нового визначення кельвіна.

Висновки

Досягнення з уточнення значення сталої Больцмана останнім часом в основному пов'язані з вимірюваннями швидкості звуку в розріджених інертних

газах при $T_{\text{птв}}$ і використанні відомого термодинамічного виразу для зв'язку швидкості звуку і добутку kT .

Слід визнати значні успіхи у створенні та вдосконаленні квазісферичного акустичного газового термометра, всі складові частини якого є комерційними продуктами, хоча й дуже високої якості та точності виконання. Вони можуть бути виготовлені на замовлення відомими виробниками з необхідною конфігурацією та формою. Виготовлення ж самого квазісферичного резонатора поки що є складним, але можливим завданням точної механіки, успішним прикладом виконання якого є створення майже десяти їх екземплярів для різних НМІ.

Оскільки акустичний газовий термометр має обмеження верхньої вимірювальної температури в 552 К, постає питання створення первинного термометра для більш високотемпературного діапазону. Таким первинним термометром міг би стати радіаційний термометр.

Починаючи з 1927 р. — дати прийняття першої редакції Міжнародної температурної шкали (ITS) — докладаються великі зусилля, спрямовані на її вдосконалення в частині наближення до термодинамічної шкали. Проте поки що немає об'єктивних даних, наскільки міжнародна шкала, яка використовується в практичній діяльності, повинна бути наближена до термодинамічної і що це дасть для розвитку науки і техніки.

До теперішнього часу не створено жодного первинного термометра, який зміг би замінити існуючі еталони в галузі температурних вимірювань. Розглянуті приклади первинних реалізацій підкреслюють їх надзвичайну складність, трудомісткість в експлуатації, тривалість виконання вимірювань та низьку відтворюваність результатів вимірювань у порівнянні з існуючими еталонами.

Таким чином, зміна визначення кельвіна не приведе до суттєвих змін у практичній метрологічній діяльності: ITS-90 ще довго буде зберігати своє значення в практичній діяльності, реперні точки, включаючи потрібну точку води, будуть все ще визначати температуру, ґрунтуючись на найкращих доступних термодинамічних визначеннях, а платинові термометри зберігатимуть свою роль як головного інтерполяційного засобу цієї шкали.

Проте слід мати на увазі, що перевизначення кельвіна незабаром приведе до необхідності використання саме первинних термометрів як первинних еталонів. У світлі вищесказаного постає питання, чи зможуть НМІ (зрештою) поширювати термодинамічну температуру? Майбутнє поки що не ясно, хоча відповідь може бути “так”, принаймні, для декількох НМІ. Технічні і значною мірою економічні проблеми не дозволять багатьом НМІ своєчасно зробити необхідні інвестиції. Таким чином, може утворитися “елітна” група НМІ, що буде в змозі надати подібні можливості. Враховуючи, що вже майже 10 НМІ мають первинні термометри, а також той факт, що в їх створення вкладено дуже

великі кошти, то перехід на еталони на основі первинних термометрів, як то кажуть, “не за горами”.

Спочатку будуть організовані і проведені міжнародні ключові звірення національних еталонів, що відтворюють нове визначення одиниці температури за допомогою первинних термометрів. А національні еталони одиниці температури, створені відповідно до ITS-90, будуть розглядатися як вторинні. Природно, що про еквівалентність та узгодженість цих національних еталонів говорити вже не доведеться. Це призведе до необхідності отримання одиниці від зарубіжного еталона, що відтворює кельвін відповідно до нового визначення.

Для того щоб уникнути ситуації, коли Україна змушена буде отримувати одиницю температури від закордонного еталона і нести пов'язані з цим витрати валюти, необхідно приступити до створення вітчизняних первинних еталонів, що реалізують одиницю температури – кельвін – відповідно до нового визначення, прийнятого на 24-й CGPM. Першочерговими роботами в цьому напрямку мають стати:

- створення еталона одиниці температури на основі радіометричного методу з урахуванням досвіду, накопиченого в ННЦ “Інститут метрології”;
- пошук науково-технічних і економічних можливостей створення еталона одиниці температури на основі акустичного газового або шумового термометра.

Список літератури

1. <http://www.bipm.org/utis/en/pdf/CI-2005-2-EN.pdf>
2. http://www.bipm.org/utis/common/pdf/24_CGPM_Resolutions.pdf
3. <http://www.bipm.org/utis/common/pdf/CCT25.pdf>
4. Measurement of the universal gas constant R using a spherical acoustic resonator / M.R. Moldover, J.P.M. Trusler, T.J. Edwards [et al.] // *J. Res. Natl Bur. Stand. USA.* – 1988. – **93**. – P. 85–144.
5. Коган М.Н. Динамика разреженного газа / М.Н. Коган. – М.: Наука, 1967. – 440 с.
6. Determination of the Boltzmann constant using a quasi-spherical acoustic resonator / L. Pitre, F. Sparasci, D. Truong [et al.] // *Phil. Trans. R. Soc.* – 2011. – A **369**. – P. 4014–4027.
7. Colclough A.R. An Acoustic Redetermination of the Gas Constant / A.R. Colclough, T.J. Quinn, T.R.D. Chandler // *Proc. R. Soc.* – 1979. – A **368**. – P. 125–139.
8. Acoustic Resonator Experiments at the Triple Point of Water: First Results for the Boltzmann Constant and Remaining Challenges / G. Sutton, R. Underwood, L. Pitre [et al.] // *Int. J. Thermophys.* – 2010. – **31**. – P. 1310–1346.
9. A low-uncertainty measurement of the Boltzmann constant / M. Podesta, R. Underwood, G. Sutton [et al.] // *Metrologia.* – 2013. – **50**. – P. 354–376.
10. An improved acoustic method for the determination of the Boltzmann constant at LNE-INM/CNAM / L. Pitre, C. Guianvarc'h, F. Sparasci [et al.] // *Comptes Rendus Phys.* – 2009. – **10**. – P. 835–848.
11. Measurement of the Boltzmann constant k_B using a quasi-spherical acoustic resonator / L. Pitre, F. Sparasci, D. Truong [et al.] // *Int. J. Thermophys.* – 2011. – **32**. – P. 1825–1886.
12. Determination of the Boltzmann constant with an acoustic quasi-spherical resonator filled with argon / A. Guillou, L. Pitre, F. Sparasci [et al.] // *Proceedings of the Acoustics 2012 Nantes Conference.* – 2012. – P. 123–128.
13. A determination of the Boltzmann constant from speed of sound measurements in helium at a single thermodynamic state / R.M. Gavioso, G. Benedetto, P.A. Giuliano Albo [et al.] // *Metrologia.* – 2010. – **47**. – P. 387–409.
14. Improved determination of the Boltzmann constant using a single, fixed-length cylindrical cavity / H. Lin, X.J. Feng, K.A. Gillis [et al.] // *Metrologia.* – 2013. – **50**. – P. 417–432.
15. Polarizability of Helium and Gas Metrology / J.W. Schmidt, R.M. Gavioso, E.F. May, M.R. Moldover // *Physical Review Letters.* – 2007. – **98** (25). – P. 254504-1–254504-4.
16. Improved determination of the Boltzmann constant by dielectric-constant gas thermometry / C. Gaiser, T. Zandt, B. Fellmuth [et al.] // *Metrologia.* – 2013. – **50**. – P. L7–L11.
17. An electronic measurement of the Boltzmann constant / S.P. Benz, A. Pollarolo, J. Qu [et al.] // *Metrologia.* – 2011. – **48**. – P. 142–153.
18. Development of a quantum-voltage-calibrated noise thermometer at NIM / J. Qu, J.T. Zhang, Y. Fu [et al.] // *Temperature: Its measurement and control in science and industry. Vol. 8: Proceedings of the Ninth International Temperature Symposium: AIP Conference Proceedings. Vol. 1552.* – 2013. – P. 29–33.
19. Progress of the Jonson noise thermometry project at NMIJ/AIST / K. Yamazawa, J. Tamba, C. Ura-no [et al.] // *XX IMEKO World Congress Metrology for Green Growth.* – 2012. – 5 p.
20. Progress towards an accurate determination of the Boltzmann constant by Doppler spectroscopy / C. Lemarchand, M. Triki, B. Darquié [et al.] // *New Journal of Physics.* – 2011. – **13**. – 073028 (22 p).
21. A revised uncertainty budget for measuring the Boltzmann constant using the Doppler broadening technique on ammonia / C. Lemarchand, S. Mejrí, P.L.T. Sow [et al.] // *Metrologia.* – 2013. – **50**. – P. 623–630.
22. Determination of the Boltzmann Constant by Means of Precision Measurements of $H_2^{18}O$ Line Shapes at $1.39 \mu m$ / L. Moretti, A. Castrillo, E. Fasci [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – **111**. – 060803.
23. Неєжмаков П. На шляху до нового визначення кельвіна / П. Неєжмаков, Ю. Павленко, Л. Назаренко // *Метрологія та прилади.* – 2013. – № 6(44). – С. 3–9.