

## 音響気体温度計による熱力学温度測定に関する調査研究

三澤哲郎

(平成 24 年 12 月 28 日受理)

A survey on thermodynamic temperature measurements  
by means of acoustic gas thermometry

Tetsuro MISAWA

## Abstract

Following the proposed revision of the International System of Units, the kelvin, the unit of thermodynamic temperature, will be redefined based on the Boltzmann constant. The redefinition of the kelvin will structurally change the *MeP-K* to include primary thermometry. In response, a number of metrological institutes including the National Metrology Institute of Japan have been working on developing the thermodynamic thermometers. In this report, various kinds of thermodynamic thermometers are reviewed. Among those thermometers, the Acoustic Gas Thermometer is the most possible one which can be used for thermometry in middle to high temperature range. In the latter part of this report, we focus on the Acoustic Gas Thermometer, and present the principles and problems of the Acoustic Gas Thermometer.

## 1. 温度標準の背景

もともと熱い・冷たいの皮膚感覚であった温度概念は、物質の熱物性に依拠した定量化の試みを経て、現在では理想的熱機関の効率から厳密に定義されるようになった。このように定義される温度は熱力学温度と呼ばれ、その単位ケルビンは国際単位系 (*Système International d'Unités, SI*) において基本単位のひとつとして、現在の温度標準の拠り所を与えている。メートル条約が締結された当時、温度標準は定められた温度間を適当に分割した温度目盛によって定められていた。1889年の第1回国際度量衡総会 CGPM では、標準水素目盛が承認された。これは水の氷点および沸点に対して温度値を付与し、補間計器として気体温度計を用いた温度標準であった。標準水素目盛の定義は明確であったが、実際的には水の沸点の測定には高度な技術が必要であり、また氷点についても、水に溶解している空気の評価が困

難であったため、定義に基づき厳密に実現するのは難しかった<sup>1)</sup>。そこで、より良い温度標準を目指し、水の三重点が温度の定義定点として採用されることになった。水の三重点は相図上の一点で表され、水を封入した密閉セル中で実現されるため、沸点や氷点に比べ実現が容易である。1954年の第10回国際度量衡総会 CGPM では、水の三重点に 273.16 K の温度値が付与され、新たな温度目盛と、付随して熱力学温度の単位が定められることとなった。この温度目盛は1つの定点のみによって定まるものであり、実質的にトムソンが提案した熱力学温度の定義に基づいたものであった。また同総会において、熱力学温度の単位が基本単位の一つとして承認された。その後、三重点に用いられる水の同位体組成について補足が与えられることとなった<sup>\*1</sup>。これが現在のケルビンの

<sup>\*1</sup> 2005年国際度量衡委員会 CIPM において、ケルビンの定義に用いられる水の同位体組成比は、1モルの <sup>1</sup>H あたり 0.00015576モルの <sup>2</sup>H、1モルの <sup>16</sup>O あたり 0.0003799モルの <sup>17</sup>O、および1モルの <sup>16</sup>O あたり 0.0020052モルの <sup>18</sup>O と決定された。

\* 計測標準研究部門 温度湿度科 高温標準研究室

定義である。

原理的には、ケルビンの定義に基づいた測定を行うことで、あらゆる平衡系の熱力学温度が曖昧さなく定まる。しかしながら、定義に基づいた熱力学温度の測定は、大掛かりな装置と長い測定時間を必要とし、温度測定を目的とした実験以外では実施が難しい。そこで熱力学温度の近似値を与える、実用を目的とした使いやすい国際温度目盛が策定され運用されてきた。最初の国際温度目盛は1927年に開かれた第7回国際度量衡総会 CGPM において承認された1927年国際温度目盛 (International Temperature Scale of 1927, ITS-27) であった。ITS-27は、より良い熱力学データが得られるまでの暫定的な目盛として定められたものであり、その後、測温技術の向上と熱力学データの集積に伴い、1948年、1968年および1990年に改正が重ねられてきた。国際温度目盛は熱力学温度と、できるだけ一致するように策定・改定されてきたが、これは熱力学的現象が熱力学温度と量的関係にあるためである。そのため、たとえば学術的に行われる精密測定において、熱力学温度からずれるある温度目盛を用いて測定を行えば、観測される測定結果が目盛のずれに起因する歪みを持ってしまう。

こうした国際温度目盛の変遷を図1に示した。現行の国際温度目盛は ITS-90 (International Temperature Scale of 1990)<sup>2)</sup> と呼ばれ、0.65 K 以上の温度域において運用されている。これより低温の領域においては、暫定低温目盛 PLTS-2000 (Provisional Low Temperature Scale) が定められている。こんにちでは、これらの温度目盛は産業界において非常に広く受容されている。

近年の測温技術の向上を受け、2005年に国際度量衡委員会 CIPM の測温諮問委員会 CCT は、SI に基づき、かつ実際の温度測定に必要な情報を参照した *MeP-K* (*Mise en pratique for the definition of the kelvin*) を定めた<sup>3)</sup>。*MeP-K* は ITS-90 および PLTS-2000 およびそれらの補助文書を含む、温度標準に関する幅広い情報を含んだ文書群であり、温度標準の変遷に柔軟に対応するよう意図されている。

2011年に行われた第24回国際度量衡総会 CGPM において、SI 基本単位のうち4つの単位について、基礎物理定数による再定義を行う方向性が定められた<sup>4)</sup>。ケルビンも再定義が予定されており、水の三重点に依拠した現行の定義から、ボルツマン定数による定義へと改定される見込みである。後に述べるように、この定義改

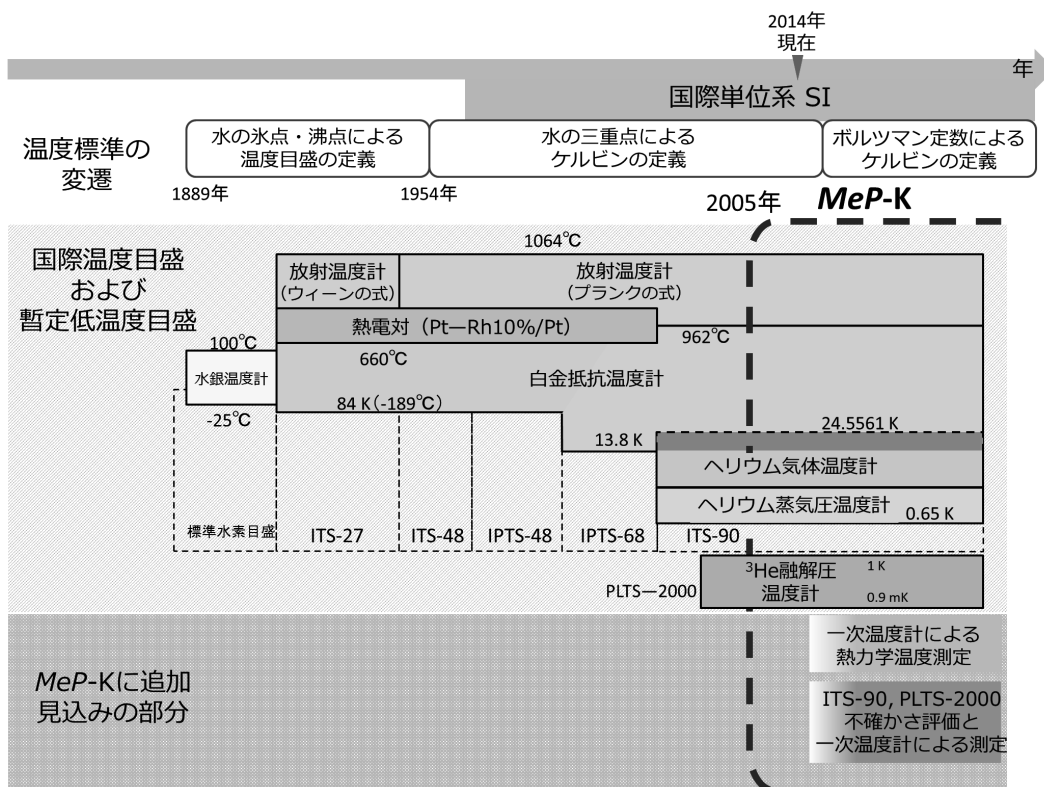


図1 温度標準，国際温度目盛および *MeP-K* の変遷。

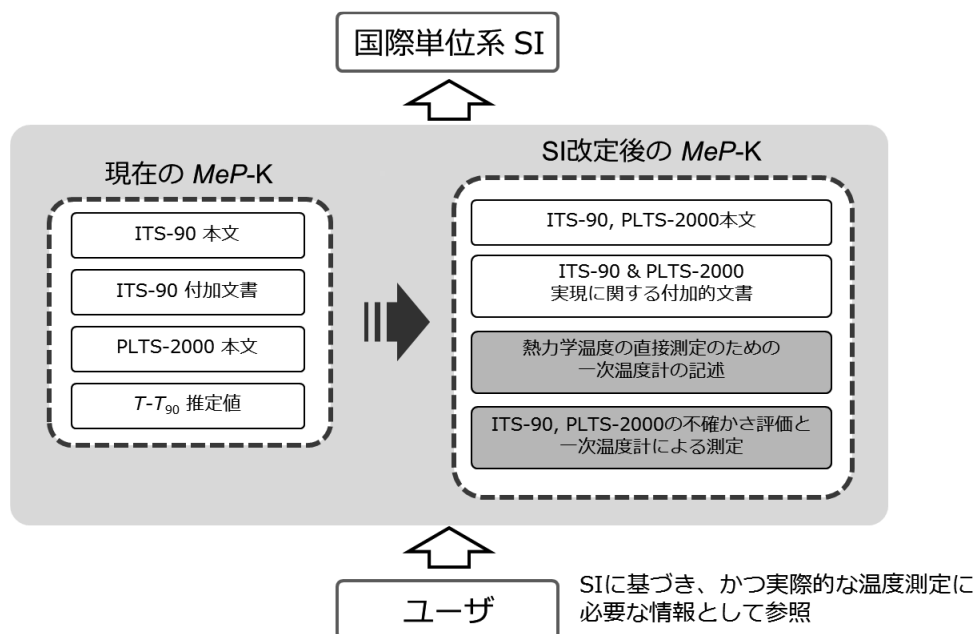


図2 SI改定後にMeP-Kに関して見込まれる変化。一次温度計の記述および一次温度測定の結果が追加される見通しである。

定に伴い、一次温度計による熱力学温度の絶対測定が可能となる。ケルビンの定義改定を受け、MeP-Kも変容することが期待されている。図2に、SI改定の前後でMeP-Kがどのように変化する見込みかを示した。中段左は現在（SI改定前）のMeP-Kの内容を示しており、その右が将来的に（SI改定後）目指されるMeP-Kの内容である。将来的にはITS-90、PLTS-2000およびその付加文書に加え、熱力学温度測定のための一次温度計の記述や、ITS-90とPLTS-2000の不確かさ評価と一次温度計による測定に関する項目が含まれることが想定される<sup>3)</sup>。

## 2. 熱力学温度測定の意義

産業技術総合研究所計量標準総合センター（National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (NMIJ, AIST)）は現在、熱力学温度計の開発に取り組んでいる。この章では熱力学温度計を開発し、熱力学温度測定を行うことの意義をふたつ提示する。

熱力学温度測定を行うことの1つ目の意義は、ケルビンの定義改定に先立ち、ボルツマン定数を測定することである。3節に説明するように、ボルツマン定数は水の三重点における $k_B T$ の絶対測定から決定される。

熱力学温度測定を行うことの2つ目の意義は、将来的にMeP-Kに盛り込まれる見込みである。一次温度標準技術の確立という意義である。次章にのべるように、SI改定後、ケルビンがボルツマン定数に基づき定義されるようになると、熱力学温度が、水の三重点温度 $T_{tpw}$ を参照することなく絶対測定される。これに伴い、温度域によって最適な温度標準の実現方法を選択し、供給することが可能になる。

熱力学温度測定を行うことの3つ目の意義は、より良い温度標準の実現へ向け、現行の国際温度目盛であるITS-90が示す温度値 $T_{90}$ と、熱力学温度 $T$ との差 $T-T_{90}$ について、より精密な評価と報告を行うことにある。温度標準を改良する方法としては、まず次期国際温度目盛の策定が考えられる。ITS-90は、策定時に最も正確と考えられていた熱力学温度値の良い近似となるように定められた。しかし、近年の熱力学温度計測の不確かさは低減してきており、 $T-T_{90}$ の、より精密な計測結果が報告されてきている。たとえば亜鉛の凝固点(692.677 K)においては $T-T_{90}$ は13.8 mKであると推定されている<sup>5)</sup>。歴史的に見れば、熱力学温度測定の不確かさ低減は、新しい国際温度目盛策定への動機となってきた。事実、ITS-90策定の契機となったのは、熱力学温度測定の改善に伴って、ITS-90の前身である1968年国際実用温度目盛IPTS-68 (International Practical

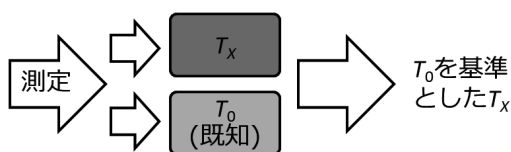
Temperature Scale of 1968) による温度値  $T_{68}$  と、熱力学温度  $T$  との間の不一致  $T - T_{68}$  が、精密に評価されたことであった<sup>6)</sup>。しかし、現在のところ、産業界ではトレーサビリティ体系が ITS-90 に基づいて構築されており、国際温度目盛の改訂に付随するコストが膨大となるため、次期国際温度目盛の策定は当面行われないことが国際度量衡委員会の測温諮問委員会において合意されている。そこで、仮に改訂が行われなかったとしても、熱力学温度が必要なユーザに対しては  $T_{90}$  から熱力学温度  $T$  への変換に用いる情報として、 $T - T_{90}$  を提供する方法もある。現在においても  $T - T_{90}$  は *MePK* に含まれており、より良い温度測定を行うための補助文書として提供されている<sup>3)</sup>。

### 3. 相対測定と絶対測定

熱力学温度測定各論の前に、相対測定と絶対測定について説明する。熱力学温度測定には相対測定と絶対測定の2種類があり、これらの測定を区別する必要がある。

相対測定と絶対測定概念図を図3に示す。相対測定では、温度値  $T_0$  の付与された温度定点を基準とし、温度定点からの内外挿や比を求めることで未知温度  $T_X$  を求める。現在は水の三重点の温度  $T_{tpw}$  がケルビンの定義となっているので、熱力学温度測定とは  $T_X/T_{tpw}$  の測定に他ならず、相対測定であると言える。一方、絶対測定は  $k_B T_X$  を直接測定する。 $k_B T_X$  はエネルギーの次元を持つ量であり、種々の測定量と定量的に関係している。SI が改定された後においては、ボルツマン定数  $k_B$  が定義値となり、 $k_B T_X$  から  $k_B$  を除すことにより熱力学温度  $T_X$

#### 相対測定



#### 絶対測定

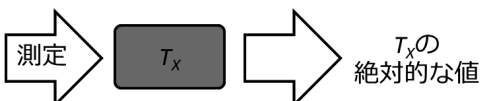


図3 相対測定と絶対測定。上：相対測定では温度値の付与された温度定点  $T_0$  を参照し、未知温度  $T_X$  を測定する。下：絶対測定では参照系を必要とせず  $k_B T_X$  を決定する。

を得ることができる。熱力学温度の絶対測定は、ボルツマン定数の測定とも深く関係している。水の三重点温度が定義値である今、熱力学温度計により  $k_B T_{tpw}$  を測定し、測定値を  $T_{tpw} = 273.16$  K で除すことによりボルツマン定数が測定される。熱力学温度  $T$  の絶対測定とボルツマン定数  $k_B$  の測定は、 $k_B T$  を測定する意味で同一であると言える。

一般に、相対測定においては測定機器および測定試料の系統的な影響が、 $T_X$  の測定と  $T_0$  の測定で互いに打ち消し合うため、絶対測定に比べると不確かさの小さい測定を行うのが容易である。一方で絶対測定においては、装置に付随する不確かさが測温結果の不確かさに直接影響してくる上に、測定手順が煩雑化する場合がある。実際、後に詳しく述べる音響気体温度計を用いた絶対測定では、相対測定で不要であった作業気体の平均分子質量の絶対測定が必要となる。作業段階の増加に付随して不確かさも増大し、一般に不確かさの低減が難しくなる。

### 4. 熱力学温度計

動作原理の異なる様々な熱力学温度計を紹介する。特に、各国の主要な国家計量標準機関 (NMI) で開発されている熱力学温度計を取り上げ、それぞれについて動作原理、測定可能な温度域および測定不確かさを述べる。本章の最後では、これらの熱力学温度計を一覧表の形式でまとめる。

#### 4.1 音響気体温度計

音響気体温度計 (AGT: Acoustic Gas Thermometer) は形状寸法のわかった共鳴器中の音響共鳴周波数から音速を決定し、音速と熱力学温度の関係から熱力学温度を測定する熱力学温度計である。1988年に米国国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) の Moldover らが球形の音響共鳴器を用いた AGT で、気体定数  $R$  を 1.7 ppm の相対不確かさで決定して以来<sup>7)</sup>、盛んに研究されている。AGT は現在研究されているあらゆる熱力学温度測定のうち、もっとも不確かさの小さい測定が行われており、近年では 0.71 ppm の不確かさでボルツマン定数が測定されている<sup>8)</sup>。図4は Moldover らが用いた共鳴器である。左の図は球形共鳴器の外観図であり、右の図は共鳴器および共鳴器を格納する圧力容器の断面図である。試料気体としては分子に振動・回転のモードがなく、比熱比  $\gamma_0$  が精度よくわかっている希ガスを用いる。主にアルゴン<sup>7)-12)</sup>が用いられてきた。

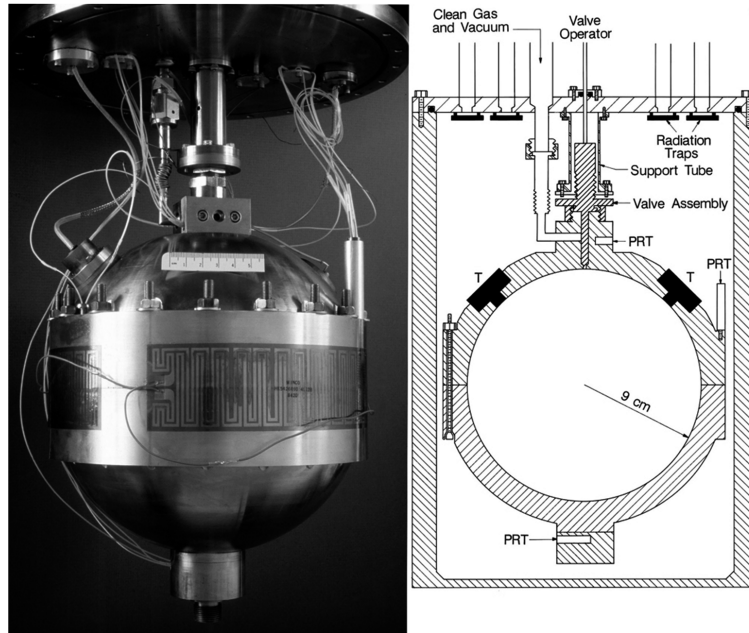


図4 音響気体温度計の共鳴器<sup>13)</sup>。左：外観図 右：断面図。

AGTの動作原理および詳細については、6章で詳しく述べる。

#### 4.2 ジョンソンノイズ温度計

ジョンソンノイズは、電子の熱運動に起因して抵抗体に生じる熱雑音である。1926年に米国ベル研究所のJohnsonによって報告され<sup>14)</sup>、その後同研究所のNyquistにより理論的に解明された<sup>15)</sup>。ジョンソンノイズの強度は温度に依存するため、そのスペクトル強度を測ることによって熱力学温度を測定できる。この特性を利用した熱力学温度計が、ジョンソンノイズ温度計(JNT: Johnson Noise Thermometer)である。

ジョンソンノイズのスペクトル強度 $\Phi(f)$ は、抵抗体の抵抗値を $Q$ 、プランク定数を $h$ 、ボルツマン定数を $k_B$ 、周波数を $f$ として

$$\Phi(f) = \frac{4Qhf}{\exp(hf/k_B T) - 1} \quad (1)$$

である<sup>16)</sup>。特に $f \ll k_B T/h$ という周波数領域<sup>\*2</sup>では $\Phi(f) = 4Qk_B T$ と、周波数 $f$ に依存しないスペクトルを持つノイズ(ホワイトノイズと呼ぶ)となる。相対測定では、水の三重点 $T_{tpw}$ におけるジョンソンノイズ強度との比較により、測定対象系の熱力学温度 $T$ を求める。この際、測定装置のドリフトによる不確かさを低減するた

\*2  $T = T_{tpw}$ において $k_B T/h \approx 5.7 \times 10^{12}$  Hzである。

め、測定対象の系と参照系の測定計器を切り替えながら測定を行う方法が採られる<sup>16)-18)</sup>。

また、近年では量子効果を利用した疑似ノイズ源を用いたJNTが研究されている<sup>19), 20)</sup>。この方法では図5のように、ACジョセフソン接合を利用した疑似ノイズ源(Quantum Voltage Noise Source, QVNS)を用い、QVNSによるノイズと温度 $T$ におかれた抵抗体 $Q$ からの熱雑音とを比較することで熱力学温度が測定される。抵抗体およびQVNSからの熱雑音信号は、導線およびアンプA1, A2からなる2つの同等な回路を通じて取得され、DSP(Digital Signal Processing element)によりデジタル化される。このように2つの同等の回路からなる測定系を用いることで、それぞれの系から得られた信号の相関を取り、導線やアンプからの雑音の影響を除くことができる。また測定にあたり、切り替え回路Sにより一定時間ごとに抵抗体とQVNSの測定切り替えを行い、装置のドリフトの影響を除く。このようなシステムを構築することにより、熱力学温度の量子標準に基づいた絶対測定が可能になる。

JNTに付随するタイプAの不確かさは、測定時間を $\tau$ 、測定に用いるバンド幅を $\Delta f$ とすると、 $1/\sqrt{\tau \Delta f}$ に比例する<sup>16)</sup>。この不確かさは測定時間 $\tau$ および測定するバンド幅 $\Delta f$ を大きくすることで低減できるように思えるが、実際には歪みの無い周波数特性を持つアンプの実現が難しく<sup>21)</sup>、 $\Delta f$ を大きくとることができない。結局タイプA

の不確かさを低減しようとする測定時間が長くなることが問題となる。長期にわたり測定バンド幅  $\Delta f$  を一定に保つことの困難も指摘されている<sup>22)</sup>。

JNTは現在、米国NIST、中国計量科学研究院(National Institute of Metrology, NIM)、ニュージーランド計量研究所(Measurement Standards Laboratory of New Zealand, MSL)(以上<sup>21)</sup>)およびイタリア計量研究所(Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, INRiM)<sup>23)</sup>で行われている。水の三重点温度  $T_{tpw}$  における絶対測定から、NISTではボルツマン定数を12 ppmの不確かさで決定している<sup>21)</sup>。水の三重点以外での熱力学温度測定における測定不確かさとしては、693 Kにおいて28 ppmが報告されている<sup>24)</sup>。温度域に関しては0.006 Kといった極低温領域における測定から1445 °Cにおける温度測定と放射温度計との比較まで報告されている<sup>25)-28)</sup>。

#### 4.3 ショットノイズ温度計

ショットノイズ温度計(SNT: Shot Noise Thermometer)は電極間にバイアス電圧を印加したトンネル接合を透過する電流揺らぎ(ショットノイズ)の統計性を利用した熱力学温度計である<sup>29)</sup>。トンネル接合とは半導体によって形成される微小な構造であり、電極間にポテンシャル障壁を持つ構造である。トンネル接合においては、量子効果により電子がある確率をもって障壁を透過し、電流として観測される。SNTはノイズを利用する意味では前述のJNTと類似であると言える。

ショットノイズのスペクトル密度  $S$  は電極間のバイアス電圧を  $V$ 、構造のコンダクタンスを  $G$ 、電気素量を  $e$  とすると

$$S(V, T) = 2eGV \coth \frac{eV}{2k_B T} \quad (2)$$

と書ける<sup>30)</sup>。測定する量は、スペクトル密度  $S$  を測定バンド幅にわたり積分したノイズ強度  $P$  である。ノイズ

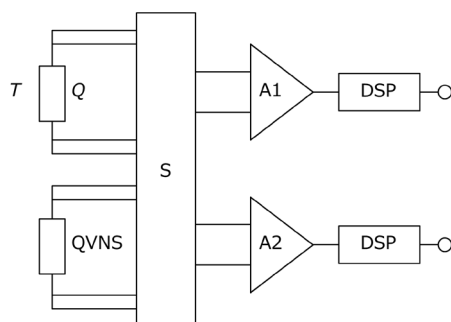


図5 QVNSを利用したJNTの概念図

強度  $P$  は、ショットノイズとアンプからのノイズの和であるが、これはショットノイズのバイアス電圧  $V$  依存性を利用して分離できる。このため、SNTによる熱力学温度測定では測定に用いるバンド幅を広くとることができるように、JNTと比較してデータ収集に必要な時間を短くでき、さらに装置のドリフトによる不確かさを低減できるという利点がある。SNTを用いた測定は0.3 Kから室温の領域において韓国計量研究所(Korea Research Institute of Standards and Science, KRISS)で行われている。測定不確かさは現在では2000 ppm程度であるが、トンネル接合の作製法や測定法の改善により、将来的には100 ppmが目指されている<sup>30)</sup>。

#### 4.4 誘電率気体温度計

誘電率気体温度計(DCGT: Dielectric Constant Gas Thermometer)は、試料気体の比誘電率測定と状態方程式から熱力学温度を決定する熱力学温度計である。試料気体には原子分極率が第一原理計算により求められているヘリウムを用い、誘電率測定にはクロスキャパシタによる静電容量測定が用いられる<sup>31), 32)</sup>。

気体分子が外部から電場を受けると、分子のそれぞれが電場に比例して分極し、その比例係数は分子分極率(単原子分子気体の場合、原子分極率)  $a_0$  によって与えられる。巨視的には分極の比例係数は電気感受率  $\chi_e$  によって与えられる。電気感受率は試料気体の圧力  $p$  に依存した量であり、定圧条件下で測定されたクロスキャパシタの静電容量  $C(p)$  および  $C(0)$  から、

$$\frac{C(p) - C(0)}{C(0)} = \epsilon_r - 1 = \chi_e \quad (3)$$

と計算される。  $\epsilon_r$  は気体の比誘電率である。パラメータ  $\mu$  を  $\mu = \chi_e / (\chi_e + 3)$  と定めると、クラウジウス-モソツティの式<sup>33)</sup>および密度による状態方程式のビリアル展開から、圧力  $p$  が  $\mu$  によりべき展開され、

$$p = \frac{RT}{A_e} (\mu + A_2 \mu^2 + A_3 \mu^3 + \dots) \quad (4)$$

となる。ここで  $N_A$  をアボガドロ数、  $a_0$  を第一原理計算により値のわかっている原子分極率とし、  $A_e$  をモル分極率  $A_e = N_A a_0 / 3\epsilon_0$  とした。ビリアル展開は、気体分子の排除体積や分子間ポテンシャルに起因する理想気体からのずれを圧力のべきで取り入れた表式であり、実際的には圧力の高次項は微量とみなしフィッティングを行う。式(4)において圧力  $p$  を変化させながら静電容量  $C(p)$  を測定し、希薄極限  $p \rightarrow 0$  への外挿から  $RT/A_e$  が決定される。DCGTの試料気体に用いられるヘリウムについては、原子分極率  $a_0$  が第一原理計算により1 ppm

以下の不確かさで報告されている<sup>34)-36)</sup>ので、気体定数  $R = k_B N_A$  の値と合わせて  $A_c$  が既知量となり、熱力学温度  $T$  が絶対測定される。

DCGT を用いた測定においては最大 7 MPa 程度の高い圧力が用いられるため、試料気体の圧力によるクロスキャパシタの変形に対する補正が必要となる。ドイツ物理工学研究所 (The Physikalisch-Technische Bundesanstalt, PTB) は材料の変形係数を  $\kappa_{\text{eff}}$  とし、圧力の線形項まで取り入れて修正した電気感受率  $\chi_e + \epsilon_r \kappa_{\text{eff}} p \equiv \chi_e^{(\text{modified})}$  を用い、補正を行っている<sup>32)</sup>。

図 6 は PTB で使用されている DCGT の概要を示している。この測定システムにより、ボルツマン定数が不確かさ 7.9 ppm で決定されている<sup>32)</sup>。また 2.5-36 K の領域においても熱力学温度の絶対測定が行われており、測定不確かさは 26 K で 12 ppm, 36 K で 15 ppm である<sup>37)</sup>。DCGT は、誘電率測定による気体の密度測定および、圧力標準の実現という観点からも、重要である<sup>38)</sup>。不確かさの主要な要因は、圧力による測定装置の変形である。補正に当たり、測定装置材質の弾性率などの物性の精密評価が課題となっている。これについて、PTB の Fellmuth らは共鳴超音波分光法 (Resonant Ultrasound Spectroscopy, RUS)<sup>39), 40)</sup> による材料測定と、有限要素法を用いた評価を試みている<sup>32)</sup>。

#### 4.5 屈折率気体温度計

前出の DCGT と同様にピリアル展開式を用い、試料気体の誘電率測定にはマイクロ波共振器を利用する方法も考案されている。屈折率気体温度計 (RIGT: Refractive Index Gas Thermometer) はマイクロ波共振周波数の測定より試料気体の密度を決定し、状態方程式から熱力学温度を決定する。電磁波の伝播速度は、屈折率  $n_r$  の媒質 (試料気体) 中において  $c_0/n_r$  となる ( $c_0$  は真空中の光速であり、定義値である)。これに伴い、共振周波数が増加するため、試料気体の密度が求められ

る。

RIGT では、AGT と同様、金属製の共振器が用いられる。試料気体には第一原理計算により原子分極率  $\alpha_0$  が求められている単原子分子を用いる。たとえば半径  $a$  の球形共振器中におけるマイクロ波共振モードは解析的に求めることができ、動径成分および角度成分の変数分離により、三つの指数  $\{l, n, m\}$  の組で指定される。TE モードの場合であれば、真空中  $p=0$  において、指数  $\{l, n\}$  のモードに対応する共振周波数  $f_{ln}(0)$  は、

$$f_{ln}(0) = \frac{\zeta_{ln} c_0}{2\pi a} \quad (5)$$

である。 $l$  次の球ベッセル関数  $j_l(z)$  の  $n$  番目の零点を  $\zeta_{ln}$  とした。つぎに、共振器を圧力  $p$  の試料気体で満たし、その時の誘電率が  $n_r$  であったとすると、共振周波数  $f_{ln}(p)$  は、

$$f_{ln}(p) = \frac{\zeta_{ln} c_0}{2\pi a n_r} \quad (6)$$

となる。金属共振器中におけるマイクロ波測定においては、マイクロ波の侵入長  $\delta_{ln}^{\text{TE}} = 1/\sqrt{\pi\mu_0\sigma f_{ln}(p)}$  による補正  $\Delta f_{ln}(p)/f_{ln}(p) = -\delta_{ln}^{\text{TE}}/2a$  を考慮する必要がある。 $\mu_0$  は真空の誘電率、 $\sigma$  は共振器材質の電気伝導率である。単原子分子気体に対しては、比誘電率  $\mu_r = 1$  が成り立つため、 $n_r^2 = \epsilon_r \mu_r = \epsilon_r$  が成り立ち、共振周波数の測定から試料気体の比誘電率  $\epsilon_r$  が

$$\epsilon_r = \left[ \frac{f_{ln}(0) + \Delta f_{ln}(0)}{f_{ln}(p) + \Delta f_{ln}(p)} \right]^2 \quad (7)$$

より求まる。電気感受率  $\chi_e$  は  $\chi_e = \epsilon_r - 1$  であり、パラメータ  $\mu = \chi_e / (\chi_e + 3)$  を導入することで式 (4) に帰着する。

実際の測定においては、真球からわずかに変形させた擬球形の共振器を用い、マイクロ波共振モードの縮退を解く手法が不確かさ低減に対して有力である<sup>41)</sup>。RIGT は米国 NIST において研究が進められており、水の三重点温度  $T_{\text{tpw}}$  における絶対測定からボルツマン定数が 9.1 ppm の不確かさで決定されている<sup>42)</sup>。

RIGT はまた DCGT と同様、圧力標準としての重要性が認められている。課題は DCGT と同様、試料気体の圧力による測定装置の変形による不確かさの低減である。

#### 4.6 定積気体温度計

定積気体温度計 (CVGT: Constant Volume Gas Thermometer) は気体の状態方程式を利用した熱力学温度計である。理想気体については状態方程式から容易に熱力学温度  $T$  が求まるが、実在気体においては分子間相互作用に起因するピリアル展開を考えなくてはならな

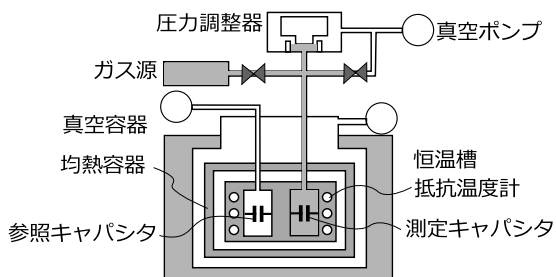


図 6 誘電率気体温度計の装置概要

い、体積  $V$  の密閉容器内における  $n$  モルの気体について、モル密度を  $\rho_n \equiv n/V$  とし、その時の圧力  $p$  とすると、ビリアル展開は

$$p = \rho_n RT(1 + B\rho_n + C\rho_n^2 + D\rho_n^3 + \dots) \quad (8)$$

である。熱力学温度  $T$  は、測定により得られた圧力  $p$  および密度  $\rho_n$  の関係を希薄極限  $\rho_n \rightarrow 0$  へ外挿することで求まる。

CVGT は ITS-90 策定時、広い温度域において温度目盛策定の根拠となった  $T-T_{88}$  データを与えた。

CVGT による熱力学温度の測定不確かさは 10 ppm 程度であり<sup>43)-45)</sup>、現在用いられる熱力学温度計による不確かさより 1 桁大きい。絶対測定によるボルツマン定数の測定においては、不確かさはさらに大きくなる<sup>46)</sup>。CVGT は現在常温域においてはほとんど用いられない。NMIJ においては、低温標準研究室が低温域での熱力学温度の測定に CVGT を用いている<sup>47)</sup>。CVGT を用いた熱力学温度測定では、試料気体の吸着、容器バルブ部分の体積、圧力によるバルブ部分の膨張などの評価が課題となる。

#### 4.7 光電子分光温度計

光電子分光温度計はフェルミ分布温度計とも呼ばれ、金属結晶中の電子エネルギー単位占有数が熱力学温度の関数であるフェルミ分布に従うことを利用した温度計である。金属結晶中の電子状態を光電子分光法により観測し熱力学温度を測定する。光電子分光は一定のエネルギーを持った深紫外光を照射し、放出される光電子の運動エネルギースペクトルを測定することにより電子状態を観測する手法であり、もともと表面分析・物性物理学の分野で広く用いられてきた。

金属中では、電子準位はバンド構造を作っている。電子は同じ量子状態に 2 つ以上存在することができないため、 $T=0$  においては電子は低い方のエネルギー準位から順に満たされていく。この時、電子で満たされた準位の上限はフェルミ準位（フェルミエネルギー  $E_F$ ）と呼ばれる。有限の温度においては、エネルギー  $\epsilon$  の準位の電子による占有数はフェルミ分布  $f(\epsilon, T)$  に従う：

$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{\exp\{(\epsilon - E_F)/k_B T\} + 1} \quad (9)$$

ただし、 $\epsilon$  は準位のエネルギーである。温度が低いうちは電子は強く縮退しており、分布関数の形状も階段関数に近い。温度が高くなると、熱励起される電子の割合が増加し、分布は広がり、なだらかになっていく。あるエネルギーにおける電子密度は、バンド構造により決定する状態密度との積になるため、試料としては測定領域に

おいて状態密度が定数とみなせる貴金属の清浄表面などを用いるのが理想的である<sup>48)</sup>。図 7 は光電子分光温度計の模式図である。

金属試料に紫外線を照射し、放出された光電子をマイクロチャンネルプレート検出器によって検出する。試料の周りには同軸アパーチャーの設けられた半球状電極があり、試料から放出された電子は検出器にたどり着くまでに、最も外側に設置された電位  $V_R$  の半球状電極の障壁を超える必要がある。同軸方向から逸れた光電子や、 $V_R$  以下の運動エネルギーしか持たない電子は  $V_R$  により減速を受け、内側の半球状電極に補足される。 $V_R$  を変化させつつ測定を行うことにより、積分型の電子エネルギースペクトルを得ることができる。

フェルミ分布は温度が低いほどフェルミエネルギー  $E_F$  近傍で急峻に変化する。測定される光電子スペクトルは装置の持つエネルギー分解能と実際のスペクトルとの畳み込みになり、低温領域では精度よく温度測定を行うために光電子分光装置の分解能が要求される。一方で温度が上昇するとともに、フェルミ分布はなだらかな形になり、精度よく温度測定を行うために高 S/N 比の光電子分光測定が求められる<sup>48)</sup>。光電子分光による熱力学温度計測の測定例は少ないが、温度計測に光電子分光を用いるアイデアはこれまでも提案されてきた。Mann らによるパルスレーザ照射によるナノ秒領域での温度変化の観測や<sup>50)</sup>、Kröger らによる角度分解光電子分光による温度測定の試み<sup>51)</sup>があるが、いずれも 100 K における正確度は 10 K を下回るものではなかった。正確な温度測定への試みとして現在 NMIJ において研究されており、50 K から 305 K における試験的な測定が行われている<sup>49)</sup>。

#### 4.8 ドップラー幅温度計

気体分子は回転、振動の自由度および電子状態の内部自由度を持ち、それぞれの励起状態に応じた離散的なエネルギー準位を持つ。これらのエネルギー準位間の差は遷移振動数  $\nu$  と呼ばれ、分子に固有な離散的な遷移スペクトル構造を形成する。この遷移スペクトル構造は、レーザ光の吸光スペクトルとして観測可能である。分子が運動している場合は、分子が静止している場合と比べ、ドップラー効果により吸光スペクトルの位置が  $\Delta\nu$  変化する。この変化量は、たびたびドップラーシフトと呼ばれる。ドップラーシフトは分子速度を反映した量であるので、ドップラーシフトを観測することから分子の速度について情報が得られる。熱平衡状態にある気体において統計的にマクスウェル-ボルツマン分布の形を



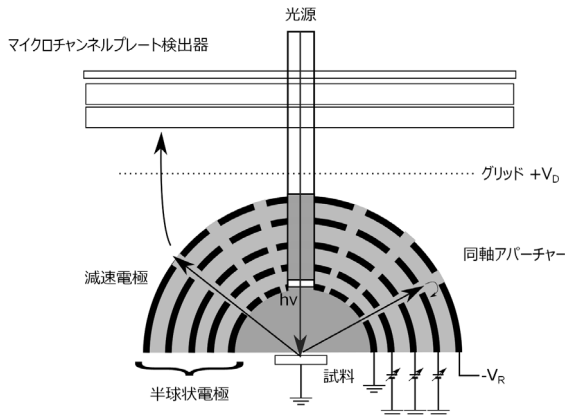


図7 光電子分光温度計の概略図

決定する熱力学温度計が、ドップラー幅温度計 (DBT: Doppler Broadening Thermometer) である。

たとえば平均分子質量  $m$  を持つ試料気体分子を考える。速さ  $v$  を持つ分子の割合は、マクスウェル-ボルツマン分布に従う。マクスウェル-ボルツマン分布の形は熱力学温度に依存している。 $\langle \cdot \rangle$  で試料気体分子についての統計平均を表すものとする、

$$T = \frac{mc_0^2}{2k_B} \frac{\langle \Delta v^2 \rangle}{v^2} \quad (10)$$

が成り立ち、 $\Delta v$  について統計を取ることにより熱力学温度  $T$  が求まる<sup>52)</sup>。作業気体としては気体状態のルビジウム原子<sup>52)</sup>、二酸化炭素分子<sup>53)</sup>、アセチレン<sup>54)</sup> やアンモニア<sup>55), 56)</sup> が用いられてきた。DBT は、フランス LPL (Laboratoire de Physique des Lasers)、LNE-CNAM (フランス国立工芸院、Conservatoire National des Arts et Métiers) において研究されており、ボルツマン定数の決定不確かさで 6.4 ppm が達成されている<sup>56)</sup>。課題としては、圧力効果による線幅変化に起因する系統的なずれおよびレーザによる試料気体の加熱が挙げられる。ルビジウムなどの原子気体を用いることで線幅のずれは低減できるが、地球磁場によるゼーマン効果に対する注意が必要となる。

マクロ量  $RT$  を経由し熱力学温度測定を行う気体温度計と異なり、DBT はミクロな量ボルツマン定数  $k_B T$  を直接測定することができるため、ボルツマン定数  $N_A$  に起因する不確かさの影響を受けないというメリットがある<sup>52)</sup>。

#### 4.9 絶対放射温度計

絶対放射温度計 (ART: Absolute Radiation Thermometer) はプランクの放射則に基づいた非接触式の熱力学

温度計である。プランクの放射則は、熱力学温度  $T$  を持つ黒体が放射する電磁波について、波長  $\lambda$  における分光放射輝度  $L_\lambda(T)$  をつぎのように与える：

$$L_\lambda(T) = \frac{2c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{ch}{k_B \lambda T}\right) - 1} \quad (11)$$

ここで  $h$  はプランク定数である。ART では分光的な手法を用い、 $\lambda$  近傍の波長域で放射輝度を測定することにより熱力学温度を測定する。輝度を得るにあたり、放射黒体のごく狭い領域を光学的に測定する必要があるため、アパーチャーを用い立体角を絞る。

分光放射温度計による熱力学温度の絶対測定では、放射輝度の絶対値を決めなくてはならない。そのためにはアパーチャーの開口径、装置の形状寸法、光学特性、アンプの増幅率、黒体炉の放射率、検出器の絶対分光応答度について絶対測定する必要がある。検出器の分光放射応答度の決定は、極低温放射計による放射強度の電力置換による測定値との比較によってなされる。NMIJ 放射温度標準研究室は、スーパーコンティニューム光を利用した ART の不確かさ低減を目指している<sup>57)</sup>。スーパーコンティニューム光は非線形光学効果を用いた強力な連続スペクトル光の発生装置である。この光源を用いることで小さい不確かさで絶対分光応答度が決定されると期待される。

現状では NIST において不確かさの小さい測定が行われており、金の凝固点 (1064 °C)、Co-C 共晶点 (1324 °C)、Pd-C 共晶点 (1492 °C)、Pt-C 共晶点 (1739 °C) および Ru-C 共晶点 (1954 °C) における熱力学温度測定の不確かさが ITS-90 による温度と同等の水準となっており<sup>58), 59)</sup>、米国国内に向け ART による熱力学温度を直接供給している。

#### 4.10 全放射温度計

全放射温度計 (TRT: Total Radiation Thermometer) は黒体放射に基づいた熱力学温度計である。黒体放射の分光放射強度に基づいた ART とは異なり、全放射発散度の測定により熱力学温度を測定する。全放射発散度は、あらゆる波長にわたる黒体放射の積分であり、その測定は液体ヘリウム温度における熱量測定による。黒体による全放射エネルギーはステファン-ボルツマンの法則に従い、熱力学温度  $T$  の 4 乗に比例する。

全放射発散度  $M(T)$  はプランクの放射則 (式 (11)) を積分することにより、

$$M(T) = \int_0^\infty d\lambda L_\lambda(T) = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} T^4 \equiv \sigma T^4 \quad (12)$$

と求まる。比例係数  $\sigma = 2\pi^5 k_B^4 / 15h^3 c^2$  はステファン-ボルツマン定数と呼ばれる。ARTの場合と同様に、相対測定においては、アパーチャー径などの装置の系統的なずれが参照点と未知温度での測定で互いに打ち消し合う。この場合、立体角あたりの放射発散度  $M'(T)$  の測定により

$$\frac{T}{T_{tpw}} = \left( \frac{M(T)}{M(T_{tpw})} \right)^{1/4} = \left( \frac{M'(T)}{M'(T_{tpw})} \right)^{1/4} \quad (13)$$

が作業方程式となる。一方、絶対測定においては、アパーチャー径や形状寸法についての不確かさが直接結果に影響するため、不確かさの小さい測定が難しくなる。

TRTは英国 National Physical Laboratory (NPL) において研究されていた<sup>60),61)</sup>。当時は 100 °C において 6.7 ppm の不確かさで測定が行われていたが<sup>62)</sup>、測定時間が長く装置も大掛かりであるなどの困難のため、現在

研究継続はされていない。

#### 4.11 熱力学温度計の比較

本章の最後に、ここまで紹介してきた熱力学温度計を表1にまとめる。

### 5. NMIJ における熱力学温度測定

前章で、様々な種類の熱力学温度計についてまとめた。本章では測定温度域と不確かさに着目し、熱力学温度測定の現状について比較・整理したうえで、NMIJが目指す熱力学温度測定について述べる。図8はこれまでに行われた主要な熱力学温度測定を、横軸に測定の相対不確かさ (ppm)、縦軸に測定温度域としてまとめたものである。水の三重点温度 (273.16 K) 付近においては

表1 4章で紹介してきた熱力学温度計の一覧

種類	音響気体温度計 AGT	ジョンソンノイズ 温度計 JNT	ショットノイズ 温度計 SNT	誘電率温度計 DCGT	屈折率温度計 RIGT
測定原理	音響共鳴から音速を求め、音速のT依存性からTを決定。	電子の熱雑音のスペクトル強度を測定し、Tを決定。	電圧を印加されたトンネル接合を透過するショットノイズの統計性からTを決定。	クロスキャパシタの電気容量測定から気体密度を算出し、状態方程式からTを決定。	金属キャビティ中のマイクロ波共鳴周波数から気体の屈折率を求め、状態方程式からTを決定。
温度域	90 K - 552 K	6 mK - 1445 K	$T_{tpw}$	2.5 K - 36K, $T_{tpw}$	$T_{tpw}$
測定不確かさ	0.71 ppm	12 ppm	2000 ppm	7.9 ppm	9.1 ppm
研究機関	NIST (米国), LNE (フランス), INRIM (イタリア), NPL (英国), NIM (中国)	NIST (米国), NIM (中国), MSL (ニュージーランド), INRIM (イタリア)	KRISS (韓国)	PTB (ドイツ)	NIST (米国)
特長	不確かさが最も小さい	量子標準に基づく絶対測定	広帯域測定が可能	不確かさ小, 一次圧力標準	一次圧力標準
課題	共鳴器作製, 体積測定	測定時間の短縮	試料, 測定法の改善	共鳴器の圧縮率の不確かさ	共鳴器の圧縮率の不確かさ
種類	光電子分光 温度計	定積気体温度計 CVGT	ドップラー幅 温度計 DBT	絶対放射温度計 ART	全放射温度計 TRT
測定原理	光電子分光による電子励起状態を観測し、フェルミ分布にフィッティングしてTを決定。	定積容器に封入された気体の状態方程式を利用してTを決定。	レーザー吸収スペクトルより平衡状態気体のボルツマン分布幅を測定し、Tを決定。	分光放射輝度を測定し、プランクの法則からTを決定	黒体からの放射の強度を測定し、ステファン・ボルツマン則よりTを決定
温度域	50-305 K	< 660 °C	$T_{tpw}$	962 °C <	143 K - 373 K
測定不確かさ	未報告	10 ppm	6.4 ppm	45 ppm	6.7 ppm
研究機関	NMIJ	NMIJ, LNE (フランス), NIST (米国), INRIM (イタリア)	NMIJ, LPL (フランス), LNE-CNAM (フランス)	NMIJ, NIST (米国), PTB (ドイツ), VNIIOFI (ロシア), LNE-INM (フランス)	NPL (英国)
特長	温度変化を高速測定できる	低温域における一次温度測定	マイクロ量 $k_B T$ の直接測定	非接触, 高温域	気体定数によらない初めての $k_B$ 測定
課題	高分解能光電子分光	試料気体の吸着, 体積測定, 補正評価	圧力効果補正, レーザによる気体加熱	絶対分光応答度, 開口径などの形状寸法	測定時間の長さ

研究機関 略称一覧

NIST = National Institute of Standards and Technology (USA)  
 LNE = Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (France)  
 INRIM = Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (Italy)  
 NPL = National Physical Laboratory (UK)  
 NIM = National Institute of Metrology (China)  
 MSL = Measurement Standards Laboratory (New Zealand)  
 KRISS = Korea Research Institute of Standards and Science (Republic of Korea)  
 PTB = Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Germany)  
 VNIIOFI = All-Russian Scientific Institute for Optical and Physical Measurements (Russian Federation)  
 CNAM = Conservatoire national des arts et métiers (France)  
 INM = L'Institut National de Métrologie (France)

～1 ppm レベルでの非常に不確かさの小さい熱力学温度測定が行われている。これは SI 改定へ向け、各国の計量機関がボルツマン定数の絶対測定に注力した結果である。しかし、点線で囲まれた高温域においては不確かさの小さい測定が行われていない。

現在、国際度量衡委員会 CIPM の測温諮問委員会 CCT の作業部会 WG4 は、各種の気体温度計、雑音温度計および放射温度計から得られた測温データをもとに  $T-T_{90}$  の推定値を *MePK* に含まれる形で報告している。それによると、690 K における  $T-T_{90}$  は 13.8 mK と推定されている<sup>5)</sup>。これは相対不確かさにして 20 ppm に相当するが、この温度域における JNT を用いた  $T-T_{90}$  の測定不確かさは 28 ppm であり<sup>24)</sup>、十分な不確かさの測定が行われていない。より確かな熱力学温度測定を目指した、熱力学温度計の開発に対する需要は大きいといえる。こうした状況を鑑みて、NMIJ は熱力学温度計の開発に取り組み、将来的により良い温度目盛の実現に貢献することを目指す。

高温域における熱力学温度測定の実現に対しては、具体的に以下の三つのアプローチが考えられる：

- AGT の温度域の上への拡張
- JNT の不確かさの低減

- ART の温度域の下への拡張。

これらの方策のうち、JNT および ART による熱力学温度計の開発は NMIJ において行われているが、AGT の開発は行われてこなかった。前述のように AGT はすべての熱力学温度計の中で最も不確かさの小さい熱力学温度測定が可能であり、開発に着手する意義は大きい。また米国 NIST、イタリアの INRiM においては AGT を含む複数の熱力学温度計による測定結果の比較を通じた熱力学温度測定の相互的な検証を目指している。NMIJ でも、ART、JNT および AGT による相互検証を行い系統的要因等を除いていくことが質の高い熱力学温度測定につながる。相互検証に当たっては、比較的实现が容易な相対測定から最終的には絶対測定へと段階的に進めていく。

NMIJ における AGT の開発は、高温標準研究室が主体となり進めていく予定であるが、AGT に関する技術的基盤を持つ流体標準研究室と協働体制を築いていくことが望ましい。流体の熱物性評価において、AGT と同様の共鳴器を用いた音響共鳴測定が行われる<sup>66)</sup>。流体標準研究室では、フロン代替冷媒物質として期待される HFO-1234yf の熱容量測定を報告している<sup>67)</sup>。

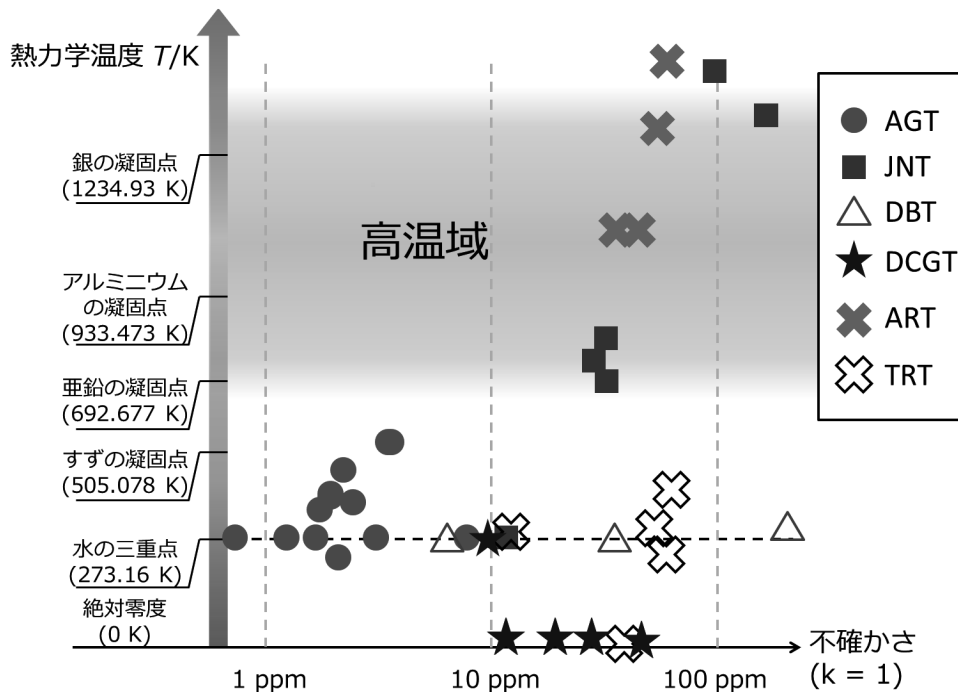


図 8 熱力学温度計の測定温度域と不確かさの関係。AGT については7)-10)、63)-65)、JNT については21)、24)、27)、28)、DBT については52)、55)、56)、ART については59)、DCGT については32)、37)、TRT については60)、62) からそれぞれ値を得た。

## 6. 音響気体温度計

音響気体温度計 AGT について説明する。6.1 節で、音速測定による熱力学温度測定の原理について述べる。

単原子理想気体中では音速と熱力学温度は密度によらない単純な関係式で表すことができるが、実在気体においては分子間相互作用のために、音速はビリアル展開される。これを受けて、実験結果の処理においては、圧力値と音速の関係から外挿的に希薄極限における音速を求める。6.2 節では共鳴器について説明する。AGT では共鳴器中での音響共鳴周波数から音速を求めるため、その過程で共鳴器の形状寸法が判明していることおよび、共鳴器がモデル化され音響共鳴周波数から音速が求められることが必要となる。このような条件から、AGT の先行研究においては（擬）球形または円筒形の共鳴器が用いられてきた。この節では先行研究を通じ、それぞれの共鳴器を用いた熱力学温度測定について論じる。6.3 節は実験から得た音速に対する補正について述べる。特に熱境界層、試料気体中における散逸による補正と、共鳴器の形状や音響共鳴測定用のマイク・トランスデューサおよびマイクロ波共振測定用のアンテナによる補正について述べる。

### 6.1 動作原理

分子間相互作用のない理想気体の場合を出発点に、実在気体における音速  $w$  と熱力学温度の関係について議論していく。また試料気体の粘性については 6.3 節で摂動として扱うとし、本節では試料気体が完全流体であるとして議論をしていく。試料気体を伝播する音波の振幅が十分小さく、また音波による圧力変化が十分早く試料気体が断熱的に状態変化しているとみなせるとき、音波による圧力変化  $p_a$  は波動方程式

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{w^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) p_a(r, t) = 0 \quad (14)$$

に従う。 $m$  は試料気体の分子質量である。 $\gamma_0$  は理想気体の比熱比であり、理想気体の定積モル比熱  $c_{p0}$  および定圧モル比熱  $c_{v0}$  を用いて  $\gamma_0 \equiv c_{p0}/c_{v0}$  と定義される。特に単原子理想気体の場合、 $\gamma_0 = 5/3$  である。熱力学温度  $T$  の理想気体中において、音速  $w$  は、 $m$  を試料気体の平均分子質量として、

$$w^2(T) = \frac{\gamma_0 k_B T}{m} \quad (15)$$

を満たす。式 (15) より熱力学温度  $T$  を計算する手順は、相対測定の場合と絶対測定の場合で異なる。相対測定の場合、温度値  $T_0$  が付与された参照点における音速の 2

乗、 $w^2(T_0) = \gamma_0 k_B T_0/m$  と未知温度  $T$  における音速の 2 乗  $w^2(T) = \gamma_0 k_B T/m$  の比をとると、

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{w(T)}{w(T_0)}\right)^2 \quad (16)$$

となり、音速の比から未知温度  $T$  を求めることができる。一方絶対測定においては、ボルツマン定数  $k_B$  の値、および試料気体の平均分子質量  $m$  の測定値を用い

$$T = \frac{m}{\gamma_0 k_B} w^2(T) \quad (17)$$

から熱力学温度を求めることになる。

ここまでは分子間相互作用のない理想気体を用いてきたが、実際に測定に用いる試料気体は互いに相互作用するため、(15) に対して補正が加わる。そこで音速に対する音響ビリアル展開を考える。音響ビリアル展開では実在気体中の音速  $w$  を

$$w^2 = \frac{\gamma_0 k_B T}{m} (1 + \beta_a \rho_n + \gamma_a \rho_n^2 + \delta_a \rho_n^3 + \dots) \quad (18)$$

と、気体分子の数密度  $\rho_n$  のべきで展開する。 $\beta_a$ ,  $\gamma_a$ ,  $\delta_a$  はそれぞれ第 2, 第 3, 第 4 音響ビリアル係数である。音響ビリアル係数は、圧力  $p$  のビリアル展開

$$p = \rho_n RT (1 + B \rho_n + C \rho_n^2 + D \rho_n^3 + \dots) \quad (19)$$

における係数  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , ... から導くことができる。ビリアル係数  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , ... は分子間力ポテンシャルから計算することができる<sup>68)</sup>。また近年では、ヘリウムについてのビリアル係数および粘性や熱伝導率などの第一原理計算が、精度よく行われるようになってきている<sup>69), 70)</sup>。

音速測定は試料気体ができるだけ希薄で、理想気体に近い条件で測定を行うのが望ましいが、試料気体が希薄になるにつれ音響信号が微弱になるという実際的な困難のため、圧力  $p$  を変化させながら音速  $w_p(T)$  を測定し、 $p \rightarrow 0$  と外挿した値から希薄極限を求める。相対測定においては

$$\frac{T}{T_0} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{w_p(T)^2}{w_p(T_0)^2}, \quad (20)$$

絶対測定においては

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{m w_p(T)^2}{\gamma_0 k_B} \quad (21)$$

より熱力学温度を求める。また水の三重点をケルビンの定義とする現在は、水の三重点温度  $T_{tpw}$  における絶対測定により、ボルツマン定数を

$$k_B = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{m w_p(T_{tpw})^2}{\gamma_0 T_{tpw}} \quad (22)$$

と決定することができる。

## 6.2 共鳴器

AGTでは、音速を精度よく測定するために共鳴器中における音響共鳴周波数の測定を行う。共鳴器は、モデル化が容易なように単純な形状でなくてはならない。現在主流となっているのは（擬）球形共鳴器および円筒形共鳴器である。本節ではまず、これら2つのタイプの共鳴器について概観・相互比較し、つぎに熱力学温度測定において不確かさの面で優位にある（擬）球形共鳴器の体積測定について説明していく。

### 6.2.1 共鳴器の形状

はじめに（擬）球形共鳴器および円筒形共鳴器のそれぞれについて、特徴および体積決定について述べる。

球形共鳴器は真球形の、擬球形共鳴器は真球から意図的にわずかに変形させた共鳴器である。共鳴器を設計、構築するにあたっては、球ないし擬球を2つの半球に分割し、加工後それらを組み合わせる方法がとられる。内面の表面粗さは測定結果の不確かさに影響するため、粗加工後、研磨またはダイヤモンドターン加工などの鏡面仕上げを行う。共鳴器形状を真球形ではなく、擬球形とする必要があるのは、6.2.2節で説明するように、縮退したマイクロ波共振モードを分離するためである。擬球形共鳴器における音響共鳴周波数は、変形の1次の範囲で同体積の球形共鳴器と等しい。したがって擬球形共鳴器では共鳴器の体積 $V$ から定められる有効半径 $a = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$ が共鳴器を特徴づける寸法を表す。有効半径はまた、擬球形共鳴器の軸長 $a_x, a_y, a_z$ を用いて $a = \sqrt[3]{a_x a_y a_z}$ とも表せる。擬球形共鳴器を用いた測定では、後に述べる円筒形共鳴器を用いた測定に比べて、鋭い音響共鳴ピークが観測でき、不確かさの小さい共鳴周波数測定が可能である。これは、擬球形共鳴器における球対称な音響共鳴モードでは、試料気体が共鳴器内面に対して接線方向の速度を持たず、粘性境界層による散逸を受けないためである。擬球形共鳴器は現在、LNE, NPL, INRiMの

AGTに採用されている。

円筒形共鳴器は長手方向の長さ $L$ と底面半径 $r$ の2つの形状パラメータを持つ。Quinnらは周波数を固定し共鳴器の長手方向長さを可変としたAGTを用い気体定数 $R$ を20 ppmで決定したが<sup>71)</sup>、近年では中国NIMが円筒形共鳴器の長手方向の長さを固定し、音波の周波数を変化させる音響共鳴測定により、3.7 ppmの不確かさでボルツマン定数を決定した<sup>12)</sup>。円筒形共鳴器の利点は体積測定が容易であることである。NIMはレーザ干渉を利用した共鳴器の形状寸法測定を行い、0.46 ppmで共鳴器の体積を測定した<sup>11)</sup>。擬球形共鳴器の体積測定の不確かさは0.189 ppmである<sup>8)</sup>。

擬球形共鳴器および円筒形共鳴器の特徴を図9にまとめた。

### 6.2.2 共鳴器の体積測定

（擬）球形共鳴器を用いたAGTは精度の高い熱力学温度測定が可能であるが、そのためには共鳴器の形状寸法を精度良く測定する必要がある。たとえば $k_B T$ で1 ppmの不確かさに対応する形状寸法の不確かさは0.5 ppmであり、たとえば共鳴器の有効半径 $a$ が62 mmであるとすると、これは31 nmというチャレンジングな数値に相当する。（擬）球形共鳴器については、これまで複数の体積測定方法が試みられてきた。この節では、（擬）球形共鳴器の体積測定方法として、密度法、マイクロ波共振測定による方法および三次元測定機による方法の3つを紹介する。これらの方法のうち、マイクロ波共振測定による方法であり、最も精度の良い形状寸法測定では0.189 ppmの不確かさで測定が行われている<sup>8)</sup>。

■密度法（ピクノメトリー）による体積測定 密度法は、密度のわかっている流体で、共鳴器を満たすのに必要となった質量を秤量し、体積に換算する方法である。米国NISTのMoldoverらは水銀を用い、球形共鳴器の

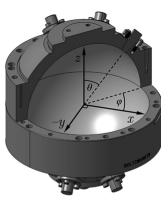
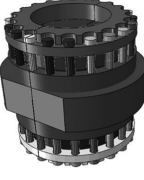
共鳴器	 擬球形共鳴器 LNE, NPL, INRiM	 円筒形共鳴器 NIM
長所	共鳴ピークが鋭い	形状測定が容易
課題	形状寸法測定	壁と試料気体の摩擦による不確かさが大きい
熱力学温度測定不確かさ	1.24 ppm	7.9 ppm

図9 擬球形共鳴器と円筒形共鳴器との比較。擬球形共鳴器は<sup>72)</sup>、円筒形共鳴器は<sup>11)</sup>より図を引用した。

体積を 1.21 ppm の不確かさで測定した<sup>7)</sup>。その際、温度変化および圧力による水銀の密度変化、共鳴器体積の変化、水銀の重さによる共鳴器の変形などの補正項評価が行われた。密度法による体積決定において最も大きい不確かさ要因は水銀の熱膨張による体積変化によるものであり、Moldover らが報告した体積測定の不確かさのうち 1 ppm がこの不確かさによるものであった。

■マイクロ波共振を用いた擬球形共鳴器の体積測定

AGT に用いられる音響共鳴器は金属製であり、特定の周波数においてマイクロ波の共鳴が起きる。マイクロ波は光速度（定義値）で伝播するため、マイクロ波の共鳴周波数測定から共鳴器の有効半径が求まる。マイクロ波測定は組み上げた状態の擬球形共鳴器に、送信用および受信用のマイクロ波アンテナをとりつけて行う。ベクトル・ネットワーク・アナライザを用い、入力信号の振幅と、受信信号の振幅の比で定義される S パラメータ測定を行い、ピーク位置から共鳴周波数を決定する。マイクロ波共振による共鳴器の体積測定ははじめ、熱膨張による共鳴器体積の相対変化測定に用いられていたが<sup>73)</sup>、近年では共鳴器体積の絶対値測定にも用いられる<sup>10), 74)</sup>。マイクロ波共振による共鳴器の体積測定を行うことの利点は、擬球形共鳴器を組み上げた状態で、*in situ* 測定できることである。近年の NPL の de Podesta らによる測定では、マイクロ波共振を用い相対不確かさ 0.189 ppm の体積決定がされている<sup>8)</sup>。

実はマイクロ波共振測定には真球の共鳴器よりも対称性を意図的に崩した擬球形共鳴器の方が適している。真球形共鳴器では測定に用いるトリプレットピークが縮退し、ピーク形がぼやけてしまい、マイクロ波測定の不確かさ低減が難しい。ここでは擬球形共鳴器について説明する前に、まず真球を境界条件としてマイクロ波共振について議論し、擬球形共鳴器の持つ真球形からのずれを、摂動として扱っていく。

電気伝導率が無限大であるような理想的な金属の球形共鳴器においては、共鳴モードは球ベッセル関数  $j_l$  と球面調和関数  $Y_{lm}$  の積を用いて

$$\Phi_{lm} = j_l(k_{ln}^{\text{TE(TM)}} r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (23)$$

と表される<sup>41)</sup>。ここで  $j_l$  は  $l$  次の球ベッセル関数であり、 $k_{ln}^{\text{TE(TM)}}$  は境界条件から決まるモードごとの波数である。真球形の共鳴器中のマイクロ波共振周波数は指数  $m$  について縮退している。そのため以下の議論では、真球形共鳴器を考えている限り、指数  $m$  を省略する。マイクロ波共振モードは、偏波の方向に応じて TE モードおよび TM モードが存在するが、それぞれ境界条件

$$\begin{cases} j_l(k_{ln}^{\text{TE}} a) = 0 & \text{(TE モード)} \\ \left. \frac{d}{dz}(z j_l(z)) \right|_{z=k_{ln}^{\text{TM}} a} = 0 & \text{(TM モード)} \end{cases} \quad (24)$$

を満たす。TE モードに対しては、 $l$  次の球ベッセル関数の  $n$  番目の正の根を  $\zeta_{ln}$  とし、 $\zeta_{ln} = k_{ln}^{\text{TE}} a$  である。 $k_{ln}^{\text{TE}}$  は  $\{l, n\}$  で指定される共振モードの定在波の波数であり、光速  $c$  および測定された共振周波数  $f_{ln}^{\text{TE}}$  と  $k_{ln}^{\text{TE}} = 2\pi f_{ln}^{\text{TE}}/c$  の関係にある。結局、共鳴器の半径  $a$  は

$$a = \frac{c \zeta_{ln}}{2\pi f_{ln}^{\text{TE}}} \quad (25)$$

と求まる。同様に、TM モードについては、 $d(z j_l(z))/dz$  の  $n$  番目の正の根を  $\zeta_{nl}$  とすると、測定された TM モードの共振周波数  $f_{nl}^{\text{TM}}$  から

$$a = \frac{c \zeta_{nl}}{2\pi f_{nl}^{\text{TM}}} \quad (26)$$

と有効半径  $a$  が求まる。以上が真球形共鳴器におけるマイクロ波共振を用いた寸法形状測定の概要である。

真球形共鳴器では、 $l=1$  に属する  $m = \pm 1, 0$  の 3 つの共振モードの共鳴周波数が縮退している。しかしながら、共鳴器の加工精度や音響マイクロホンやアンテナなどの影響で、実際にはトリプレットピークは多少のずれを持ち重なって観測され、共振周波数測定の不確かさが増大する。そこで近年では、マイクロ波共振周波数測定を精度よく行うために、球形共鳴器ではなく擬球形共鳴器が用いられる。

擬球形共鳴器は、 $xyz$  軸方向の長さがそれぞれ  $a(1+\epsilon_1)$ ,  $a$ ,  $a(1+\epsilon_2)$  であるような楕円体である。 $\epsilon_1$  および  $\epsilon_2$  は、真球形からのずれを表す。これらを摂動として計算すると、マイクロ波共振のトリプレットピークは、それぞれ  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  の 1 次に依存して変化し、縮退が解ける。分離した 3 本の共鳴ピークの共鳴周波数の平均値  $\langle f_{nl}^{\text{TE(TM)}} \rangle$  は、 $\epsilon_1$  および  $\epsilon_2$  の 2 次の係数まで解析的に求められており<sup>76), 77)</sup>、測定によって求まる  $\langle f_{nl}^{\text{TE(TM)}} \rangle$  に対し、補正を行うことで有効半径  $a$  が求められる。

ここまでは共鳴器が電気伝導率無限大の理想的な場合を考えてきたが、実際には有限の電気伝導率  $\sigma$  を考える必要がある。外場の振動に対し、金属中の電子は有限の緩和時間  $\tau$  をもって運動するため、ある程度はマイクロ波は共鳴器中に侵入する。このため、マイクロ波の侵入長による境界条件の補正を考える必要がある<sup>9)</sup>。TE<sub>ln</sub>(TM<sub>ln</sub>) モードに対する侵入長は  $\delta_m^{\text{TE(TM)}} = (\pi \mu_0 \sigma f_{ln}^{\text{TE(TM)}})^{-1/2}$  と計算され、共鳴周波数のシフト  $\Delta f_{ln}^{\text{TE(TM)}}$  は、

$$\Delta f_{ln}^{\text{TE/TM}} = \begin{cases} -\frac{\delta_{ln}^{\text{TE}}}{2a} & (\text{TEモード}) \\ -\frac{\delta_{ln}^{\text{TM}}}{2a} \frac{\zeta_{ln}^2}{\zeta_{ln}^2 - l(l+1)} & (\text{TMモード}) \end{cases} \quad (27)$$

である。文献に報告された電気伝導率の値を用いて求めた補正  $\Delta f_{ln}^{\text{TE/TM}}$  モードの値と、測定された共鳴ピーク幅  $g_{ln}^{\text{TE/TM}}$  から侵入長を推定する方法があり、それぞれの方法から得られた値の差異を侵入長による補正の不確かさとして計算する方法が一般的である<sup>74)</sup>。マイクロ波共振測定ではアンテナに起因する補正についても考慮する。アンテナとして同軸線の中心導体を共鳴器中の電磁場と結合させる。中心導体を直線状に伸ばすか、直径 2, 3 mm 程度のループ状のアンテナにする方法が主に用いられてきた。直線アンテナは TE モードとは電氣的に結合せず、TM モードしか観測できないが、モデル化による有限要素法による補正項の解析評価が可能であり音響測定に対する影響も小さい<sup>72)</sup>。一方、ループアンテナは TE モードも観測できるという特長があるが、ループアンテナは形状の複雑さのためモデル化が難しく、解析による補正項評価が行われていない。TE モードは TM モードに比べ、共鳴器の内面の酸化による誘電体被膜の影響等を受けづらい。TE モードと TM モードにおける測定を相互比較し、測定結果の補正が試みられている<sup>10)</sup>。

■三次元測定機を用いた体積測定 三次元測定機により擬球形共鳴器の形状寸法測定する試みもされてきた<sup>8), 74), 75)</sup>。三次元測定機は共鳴器内面の複数点にプローブを接触させ、それぞれの点の座標測定による共鳴器の形状寸法を決定する。

三次元測定機による形状寸法の測定は、NPL の Underwood らによりマイクロ波共振による体積測定との比較が試みられ、共鳴器の半球部分について 114 nm の不確かさで測定が行われた<sup>74)</sup>。しかしながら、三次元測定機を用いた測定はそれぞれの半球についての測定しかできず、共鳴器を組み上げた状態では行うことができない。Underwood らは、これが共鳴器の形状寸法の不確かさに大きく寄与するため、三次元測定機による共鳴器形状寸法の精密測定は不可能であると結論付けている。NPL における実験ではフランジ部の平面度が  $\pm 1 \mu\text{m}$  程度であるとされ、半球同士を組み立てた際に最大 2.3 ppm に相当する大きな不確かさが生じてしまう。また、共鳴器の有効半径  $a$  のボルトによる締め付けトルクへの依存性も観測されている。

### 6.3 音響共鳴測定

この節では擬球形共鳴器を用いた音響共鳴測定について述べる。音響共鳴測定では試料気体の希薄極限におけ

る音速  $\lim_{p \rightarrow 0} w_p(T)$  を外挿的に求める。理想剛体球の共鳴器中における音響固有モードは解析的に求められる。熱力学温度  $T$ 、圧力  $p$  の球形共鳴器中において、指数  $\{l, n, m\}$  を持つ音響共鳴モードの共鳴周波数を  $f_{lmn}^A$  とする。 $m$  は  $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$  を取るが、これらのモードは球形共鳴器においては  $2l+1$  重に縮退し、 $l, n$  で指定される周波数  $f_{ln}^A$  を持つ。擬球形共鳴器での熱力学温度測定では球対称のモードしか利用しないため、 $l=0, m=0$  の場合のみを考える。音速は  $w_p(T) = 2\pi f_{ln}^A / k_{ln}^A$  より計算される。 $k_{ln}^A$  は  $f_{ln}^A$  に対応する波数である。 $l$  次のベッセル関数  $j_l$  について、境界条件を与える方程式  $dj_l(z)/dz = 0$  の  $n$  番目の正の根を  $z_{ln}$  とすると、 $k_{ln}^A = z_{ln}/a$  が成り立つので、音速  $w_p(T)$  は

$$w_p(T) = \frac{2\pi f_{ln}^A a}{z_{ln}} \quad (28)$$

と求められる。これは試料気体中の音波の伝播が、完全に断熱的に伝播するとした場合であるが、実際には試料気体は共鳴器の内壁と熱のやり取りをする。このような共鳴器の壁近傍は熱境界層と呼ばれ、音響共鳴周波数に対して大きな補正を与える。また共鳴器は完全な剛体ではないため、共鳴器材質の音圧による弾性変形を考慮の必要がある。試料気体についても、粘性による音波の減衰があり、共鳴ピーク幅に寄与する。したがってこれらの要因については個別に評価を行う。

以下では 6.3.1 節で最も大きい補正項を与える熱境界層について説明し、6.3.2 節および 6.3.3 節ではそれぞれ共鳴器の変形による補正要因および試料気体中の散逸について述べる。AGT による熱力学温度測定には音響共鳴周波数を用いるため、音響共鳴周波数のシフト  $\Delta f^A$  について補正が必要である。一方、補正の中には音響共鳴ピークの半値幅  $g^A$  に寄与するものもある。半値幅は音速の決定には直接必要とならないが、行われた音響共鳴測定の妥当性を検討する上で考察することは有効である。

#### 6.3.1 熱境界層

熱境界層は AGT による熱力学温度測定において最も重要な補正要因である。熱境界層は試料気体と共鳴器が、境界面を通してエネルギー交換する事に起因する。熱境界層は、音響共鳴周波数のシフト  $\Delta f^A$  と、ピークの半値幅  $g^A$  の両方に補正を与える。流体の運動熱境界層は 4 つの境界条件から要請される<sup>78)</sup>：

- 共鳴器の内壁と気体の境界で、壁の運動速度と試料気体の流体速度が連続である
- 試料気体と共鳴器内壁の温度が面境界で連続である

- 境界面で熱流が連続である
- 試料気体の運動速度の、境界の接線方向の成分がゼロになる。

圧力  $p$ 、温度  $T$  における熱境界層は共鳴器の内面壁から熱的侵入長  $\delta^{A,th}(p,T) = (D_{th}/\pi f)^{1/2}$  を持ち、試料気体に侵入し、速やかに減衰する。  $D_{th}$  は熱拡散係数である。また熱境界層補正には熱的適応長  $l^{A,th}(p,T)$  についても考える必要がある。熱的適応長は、試料気体分子が共鳴器表面との衝突により力学的エネルギーを受け取る際の効率を表す熱的適応係数  $h$  をパラメータに持つ、長さの次元をもった量である。適当なモデルのもと、  $l^{A,th}(p,T)$  は、熱伝導率  $\kappa$  を用いて

$$l^{A,th}(p,T) = \frac{\kappa(p,T)}{p} \left( \frac{\pi m T}{2k_B} \right)^{1/2} \frac{2-h}{h} \quad (29)$$

を満たす<sup>10)</sup>。熱的適応係数  $h$  は、実験的には測定データのフィッティングから決定される<sup>9), 64), 79)</sup>。熱境界層による音響共鳴ピークへの影響は、気体と共鳴器間の境界における、音響アドミッタンスとして計算され<sup>78)</sup>、熱境界層による共鳴周波数のずれ  $\Delta f^{A,th}$  および共鳴ピークの半値幅  $g^{A,th}$  は、

$$\begin{cases} \frac{\Delta f^{A,th}(p,T)}{f^A} = -\frac{\gamma-1}{2a} \delta^{A,th}(p,T) \left( 1 - 2 \frac{l^{A,th}(p,T)}{\delta^{A,th}(p,T)} \right), \\ \frac{g^{A,th}(p,T)}{f^A} = \frac{\gamma-1}{2a} \delta^{A,th}(p,T) \end{cases} \quad (30)$$

となる<sup>9)</sup>。たとえば 300 K、0.1 MPa のアルゴン中において、4 kHz の音波に対する熱境界層の厚さは約 21  $\mu\text{m}$  であり、有効半径 62 mm の擬球形共鳴器を用いた  $k_B T$  の測定に対しては 340 ppm 程度の補正を与える。

### 6.3.2 共鳴器の変形・振動による補正

■共鳴器の弾性変形 共鳴器は音圧を受け、微小ながら弾性変形するので補正する必要がある。等方的な材料であれば弾性変形による共鳴周波数への寄与が容易に計算される。さらに球面外壁からの放射による共鳴ピークへの補正についても、音響共鳴周波数の変化  $\Delta f^{A,rad}$  およびピークの半値幅  $g^{A,rad}$  に対する影響が理論的に評価されている<sup>79)</sup>。

■共鳴器の振動 共鳴器自身の振動も測定結果に影響する。特に Breathing Mode (BM) と呼ばれる動径方向に対称な振動モードの共鳴周波数は音響共鳴周波数と近いので、考慮しなくてはならない。初期の先行研究では共鳴器の材質の弾性係数などから振動モードの定量評価がされてきた<sup>80)</sup>。しかし実際に観測される BM は計算された値と一致しなかった。これはモデル化の不完全さによるものであり、理論的な共鳴周波数の計算が難しいことを意味する。そこで現在では、測定された共鳴周波数か

ら、BM 付近のデータを除き解析する方法が提案されている<sup>10)</sup>。

■ダクト補正 AGT の共鳴器には、音響測定用のトランスデューサ、形状寸法測定用のアンテナおよび試料気体の給排気用ダクトが取り付けられるため、音響計測に対して補正が必要となる。補正は摂動として扱われ、有限要素法による解析等が行われている<sup>72)</sup>。

### 6.3.3 試料気体中の音波の吸収

最後に、試料気体中での音波の吸収および散逸についてまとめる。試料気体による音波の吸収は、吸収係数  $\alpha$  により特徴づけられる。音波が距離  $z$  伝播するごとに、音波の振幅は  $\exp(-\alpha z)$  倍になる。AGT でわれわれが扱う音波の振幅は小さいため、音波による圧力および密度の平衡系からのずれについて 2 次以上の項は無視できるとする。伝播する音波の波長が大きい極限では、状態変化は十分に遅く、試料気体の膨張と圧縮は準静的であるとみなせる。このとき音波に伴う状態変化は可逆となり吸収も散逸も存在しない。しかし、実際は音波による圧縮と膨張のサイクルは準静的ではないため、試料気体中の音波の伝播には散逸が伴う。

熱伝導方程式とナビエーストークス方程式と連続の式から音波の分散関係（周波数  $f^A$  と波数  $k^A$  の関係式）が得られる。音波の吸収および散逸のない理想気体に対しては、分散関係は  $(k^A)^2 w_0^2 / (2\pi f^A)^2 = 1$  が成立するが、実在気体に対しては熱緩和時間  $\tau_h$  と粘性緩和時間  $\tau_v$  と角振動数  $\omega = 2\pi f$  の積  $\omega\tau_h$ 、 $\omega\tau_v$  について展開され、

$$\frac{(k^A)^2 w_0^2}{\omega^2} = 1 - i[\omega\tau_v + (\gamma-1)\omega\tau_h] \quad (31)$$

という分散関係が得られる<sup>78)</sup>。ただし、 $i$  は虚数単位である。 $\gamma \equiv c_p/c_v$  は気体の比熱比であり、単原子分子の場合は  $\gamma_0 = 5/3$  である。式 (31) を波数  $k$  について解けば

$$\begin{aligned} k &= \frac{\omega}{w_0} \sqrt{1 - i(\omega\tau_v + (\gamma-1)\omega\tau_h)} \\ &= \frac{\omega}{w_0} \left( 1 - \frac{1}{2} \{ i\omega\tau_v + i(\gamma-1)\omega\tau_h \} + \dots \right) \end{aligned} \quad (32)$$

となり、 $k$  の虚部が吸収および散逸を表す因子  $\alpha = (\omega/2w_0)(\omega\tau_v + (\gamma-1)\omega\tau_h) + \dots$  を表す。単原子気体中の音波については、以下の古典吸収と体積粘性が存在する。

■古典吸収 古典吸収は気体中の熱流や運動量の交換に起因して生じる吸収で、音波が伝播する際には常に存在する。吸収係数  $\alpha$  への古典吸収の寄与  $\alpha_{cl}$  はつぎの表式で与えられる<sup>78)</sup>

$$\alpha_{cl} = \frac{\omega^2}{2w_0^3} \left[ \frac{4D_s}{3} + (\gamma-1)D_h \right] \quad (33)$$



ここで $\omega = 2\pi f$ は音波の角振動数、 $D_s = \eta/\rho$ と $D_h = \kappa/\rho c_p$ はそれぞれ粘性拡散係数（動粘度）と熱拡散係数である。また、 $\kappa$ は熱伝導率、 $\eta$ はせん断粘性である。古典吸収は共鳴ピーク幅を増大させるがその効果は非常に小さい。

■**体積粘性** 体積粘性は周波数に依存しない、圧縮率に比例した散逸を与える。古典吸収 $\alpha_{cl}$ に含まれない吸収は体積粘性によるものである。体積粘性を考慮した全吸収係数 $\alpha$ は

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2w^3} \left[ \frac{4D_s}{3} + (\gamma - 1)D_h + \frac{\eta_B}{\rho} \right] \quad (34)$$

である。右辺最終項が体積粘性 $\eta_B$ に比例した項である。体積粘性の起源は分子の振動モードへのエネルギー分配

に伴う緩和である。理想単原子分子の場合、振動モードの粘性への寄与はない。

## 7. AGT の実際

AGTにおける測定技術要素、不確かさおよび高温域への温度拡張について述べる。

### 7.1 AGT を構成する要素技術

はじめに、室温付近において熱力学温度測定可能なAGTの装置構成例を図10に示す。

AGTは大きく分けると共鳴器・圧力容器系、恒温槽、ITS-90による測温系、マイクロ波計測系、ガス制御系

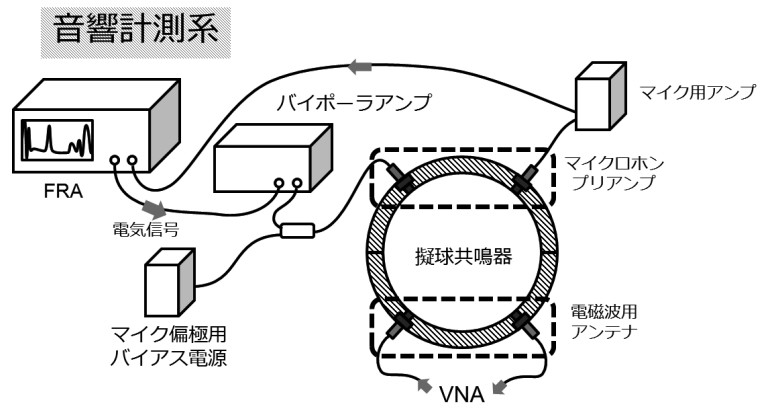
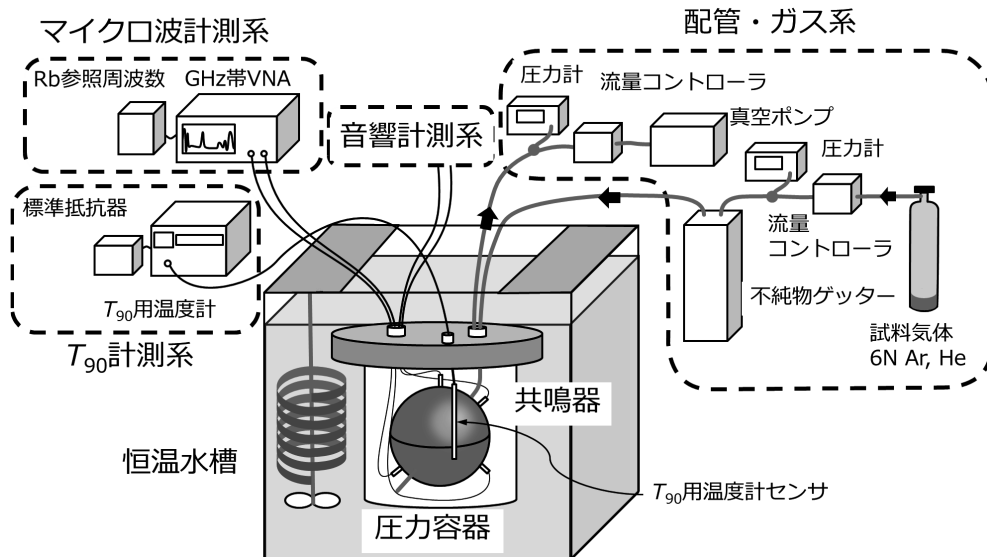


図10 室温付近でのAGTの構成例。下は音響系の拡大図。

および音響計測系からなる。AGTの心臓部である共鳴器は精密な加工を要する。特に共鳴器内面の加工粗さは共鳴器内面の有効面積を増大させ、熱境界層による不確かさを増すため、低減が大事である。NPLでは、ダイヤモンドターンによる超精密鏡面加工を行い、算術平均粗さにして $Ra \sim 5 \text{ nm}$ の擬球形共鳴器製作した<sup>64</sup>。また、6.2.2節において見たように、マイクロ波共振による形状寸法測定のため、共鳴器には無酸素銅など、電導性が良好な材料が用いられる。共鳴器は压力容器に格納されており、稼働時には压力容器ごと測定温度場に置かれる。後に述べるように、共鳴器はダクトにより压力容器とつながっており、共鳴器と压力容器は圧力が等しくなるよう設計されている。恒温槽は压力容器および共鳴器の温度を、測定中にわたって一定かつ一様に保つ。恒温槽について、通常なら温度場の不安定性や不均一性は $1 \text{ mK}$ 以下が目指されるが、音響測定では圧力変化に伴って断熱冷却による温度低下補正が生じるため、先行研究では $1 \text{ mK}$ を十分と見なし測定が行われた<sup>9</sup>。熱力学温度の測定中、共鳴器の温度はまたITS-90により校正された複数の温度計により測定される。これによりAGTの示す熱力学温度 $T$ とITS-90による指示値 $T_{90}$ の差 $T - T_{90}$ が測定される。電磁波計測系はマイクロ波による体積測定を行うために必要である。共鳴器に取り付けられた送・受信用のアンテナをベクトル・ネットワーク・アナライザ (Vector Network Analyzer, VNA) に接続し、擬球形共鳴器におけるSパラメータを計測する。たとえば共鳴器の有効半径 $a$ が $a = 50 \text{ mm}$ であったとすると、最も周波数の小さいTM11モードが $2.111 \text{ GHz}$ 程度となる。不確かさの小さい体積決定にはさらに周波数の高い共鳴モードの測定が必要なので、VNAには $20 \text{ GHz}$ 程度まで測定可能であることが要求される。7.2.2節においても触れるように、ガス制御系を用いて熱力学温度の測定中にガス流れの制御を行う。試料気体として、高純度のアルゴンまたはヘリウムを用いる。音速が気体分子の質量に依存することから、試料気体について、化学的純度に加え同位体組成が判明していることが望ましい。試料気体は流量コントローラにより制御され、ゲッターにより水分や希ガスなどの不純物が除かれてから、配管により共鳴器へと導かれる。共鳴器には試料気体の入口と出口が設けられており、出口は音波の反射が小さくなるよう長さの計算されたダクトを介して压力容器とつながっている。共鳴器・压力容器内の圧力は直接測定が難しいため、配管における圧力からモデルを用いて計算される。ガス制御系配管経路の終点には真空ポンプが接続されており、大気からの逆流による試料気

体の汚染を防ぐ。音響計測系は図10の下に示したとおりである。音響系はまず周波数特性分析器 (Frequency Response Analyzer, FRA) による電気信号により駆動される。電気信号はアンプにより増幅され、トランスデューサにおいて音響信号に変換され、共鳴器を経て受信側マイクロホンにより検出される。マイクロホン及トランスデューサにはコンデンサマイクが用いられることが多い<sup>7),9),10),64</sup>。コンデンサマイクは静電容量の変化を利用して振動板の変位を検知するが、微小な電気信号を利用するため、コンデンサマイクに近接してプリアンプを必要とする。プリアンプからの電気信号はさらにアンプにより増幅され、FRAにおいて送・受信信号の相関をとることで共鳴測定される。

ここまでAGTを構成する要素について述べた。AGTによる熱力学温度測定と一口に言っても、それは様々な要素が組み合わさってシステムとして実現される以上、熱力学温度測定の不確かさ低減は結局、個々の要素の不確かさ低減に帰着される。したがって、精密測定を行うには特に不確かさの大きい要素に課題を絞り、解決していく必要がある。そこで次節では、先行研究において報告された不確かさ要因について調べていく。特に5章で述べたような高温域において顕著となる不確かさ要因について調べる。

## 7.2 不確かさ低減に向けて

本節では、AGTによる熱力学温度測定の不確かさ要因について考察し、高温域における熱力学温度の精密測定における課題について述べる。はじめに亜鉛の凝固点以下の常温～中温域における不確かさについて考察を行い、AGTに付随する不確かさ要因について説明した上で、外挿的に高温域AGTの技術的課題について考察する。

### 7.2.1 不確かさ要因

表2は、球形共鳴器を用いたAGTによる熱力学温度測定の、 $330 \text{ K}$ および $552 \text{ K}$ における不確かさである<sup>65</sup>。

■**マイクロ波共振周波数測定** 共鳴器の形状寸法測定に用いるマイクロ波共振周波数測定に付随する不確かさを考える必要がある。この項目は各マイクロ波共振モードから計算される共鳴器半径のばらつきを表す。マイクロ波の共鳴周波数は、理想的には複数のモード間で互いに一致するはずだが、実際には共鳴器内面の誘電体膜やモデルの不完全さのために、周波数に依存し測定値が変化する。モードサンプリングは共鳴モードの角度方向の歪みを反映したものであり、共鳴器とモデルとの差異を反映している。侵入長による不確かさは材質の抵抗率の名

表2 常温および高温域での AGT の不確かさバジェット表<sup>65)</sup>

不確かさ要因		不確かさ(ppm)	
		333 K	552 K
マイクロ波 共振周波数測定	マイクロ波モード間不整合	0.9	0.9
	モードサンプリング	0.3	0.54
	侵入長	0.3	0.36
	ダクト・アンテナ	0.3	1.3
T <sub>90</sub> の測定と 温度場の実現	T <sub>90</sub> 測定	0.6	0.54
	温度不均一	0.9	0.54
音響共鳴 周波数測定	音響モード間不整合	0.6	2.9
	エネルギー適応係数 $h$	0.3	1.1
	圧力測定	0.3	0.18
	アルゴンの熱伝導率	0.3	0.54
	試料気体の純度	0.3	0.72
Total		1.8	3.78

目値から計算される半値幅と、実際に測定されたマイクロ波共振ピークの半値幅の差から評価される。ダクト・アンテナの項は、共鳴器に取り付けられた音響計測用センサ、電磁波計測用アンテナおよび試料気体の給排気ダクトの摂動に付随する補正評価の不確かさである。

■ **T<sub>90</sub> 測定と温度場の実現**  $T - T_{90}$  における  $T_{90}$  の測定には校正された標準白金抵抗温度計が用いられる。

そこでこの  $T_{90}$  測定および温度場の不均一性に起因した不確かさが生じる。ここでは、音響共鳴測定に伴う圧力変化による白金抵抗温度計への影響も評価している。等温線に沿った圧力を変化させながら行う測定の前後において、水の三重点温度  $T_{tpw}$  における抵抗値を測定し、その変化を不確かさとして評価している。温度不均一は、共鳴器に取り付けられた標準白金抵抗温度計による  $T_{90}$  の値の標準偏差であり、AGT 共鳴器内の試料気体の温度不均一性を表している。

■ **音響共鳴周波数測定** 音響モード間不整合は各モードから計算される音速値の不一致を表す、主要な不確かさ要因である。これはモデルの不完全さや、共鳴器自身の寄生振動によるものである。また、後に述べるようにアウトガスおよび音響系からのノイズも音響モード間不整合に寄与する。熱的適応係数は実験的にはフィッティングにより決定され、共鳴器の寄生振動の影響を受け、不確かさをもって決定される。アルゴンの熱伝導率は音響共鳴測定において主要な補正項である熱境界層の計算に用いられる。アルゴンの熱伝導率の不確かさは、ここで

は文献値から計算された音響共鳴ピークの半値幅と、実測による半値幅のずれから評価されている。試料気体の純度はまた重要である。音速は試料気体の分子質量に依存するため、試料気体の化学的組成および同位体組成の不確かさが測定される熱力学温度の不確かさに影響する。

### 7.2.2 高温域で増大する AGT の課題

これらの項目のうち、330 K から 552 K に測定温度を上げた際、増大している不確かさ要因が高温域で課題となると予想される。そこで不確かさ要因を見ると、温度上昇に伴い、特に音響モード間の不整合が増大していることがわかる。音響モード間の不整合について、アウトガス放出および音響系のノイズ増大がそれぞれ一因と考えられている。以下では現在の技術的課題としてアウトガス・音響測定系のノイズに話題を絞り、不確かさの低減へ向けた試みについて述べる。

■ **アウトガス** 装置の温度を上昇させた際、実験装置の金属材料が吸着・吸蔵していた気体分子が放出される、アウトガスの効果が考えられる。アウトガスは試料気体の平均分子量を変化させるため、音速を変化させる要因となる。放出されるのは水分子、水素分子などである。アウトガスによる不確かさを低減するために、試料気体の流量制御系を構築し、不純物分子を常に排除しながら測定を行う試みが標準的となってきた<sup>9),64)</sup>。実際、流量を標準状態において分速  $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  から  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  まで変化させた際、不純物による影響が軽減され、測定さ

れるボルツマン定数の値が5 ppm 程度変化したと報告されている<sup>81)</sup>。流量制御による測定結果への補正影響はフィッティングによる補正が試みられている<sup>10)</sup>。

■音響系からのノイズ 高温域においては音響計測センサ部からの電気ノイズ強度が大きくなる。先にも述べた通り、AGTにおける音響測定にはコンデンサマイクが用いられてきた。コンデンサマイクは広い帯域でフラットな周波数特性を持つ利点があるが、得られる信号が微弱でありプリアンプが必要である。プリアンプはコンデンサマイクに近接させる必要があるため、温度上昇とともにプリアンプからの電氣的なノイズが増大することが問題となる。また552 Kを超え、試料気体中に不純物が増大するとコンデンサマイクの膜面と電極間を流れる電流が増大し、測定が困難となったと報告されている<sup>85)</sup>。

音響系からのノイズに対処するためには、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) に代表される圧電材料を音響素子に用いることが考えられる。圧電材料は近年では円筒形共鳴器を用いたAGTにおける音響素子として研究されている<sup>82)</sup>。圧電素子はプリアンプを必要としないことが長所であるが、課題は圧電素子が歪な周波数特性を持つことである。また、導波路を用いる方法も考案されている。この方式は、NISTにおいて腐食性気体の物性評価方法として研究されてきた方法である<sup>83)</sup>。図11に示すように音波導波路を用い、マイクロホンおよびトランス

デューサの常温動作を可能にする。導波路の一端は共鳴器に接続され、もう一端は圧力容器内に接続される。NISTでは導波路を用いた音響系の構築により、600 Kにおける音響系の動作に成功している<sup>84)</sup>。しかし、導波路により音路長が長くなると、音響信号が微弱になり信号/ノイズ比が悪くなり測定結果の不確かさが増大する欠点がある。NMIJでは、圧電材料を用いた音響センサおよびダクトによるマイクロホン・トランスデューサの常温動作の長所・短所を比較しながら開発を進めていく予定である。

■その他 高温域においては共鳴器の材質およびマイクロ波測定に用いる同軸ケーブルの耐熱性も課題となる。近年ニッケル-クロム-鉄合金の円筒形共鳴器と、シリカビーズで絶縁した自作の同軸ケーブルを用いた、1349 Kまでの温度におけるマイクロ波共振測定も報告されており<sup>85)</sup>、高温域におけるAGTが段階的に進展していくことが期待される。

## 8. 結論

国際単位系 SI の改定により、ケルビンの定義が変更されようとしている。現在、水の三重点温度に基づいて定義されているケルビンは、将来的にボルツマン定数に基づいた定義へと改定される見通しである。これに伴い、将来的には一次温度計による温度標準が  $MePK$  に含まれる見込みである。このような転換期において、温度標準に運用可能な熱力学温度計の開発は重要性を増している。本稿では、これまで研究されてきた熱力学温度計について幅広く調査しまとめた。また、測定温度域と不確かさの観点について各々の熱力学温度計の比較を通じ、高温域における熱力学温度測定の必要性を確認した。本稿後半部では、こうした現状を踏まえた上で今後NMIJにおいて目指すべき熱力学温度計について考えた。特にAGTは不確かさの面で優位であるため、他の熱力学温度計との整合を確認しつつ開発していくことが望ましい。そこで続く章ではAGTの動作原理、補正項および実現方法についてと、現状認識されている高温域における課題についてまとめた。現状NMIJにおいては、第一段階として、室温付近で稼働可能な擬球形共鳴器型の音響気体温度計の構築を進めている。

## 謝辞

本調査研究を行うにあたり、新井温度湿度科長、田村低温標準研究室長、流体標準研究室 狩野研究員、高温

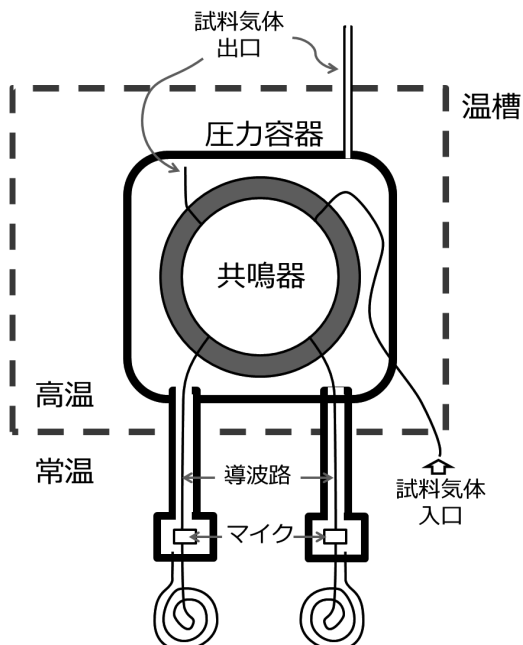


図11 導波路を用いたマイクロホンおよびトランスデューサの常温動作の概念図

標準研究室 ウィディアトモ・ジャヌアリウス主任研究員、そして山澤高温標準研究室長には数多くの貴重なアドバイスを頂きました。また高温標準研究室の皆様にも、原稿執筆にあたり様々な助言をいただきました。ここに感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 櫻井弘久：温度とは何か，コロナ社 (1992)
- 2) H. Preston-Thomas: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia*, **27**-1, 3/10 (1990)
- 3) *Mise en pratique* for the definition of the kelvin, [http://www.bipm.org/utls/en/pdf/MeP\\_K.pdf](http://www.bipm.org/utls/en/pdf/MeP_K.pdf)
- 4) Resolutions adopted at the 24th meeting of the CGPM (2011), [http://www.bipm.org/utls/common/pdf/24\\_CGPM\\_Resolutions.pdf](http://www.bipm.org/utls/common/pdf/24_CGPM_Resolutions.pdf)
- 5) J. Fischer, M. de Podesta, K. D. Hill, M. Moldover, L. Pitre, R. Rusby, P. Steur, O. Tamura, R. White and L. Wolber: Present Estimates of the Differences Between Thermodynamic Temperatures and the ITS-90, *Int. J. Thermophys.*, **32**, 12/25
- 6) R. L. Rusby, R. P. Hudson and M. Durieux: Revised Values for  $(t_{90} - t_{63})$  from 630°C to 1064 °C, *Metrologia*, **31**-2, 149/153 (1994)
- 7) M. R. Moldover, J. P. M. Trusler and T. J. Edwards, J. B. Mehl, R. S. Davis: Measurement of the Universal Gas Constant  $R$  Using a Spherical Acoustic Resonator, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **93**-2, 85/144 (1988)
- 8) M. de Podesta, R. Underwood, G. Sutton, P. Morantz, P. Harris, D. F. Mark, F. M. Stuart, G. Vargha and G. Machin: A low-uncertainty measurement of the Boltzmann constant, *Metrologia*, **50**-4, 354/376
- 9) G. Benedetto, R. M. Gavioso, R. Spagnolo, P. Marcarino and A. Merlone: Acoustic measurements of the thermodynamic temperature between the triple point of mercury and 380 K, *Metrologia*, **41**, 74/98 (2004)
- 10) L. Pitre, F. Sparasci, D. Truong, A. Guillou, L. Risegari and M. E. Himbert: Measurement of the Boltzmann Constant  $k_B$  Using a Quasi-Spherical Acoustic Resonator, *Int. J. Thermophys.*, **32**, 1825/1886 (2011)
- 11) J. T. Zhang, H. Lin, X. J. Feng, J. P. Sun, K. A. Gillis, M. R. Moldover, Y. Y. Duan: Progress Toward Redetermining the Boltzmann Constant with a Fixed-Path-Length Cylindrical Resonator, *Int. J. Thermophys.*, **32**-7-8, 1297/1329 (2011)
- 12) H. Lin, X. J. Feng, K. A. Gillis, M. R. Moldover, J. T. Zhang, J. P. Sun and Y. Y. Duan: Improved determination of the Boltzmann constant using a single, fixed-length cylindrical cavity, *Metrologia*, **50**-5, 417/432 (2013)
- 13) Redefining the SI Base Units, Nov 2, 2011. <http://www.nist.gov/pml/newsletter/siredef.cfm>
- 14) J. B. Johnson, Thermal Agitation of Electricity in Conductors, *Phys. Rev.*, **32**, 97/109 (1928)
- 15) H. Nyquist, Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors, *Phys. Rev.*, **32**, 110/113 (1928)
- 16) D. R. White, R. Galleano, A. Actis, H. Brixy, M. De Groot, J. Dubbeldam, A. L. Reesink, F. Edler, H. Sakurai, R. L. Shepard and J. C. Gallop: The status of Johnson noise thermometry, *Metrologia*, **33**, 325/335 (1996)
- 17) H. Brixy: Temperature measurement in nuclear reactors by noise thermometry, *Nucl. Instrum. Methods*, **97**, 75/80 (1971)
- 18) H. J. Fink: A New Absolute Noise Thermometer at Low Temperatures, *Canadian Journal of Physics*, **37**-12, 1397/1406 (1959)
- 19) D. R. White and S. P. Benz: Constraints on a synthetic-noise source for Johnson noise thermometry, *Metrologia*, **45**, 93/101 (2008)
- 20) W. L. Tew, J. R. Labenski, S. W. Nam, S. P. Benz, P. D. Dresselhaus and C. J. Burroughs: Johnson Noise Thermometry near the Zinc Freezing Point Using Resistance-Based Scaling, *Int. J. Thermophys.*, **28**-2, 629/645 (2007)
- 21) Samuel P. Benz, A. Pollarolo, Jifeng Qu, H. Rogalla, C. Urano, W. L. Tew, P. D. Dresselhaus and D. R. White: An electronic measurement of the Boltzmann constant, *Metrologia*, **48**, 142/153 (2011)
- 22) J. Fischer and B. Fellmuth: Temperature Metrology, *Rep. Prog. Phys.*, **68**, 5, 1043/1094 (2005)
- 23) L. Callegaro, V. D'Elia, M. Pisani and A. Pollarolo: A Johnson noise thermometer with traceability to electrical standards, *Metrologia*, **46**, 409/415 (2009)
- 24) W. L. Tew, S. P. Benz, P. D. Dresselhaus, K. J. Coakley, H. Rogalla, D. R. White and J. R. Labenski: Progress in Noise Thermometry at 505 K and 693 K Using Quantized Voltage Noise Ratio Spectra, *Int. J. Thermophys.*, **31**-8-9, 1719/1738 (2010)
- 25) R. J. Soulen Jr., W. E. Fogle and J. H. Colwell: Mea-

- surements of absolute temperature below 0.75 K using a Josephson-junction noise thermometer, *Journal of Low Temperature Physics*, **94**, 385/487 (1994)
- 26) C. P. Lusher, Junyun Li, V. A. Maidanov, M. E. Digby, H. Dyball, A Casey, J. Nyeki, V. V. Dmitriev, B. P. Cowan and J. Saunders: Current sensing noise thermometry using a low Tc DC SQUID preamplifier, *Meas. Sci. and Technol.*, **12**-1, 1/15 (2001)
- 27) K. Yamazawa, W. L. Tew, A. Pollarolo, H. Rogalla, P. D. Dresselhaus and S. P. Benz: Improvements to the Johnson noise thermometry system for measurements at 505–800 K, *AIP Conf. Proc.*, **1552**, 50/55 (2012)
- 28) G. Neuera, J. Fischer, F. Edler, R. Thomas: Comparison of temperature measurement by noise thermometry and radiation thermometry, *Measurement*, **30**, 3, 211/221 (2001)
- 29) L. Spietz, K. W. Lehnert, I. Siddiqi, R. J. Schoelkopf: Primary Electronic Thermometry Using the Shot Noise of a Tunnel Junction, *Science*, **300**–5627, 1929/1932 (2003)
- 30) J. H. Park, M. Rehman, J. S. Choi, S. -W. Ryu, Z. G. Khim, W. Song, and Y. Chong: Broadband Shot Noise Measurement System at Low Temperature for Noise Thermometry Using a Tunnel Junction, *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, **61**-1, 205/211 (2012)
- 31) T. Zandt, B. Fellmuth, C. Gaiser and A. Kuhn: Dielectric-Constant Gas-Thermometry Measuring System for the Determination of the Boltzmann Constant at PTB, *Metrologia*, **31**-7, 1371/1385 (2010)
- 32) B. Fellmuth, J. Fischer, C. Gaiser, O. Jusko, T. Priren,om, W. Sabuga and T. Zandt: Determination of the Boltzmann constant by dielectric-constant gas thermometry, *Metrologia*, **48**, 382/390 (2011)
- 33) J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics Third edition*, John Wiley and Sons, Inc. (1999)
- 34) M. Puchalski, U. D. Jentschura and P. J. Mohr: Blackbody-radiation correction to the polarizability of helium, *Phys. Rev. A*, **83**-4, 042508-1/042508-7 (2011)
- 35) Lach, Grzegorz and Jeziorski, Bogumi I and Szalewicz, Krzysztof: Radiative Corrections to the Polarizability of Helium, *Phys. Rev. Lett.*, **92**-23, 233001-1/233001/4 (2004)
- 36) L. W. Bruch and F. Weinhold: Diamagnetism of helium, *J. Chem. Phys.*, **113**-19, 8667/8670 (2000)
- 37) C. Gaiser, B. Fellmuth and N. Haft: Dielectric-Constant Gas-Thermometry Scale from 2.5 K to 36 K Applying  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ , and Neon in Different Temperature Ranges, *Int. J. Thermophys.*, **31**-8, 1428/1437 (2010)
- 38) M. R. Moldover: Can a pressure standard be based on capacitance measurements?, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **103**, 167 (1998)
- 39) J. D. Maynard: The use of piezoelectric film and ultrasound resonance to determine the complete elastic tensor in one measurement, *J. Acoust. Soc. Am.*, **91**-3, 1754/1762 (1992)
- 40) A. Migliori, J. L. Sarrao, William M. Visscher, T. M. Bell, Ming Lei, Z. Fisk and R. G. Leisure: Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of the elastic moduli of solids, *Physica B: Condensed Matter*, **183**-1-2, 1/24 (1993)
- 41) E. F. May, L. Pitre, J. B. Mehl, M. R. Moldover, and J. W. Schmidt: Quasi-spherical cavity resonators for metrology based on the relative dielectric permittivity of gases, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**-10, 3307/3317 (2004)
- 42) J. W. Schmidt, R. M. Gavioso, E. F. May and M. R. Moldover: Polarizability of Helium and Gas Metrology, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 254504-1/254504-4 (2007)
- 43) R. E. Edsinger and J. F. Schooley: Differences between Thermodynamic Temperature and  $t$  (IPTS-68) in the Range 230°C to 660°C, *Metrologia*, **26**-2, 95/106 (1989)
- 44) K. H. Berry: NPL-75: A Low Temperature Gas Thermometry Scale from 2.6 K to 27.1 K, *Metrologia*, **15**-2, 89/115 (1979)
- 45) P. P. M. Steur and M. Durieux: Constant-Volume Gas Thermometry Between 4 K and 100 K, *Metrologia*, **23**-1, 1/18 (1986)
- 46) A. R. Colclough: Gas constant, X-ray interferometry, nuclidic masses, other constants, and uncertainty assignment: Methods for the Determination of the Gas Constant Precision Measurement and Fundamental Constants II, NBS Special Publication 617, 263/275 (1984)
- 47) O. Tamura, S. Takasu, T. Nakano, H. Sakurai: NMIJ Constant-Volume Gas Thermometer for Realization of the ITS-90 and Thermodynamic Temperature Measurement, *Int. J. Thermophys.*, **29**-1, 31/41 (2008)
- 48) I. Kinoshita and J. Ishii: Photoelectron Thermometry as a Novel Method to Measure Thermodynamic Tem-

- perature, *Int. J. Thermophys.*, **32**-7-8, 1387/1398 (2011)
- 49) I. Kinoshita, E. Kobayashi and J. Ishii: Preliminary experiments of photoelectron thermometry, *AIP Conference Proceedings*, **1552**-XVI. NOVEL THERMOMETERS AND FIXED POINTS, 915/919 (2013)
- 50) S. S. Mann, B. D. Todd, J. T. Stuckless, T. Seto and D. A. King: "Pulsed laser surface heating: nanosecond time-scale temperature measurement, *Chem. Phys. Lett.*, **183**-6, 529/533 (1991)
- 51) J. Kröger, T Greber, T. J. Kreuz and J. Osterwalder: The photoemission Fermi edge as a sample thermometer?, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **113**, 241/251 (2001)
- 52) G. -W. Truong, E. F. May, T. M. Stace and A. N. Luiten: Quantitative atomic spectroscopy for primary thermometry, *Phys. Rev. A*, **83**-3, 033805-1/033805-9 (2011)
- 53) G. Casa, A. Castrillo, G. Galzerano, R. Wehr, A. Merlone, D. Di Serafino, P. Laporta, and L. Gianfrani: Primary Gas Thermometry by Means of Laser-Absorption Spectroscopy: Determination of the Boltzmann Constant, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 200801-1/200801-4 (2008)
- 54) K. M. T. Yamada, A. Onae, F. -L. Hong, H. Inaba, H. Matsumoto, Y. Nakajima, F. Ito and T. Shimizu: High precision line profile measurements on  $^{13}\text{C}$  acetylene using a near infrared frequency comb spectrometer, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **249**-2, 95/99 (2008)
- 55) C. Lemarchand et. al.: Determination of the Boltzmann constant by Laser Spectroscopy as a Basis for Future Measurements of the Thermodynamic Temperature, *Int. J. Thermophys.*, **31**-7, 1347/1359 (2010)
- 56) C. Lemarchand, M. Triki, B. Darquié, Ch J Bordé, C. Chardonnet and C Daussy: Progress towards an accurate determination of the Boltzmann constant by Doppler spectroscopy, *New J. Phys.*, **13**, 073028/073 (2011)
- 57) 山口祐：黒体放射による熱力学温度測定に関する調査研究, 産総研計量標準報告, **8**-4, 423/440 (2013)
- 58) H. W. Yoon, C. E. Gibson, G. P. Eppeldauer, A. W. Smith, S. W. Brown, and K. R. Lykke: Uncertainty analysis and maintenance of the NIST detector-based temperature scale, *Acta Metrologica Sinica*, **29**, 4A (2008)
- 59) K. Anhalt, J. Hartmann, D. Lowe, G. Machin, M. Sadli and Y. Yamada: Thermodynamic temperature determinations of Co-C, Pd-C, Pt-C and Ru-C eutectic fixed-point cells, *Metrologia*, **43**-2, S78/S83 (2006)
- 60) J. E. Martin, N. P. Fox and P. J. Key: A Cryogenic Radiometer for Absolute Radiometric Measurements, *Metrologia*, **21**-3, 147/156 (1985)
- 61) J. E. Martin, T. J. Quinn: The NPL total radiation thermometer; extension of its range to  $450^\circ\text{C}$ , *Temperature: its measurement and control in science and industry*, **6**-1, 31/36 (1992)
- 62) T. J. Quinn and J. E. Martin: A Radiometric Determination of the Stefan-Boltzmann Constant and Thermodynamic Temperatures between  $-40$  degrees C and  $+100$  degrees C, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **316**-1536, 185/189 (1985)
- 63) R. M. Gavioso, G. Benedetto, P. A. G. Albo, D. M. Ripa, A. Merlone, C. guianvarc'h, F. Moro and R. Cucaro: A determination of the Boltzmann constant from speed of sound measurements in helium at a single thermodynamic state, *Metrologia*, **47**, 387/409 (2010)
- 64) G. Sutton, R. J. Underwood, L. Pitre, M. de Podesta, S. Valkiers: Acoustic Resonator Experiments at the Triple Point of Water: First Results for the Boltzmann Constant and Remaining Challenges, *Int. J. Thermophys.*, **31**-1-2, 1310/1346 (2010)
- 65) D. C. Ripple, G. F. Strouse and M. R. Moldover: Acoustic Thermometry Results from 271 K to 552 K, *Int. J. Thermophys.*, **28**, 1789/1799 (2007)
- 66) M. R. Moldover, M. Waxman and M. Greenspan: Spherical acoustic resonators for temperature and thermophysical property measurements, *High Temperatures-High Pressures*, **11**, 75/86 (1979)
- 67) Y. Kano, Y. Kayukawa, K. Fujii and H. Sato: Ideal-Gas Heat Capacity for 2, 3, 3, 3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf) Determined from Speed-of-Sound Measurements, *Int. J. Thermophys.*, **31**-11-12, 2051/2058 (2010)
- 68) 阿部龍蔵：統計力学, 東京大学出版会 (1992)
- 69) R. A. Aziz and A. R. Janzen: Ab Initio Calculations for Helium: A Standard for Transport Property Measurements, *Phys. Rev. Lett.*, **74**-9, 1586/1589 (1995)
- 70) J. J. Hurly and M. R. Moldover: Ab Initio Values of the Thermophysical Properties of Helium as Standards, *J. Res. Inst. Stand. Technol.*, **105**, 667/688 (2000)
- 71) T. J. Quinn, A. R. Colclough and T. R. D. Chandler: A New Determination of the Gas Constant by an Acoustical Method, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **283**-1314, 367/420 (1976)
- 72) R. J. Underwood, J. B. Mehl, L. Pitre, G. Edwards,

- G. Sutton, M. de Podesta: Waveguide effects on quasi-spherical cavity resonators, *Meas. Sci. Technol.*, **21**-7, 075103 (2010)
- 73) M. B. Ewing, J. B. Mehl, M. R. Moldover and J. P. M. Trusler: Microwave Measurements of the Thermal Expansion of a Spherical Cavity, *Metrologia*, **25**-4, 211/220 (1988)
- 74) R. J. Underwood, D. Flack, P. Morantz, G. Sutton P. Shore and M de Podesta: Dimensional characterization of a quasispherical resonator by microwave and coordinate measurement techniques, *Metrologia*, **48**-1, 1/15 (2011)
- 75) J. B. Mehl, M. R. Moldover and L. Pitre: Designing quasi-spherical resonators for acoustic thermometry, *Metrologia*, **41**-4, 295/304 (2004)
- 76) J. B. Mehl: Second-order electromagnetic eigenfrequencies of a triaxial ellipsoid, *Metrologia*, **46**-5, 554/559 (2009)
- 77) M. de Podesta, E. F. May., J. B. Mehl., L. Pitre, R. M. Gavioso, G. Benedetto, P. A. G. Albo, D. Truong and D. Flack: Characterization of the volume and shape of quasi-spherical resonators using coordinate measurement machines, *Metrologia*, **47**-5, 588/604 (2010)
- 78) J. P. M. Trusler: *Physical Acoustics and Metrology of Fluids*, Taylor and Francis Group, New York (1991)
- 79) M. R. Moldover, J. B. Mehl and M. Greenspan: Gas-filled spherical resonators: Theory and experiment, *J. Acoust. Soc. Am.*, **79**-2, 253/272 (1986)
- 80) J. B. Mehl: Spherical acoustic resonator: Effects of shell motion, *J. Acoust. Soc. Am.*, **78**-2, 782/788 (1985)
- 81) M. de Podesta, G. Sutton, R. Underwood, S. Bell, M. Stevens, T. Byrne and P. Josephs-Franks: Outgassing of water vapour, and its significance in experiments to determine the Boltzmann constant, *Metrologia*, **48**-1, L1/L6 (2011)
- 82) H. Lin, K. A. Gillis, J. T. Zhang: Characterization of Piezoelectric Ceramic Transducer for Accurate Speed-of-Sound Measurement, *Int. J. Thermophys.*, **31**-7, 1234/1247 (2010)
- 83) K. A. Gillis, M. R. Moldover, and A. R. H. Goodwin: Accurate acoustic measurements in gases under difficult conditions, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**-9, 2213/2217 (1991)
- 84) D. C. Ripple, W. E. Murdock, G. F. Strouse, K. A. Gillis and M. R. Moldover: Room Temperature Acoustic Transducers For High-Temperature Thermometry, *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, **8**, 1/6 (2012)
- 85) X. J. Feng, K. A. Gillis, M. R. Moldover and J. B. Mehl: Microwave-cavity measurements for gas thermometry up to the copper point, *Metrologia*, **50**-3, 219/226 (2013)