

# 熱力学温度の単位「ケルビン」の定義改定

山田 善郎\*、中野 享\*\*

\*産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物理計測標準研究部門 首席研究員

\*\*産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物理計測標準研究部門 温度標準研究グループ長

## 1 はじめに

2019年5月20日、国際単位系 (Le Système International d'Unités, SI) の基本7単位のうち、4つの単位の定義が改定された<sup>1)</sup>。キログラム (kg)、アンペア (A)、モル (mol) と並んで、本稿で解説する熱力学温度の単位ケルビン (K) もその一つである。キログラムの場合と同様に、基礎物理定数の値による定義への改定に向け、各国標準研究機関の温度標準関係者が定義に用いる定数の値の高精度決定に取り組んできた。

国際度量衡委員会の温度に関する技術諮問委員会である、第27回の測温諮問委員会 (Consultative Committee for Thermometry, CCT) が2014年5月、パリ郊外セーブル市にある国際度量衡局 (Bureau International des Poids et Mesures, BIPM) において開催され、定義改定のための技術的達成条件が国際度量衡委員会への勧告として採択された<sup>2)</sup>。そして2017年6月の第28回CCTではこの条件が満たされたことが確認された。翌2018年11月開催の第26回国際度量衡総会 (Conférence Générale des Poids et Mesures, CGPM) においてケルビンを含むSIの4つの基本単位の新定義が採択され、2019年5月20日に発効することが決定された。

SIが誕生した1960年以来、基本単位の一つとして組み込まれた熱力学温度 (Thermodynamic Temperature) の単位ケルビンの定義は水の三重点温度に基づいていた。キログラム原器と比べると歴史が浅いとはいえ、この50余年の間に物質固有の性質に基づく定義の限界が見え始め、より普遍的な物理定数の値による新たな定義へ移行することとなった。

その一方、我々が日常測定している温度は「1990年国際温度目盛 (International Temperature Scale of 1990, ITS-90)」（4章で詳述）と呼ばれる、国際的な協約として定められている温度である<sup>3)</sup>。国際温度目盛は1927年に最初の目盛が採択されて以来、約20年に一度のペースで大幅な改訂が行われ、1990年に改訂が行われてからは、約30年に亘って現在の国際温度目盛ITS-90が使われている。

本解説ではケルビンの定義改定の背景を解説するとともに、これに向けた各国の取組を紹介する。さ

らに熱力学温度と国際温度目盛の関係を解説したのち、将来の温度標準の体系について展望を試みる。

## 2. SI 単位ケルビン

### 2.1 新しいケルビンの定義

新しい定義では熱力学温度の単位ケルビンは「ボルツマン定数  $k$  を単位  $\text{J K}^{-1}$  ( $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$  に等しい) で表わしたときに、その数値を  $1.380\,649 \times 10^{-23}$  と定めることによって定義される<sup>4)</sup>。従来の定義 (次節参照) がケルビンを水の三重点温度を厳密に  $273.16 \text{ K}$  と規定した物質の性質に依存したものであったのに対し、新しい定義ではボルツマン定数という基礎物理定数の値を厳密に規定した普遍的な定義に移行する。

新しいケルビンの定義の中には、キログラム、メートルおよび秒という熱力学温度以外の基本単位が使われている点、戸惑う方もいるのではなかろうか。しかし、他の量でも同様のケースがあり、これまでも真空中の光速を用いて定義されているメートルはその定義に秒を内包 (光速の単位は  $\text{m s}^{-1}$ ) している。新しい定義のもとではアンペアも同じ (電気素量の単位は  $\text{A s}$ ) で、キログラムの場合にはメートルと秒を内包 (プランク定数の単位は  $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$ ) している。一方、参照が循環的になっては定義として成り立たない。この点、キログラム、メートル、および秒の定義にはケルビンは内包されないため、循環的とならず、定義として成立する。さらに、キログラムもメートルも秒も、その定義実現精度はケルビンのそれより高いため、実用上も問題はない。

### 2.2 これまでのケルビンの定義とその課題

SIにおける熱力学温度の単位ケルビン (K) は「水の三重点の熱力学温度の  $1/273.16$ 」と定義されてきた。さらに、セルシウス度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) で表記したセルシウス温度の値はケルビン (K) で表記した熱力学温度の値から  $273.15$  引いたものと定義されている<sup>5)</sup>。新しい定義でもこの関係は変わらない。

三重点とは図1a)の水の状態図に模式的に示すように、気相・液相・固相の三相が共存する状態である。氷点や水の沸点が圧力に依存して変動するのに対し、水の三重点では温度・圧力共に一意に決まるため、これらに比べ再現性に優れている。温度計の

校正には水の三重点セルを用いる（図1b）。これは二重構造のガラス製容器で、内管は上端が解放されて温度計が挿入できるようになっている。内管と外管の間には真空引きしたのちに純水が封入されている。内管の中に冷却用器具や寒剤を挿入して適切に冷却し、内管を均一に取り囲む氷の層を形成することで、セル内に固相、液相、気相の三相が共存する状態、すなわち、三重点が実現される（図1b, c）。これを精密に温度制御した液体温槽中に保持することで、1ヶ月以上の長期間に亘って水の三重点を実現することが可能となっている。温度計が検出するのは温度計挿入孔の底の方の温度であるため、水の深さによる静水圧の影響を補正して使用される。

2002年から2004年にかけて水の三重点セルの国際比較が実施された<sup>6)</sup>。世界20カ国の標準研究機関の水の三重点セルが国際度量衡局に集められ、国際度

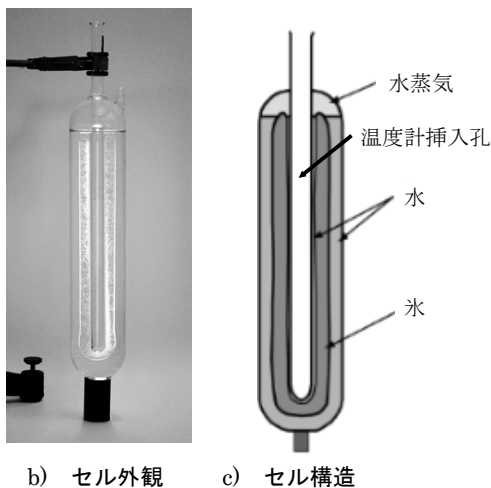
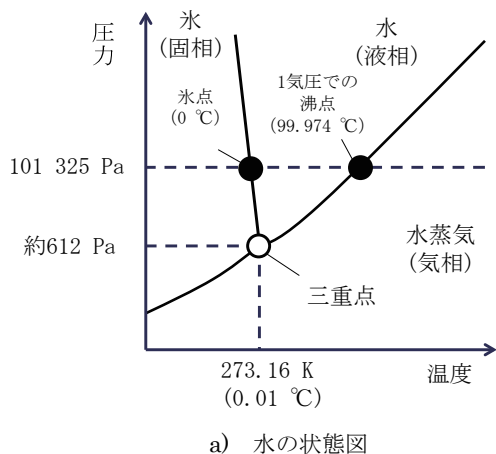


図1 水の三重点セル（写真・図提供：産業技術総合研究所（産総研））：水の三重点は温度・圧力共に一意に決まるため再現性に優れ、ケルビンの定義に用いられていた。温度計の校正に使用される水の三重点セルでは上部の気相との界面に三相が共存する三重点が実現される。

量衡局のセルとの温度差が精密に測定された。そして各国国家標準と国際度量衡局の標準との差およびその不確かさが求められた。

その結果、標準偏差で 50  $\mu\text{K}$ 、最も高い温度を示すセルと低い温度を示すセルの差で約 170  $\mu\text{K}$  と、良い一致が確認された。温度が 273.16 K であるから、当時の定義実現の再現性としては大雑把に 1 ppm を切るオーダーと言える。

ところが、差の測定結果をグラフ化してみると、図2のようになった。これはそれぞれの国家標準と国際度量衡局との差とその不確かさを（正規分布を仮定して）確率密度分布で表し、その和として求めた全体の確率密度分布である。0  $\mu\text{K}$  と約 100  $\mu\text{K}$  付近にピークを持つ2つの分布が重ね合わされているように見える。その後、この2つのグループに分かれた原因が、水分子を構成する水素と酸素の同位体組成の扱いの違いによるものであることが明らかになった。

水の三重点温度は分子を構成する同位体の種類により変動し、複数の同位体が混在する場合はその組成比に依存することが知られている<sup>7-10)</sup>。基準の組成比としては VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) があるが、同位体組成を評価しそれが VSMOW の時のものに補正して温度を報告した国々が温度が高い方の分布を構成し、補正を行わなかった国がもう一方の分布を構成していた。このように各国の対応が分かれた理由はケルビンの定義の曖昧さにあった。同位体組成の補正を行うことは ITS-90 の補足文書<sup>7)</sup>で推奨されていたものの、ケルビンの定義あるいは ITS-90 の定義そのものには明示されていなかったため、各国で統一した扱いが行われなかったのである。

この結果を受け、曖昧さを排除する目的で以下の

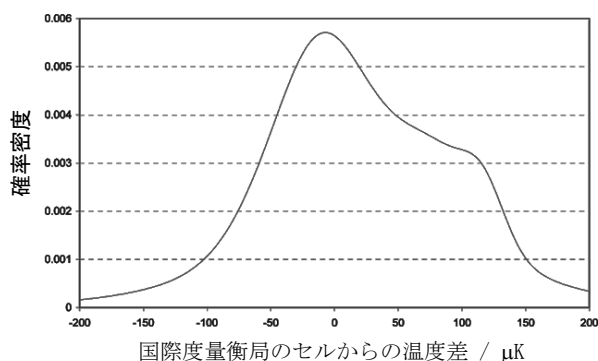


図2 水の三重点セルの国際比較結果（BIPMの許可により転載）<sup>6)</sup>：各国国家標準と国際度量衡局の差を確率密度分布で表したもの。0  $\mu\text{K}$  と約 100  $\mu\text{K}$  付近にピークを持つ2つの分布が重ね合わされている。当時のケルビンの定義の曖昧さがもたらした結果である。

VSMOWにおける同位体組成比の値を記載した補足が2005年にケルビンの定義に追加された。「この定義は、下記の物質量の比により厳密に定義された同位体組成を持つ水に関するものである：1モルの $^1\text{H}$ あたり0.000 155 76モルの $^2\text{H}$ 、1モルの $^{16}\text{O}$ あたり0.000 379 9モルの $^{17}\text{O}$ 、および1モルの $^{16}\text{O}$ あたり0.002 005 2モルの $^{18}\text{O}$ 。」<sup>5)</sup>

現在、水の三重点セルに封入する純水は封入時にサンプルを取得して同位体組成分析を行い、それによる実現温度への影響を補正して用いられている。また、不純物分析も行い、その実現温度への影響も不確かさに反映している。しかし、長い年月に亘って使用する標準器に求められる安定性を考えた場合、セルを構成するガラスに含まれる成分の溶出による純水の汚染をどう防ぎ、その影響をどう評価するかということを含め、不純物の影響という課題は相変わらず残っている<sup>11),12)</sup>。

従来のケルビンの定義は上記補足により同位体組成の曖昧さはある程度は解消したものの、現状のガラス製のセルを用いた水の三重点の実現では、物質固有の性質に基づく定義の限界は排除出来ず、次に述べる物理定数の値による定義改定に向けた各国の活動を後押しすることとなった。

### 2.3 新しいケルビンの定義の意味と特長

ボルツマン定数 $k$ の値を用いて熱力学温度 $T$ の単位が定義できるのは何故であろうか。それを次の例を用いて考える。理想気体の場合、個々の分子は他の分子と衝突する時以外は自由に動き、1個の単原子分子の平均の運動エネルギーは、その質量 $m$ と二乗平均速度 $\overline{v^2}$ を用いて、

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT \quad (1)$$

と表されることはよく知られている。つまり、熱力学温度 $T$ とは物質に内在する熱エネルギーに比例した状態量である。

一方、理想気体の分子 $N$ 個を体積 $V$ の容器に入れた場合、その圧力 $p$ は、質量 $m$ と二乗平均速度を用いて次式で表される。

$$p = \frac{1}{3} \frac{Nm\overline{v^2}}{V} \quad (2)$$

気体の物質量 $n$ 、および、アボガドロ定数 $N_A$ から、 $N = n N_A$ であり、また、ボルツマン定数 $k$ は、気体定数 $R$ とアボガドロ定数 $N_A$ から、 $k = R / N_A$ の関係が成立する。これらを用いると、(1)式、(2)式から次式のいわゆる理想気体の状態方程式が得られる。

$$p(T) V = N k T \quad (3)$$

ここで、 $V$ は気体の体積が温度に拠らず一定とし、

$p(T)$ は熱力学温度 $T$ に依存した圧力としている。状態方程式の左辺、圧力と体積の積は、その体積中における理想気体分子のエネルギーに比例した量を表していると捉えることができる。

定積気体温度計 (Constant Volume Gas Thermometer, CVGT) と呼ばれる温度計は(3)式の状態方程式を利用して熱力学温度を測定する。ヘリウムガス等の温度による圧力変化を体積一定のもとで捉え、 $p(T)$ 、 $V$ 、 $N$ の測定値と $k$ の値から熱力学温度 $T$ を求めるものである。なお、(3)式は有限の圧力や密度を持つ実気体では分子間相互作用を考慮したビリアル展開を用いて記述できることが知られており、実際にはこの形で用いる<sup>13)-16)</sup>。次節以降で扱う他の気体温度計でも同様である。

このように、熱力学温度を測定するという事は、物質に内在する熱エネルギーに比例した量、この例では $(p(T) V) / N$ を捉えてそこから熱力学温度 $T$ を求める行為に相当する。エネルギーは単位 $\text{J}$  ( $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ に等しい) で表されることから、単位 $\text{J K}^{-1}$  ( $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$ に等しい) で表わされるボルツマン定数 $k$ の値を厳密に決めることは単位 $\text{K}$ の大きさを決定することになる。ボルツマン定数 $k$ を用いたケルビンの定義はこのように解釈できる。

新しいケルビンの定義の特長としては下記が挙げられる。

- 物質固有の性質に依存せず、定義の普遍性が得られる。

従来の定義は「水」という物質固有の性質を利用していたため、精密な熱力学温度の実現には、ガラスのセルに密封される水の同位体組成分析が必須であった。またセル内での水のガラスからの汚染の懸念もあった。新しい定義ではこのような問題から解放される。

- 特定の温度域・温度計を優遇しない。

従来の定義では水の三重点温度の実現精度のみが他の温度より飛びぬけて高く、水の三重点温度から離れると急速に精度が低下した。さらに、一次温度計(後述)によっては水の三重点温度を測れないため定義を直接実現できなかった。新しい定義ではどの温度でも直接定義が実現可能である。

- 水の三重点の実現不確かさに制約されない。

従来の定義では水の三重点温度の測定が必須であり、その実現の不確かさが、他の熱力学温度の実現の不確かさに影響を与えていた。新しい定義ではこのような制約はない。

新しい定義は従来の定義のいくつもの課題を克服

する特長をもつ。定義改定は直ちに我々が測定する温度に影響を及ぼさない一方で、将来的には、特に水の三重点温度から離れた温度域では、大きなメリットが期待できる。

## 2.4 ケルビンの定義改定のための技術的条件

定義改定の前後で SI における熱力学温度の単位ケルビンの大きさに不連続が生じてはならない。そこで、10 年以上の歳月をかけ、水の三重点温度に基づく従来のケルビンの定義によるボルツマン定数の精密測定に各国標準研が精力的に取り組んだ<sup>17),18)</sup>。

ボルツマン定数の測定には、一次温度計が用いられた。(各種一次温度計に関しては次章で解説する。)先に示した CVGT であれば、 $p(T)$ 、 $V$ 、 $N$  の測定値と (3) 式を用い、熱力学温度  $T$  が精度よく分かっている状態の測定に適用することによりボルツマン定数  $k$  の値を測定することができた。このため、温度の実現不確かさが最も小さい水の三重点温度における測定が行われた。

$k$  の値は様々な測定データを総合して求めた不確かさを持つ値として Committee on Data for Science and Technology (CODATA、科学技術データ委員会) の推奨値に与えられてきた<sup>19)</sup>。ケルビンの定義改定が本格的に議論されるようになった 2005 年当時、CODATA によるボルツマン定数の推奨値の標準不確かさは  $1.7 \times 10^{-6}$  であり、水の三重点温度の再現性と比べて一桁近く大きかった。そこで、定義改定に向けてボルツマン定数  $k$  の値がクリアすべき次の 2 つの条件が 2014 年の第 27 回 CCT 会議で採択された(勧告 T1)<sup>2)</sup>。

- 1)  $k$  の CODATA 調整値の不確かさが  $1 \times 10^{-6}$  (1 ppm) を下回ること。
- 2)  $k$  の値の決定が少なくとも二つの根本的に異なる方法に基づいており、それぞれ少なくとも一つの結果は  $3 \times 10^{-6}$  (3 ppm) より小さい相対標準不確かさを持つこと。

2017 年に報告された CODATA の  $k$  の調整値とその算出に寄与した測定結果を図 3 に示す<sup>19)</sup>。ここに示すとおり、 $k$  の値の相対標準不確かさは  $0.37 \times 10^{-6}$  であり、第一の条件が満たされた。音響気体温度計 (Acoustic Gas Thermometer, AGT) を用いた測定結果が最も小さな不確かさを得ている。長年、球形共鳴器を用いた 1988 年の米国標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST)<sup>20)</sup> の測定が最も不確かさが小さかったが、疑球形音響共鳴器を用いた 2011 年のフランス計量研究所 - 工芸院 (Laboratoire National de Métrologie et d'Essais - Conservatoire national des arts et métiers, LNE-Cnam)

の報告の標準不確かさが 1 ppm に迫り、それを反映した CODATA 2010 の推奨値は 1 ppm を満たした。さらに LNE-Cnam は 2015 年には測定ガスの Ar を <sup>4</sup>He に変更し、液体ヘリウムのコールドトラップにより不純物を除去するとともに残留 <sup>3</sup>He を精密に質量分析することで不確かさを低減し、2017 年には共鳴器を 0.5 L から 3 L に大型化して不確かさ 0.6 ppm を達成した<sup>21)</sup>。2013 年の英国国立物理学研究所 (National Physical Laboratory, NPL) の報告も 1 ppm を下回ったものの、当初 LNE-Cnam の値との間に不一致があった。その後、Ar ガスの同位体組成に関する新たな測定により報告値が 2017 年に改訂され、良好な一致を得るとともに 0.7 ppm の不確かさを報告している<sup>22)</sup>。これ以外では微妙に軸をずらした球体共鳴器を用いたイタリア計量研究所 (Istituto Nazionale de Ricerca Metrologica, INRiM)<sup>23)</sup> の結果、および円筒形の共鳴器を用いた中国計量科学研究院 (National Institute of Metrology, NIM)<sup>24)</sup> の結果もボルツマン定数  $k$  の調整値の算出に寄与している。

一方、AGT 以外の温度計による測定では、ドイツ物理工学研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, PTB) による誘電率気体温度計 (Dielectric Constant Gas Thermometer, DCGT) を用いた測定で 2013 年には 4.3 ppm (2015 年には圧力測定の不確かさを再解析して 4.0 ppm) の不確かさが報告されており<sup>25)</sup>、2017 年には三組の異なるキャパシタの結果を用いることで 1.9 ppm の不確かさが達成されている<sup>26),27)</sup>。さらに、NIM と NIST のチームによるジョンソン雑音温度計 (Johnson Noise Thermometer, JNT) を用いた測定では

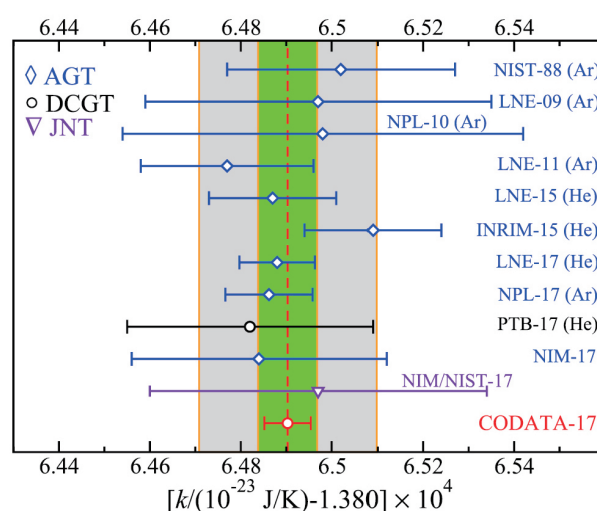


図 3 2017 年 CODATA のボルツマン定数の調整値およびその算出に用いられたデータ<sup>19)</sup>;年代順。中央のバンドは  $\pm 5 \times 10^{-7}$ 、外側のバンドは  $\pm 15 \times 10^{-7}$  を表す。各データのキャプションは測定機関、年、および用いられた気体の種類。

2015年に3.6 ppm あった不確かさが2.7 ppmに低減された<sup>28)</sup>。測定帯域幅の拡大と100日間におよぶ積分時間が寄与している。なお、産業技術総合研究所(産総研)においても超電導集積回路を用いた独自技術によるJNTの開発が行われ、不確かさが10.2 ppmで、ボルツマン定数の調整値との一致が確認されている<sup>29)</sup>。以上により定義改定のための第二の条件も、二つならず三つの根本的に異なる手法に基づく測定により満たされた。

以上の結果を受け、2018年の第26回CGPMで新定義が決議された<sup>1)</sup>ことは冒頭で述べたとおりである。このようにして求められたボルツマン定数の値は $1.380\,649\,03 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$ 、その不確かさは $0.000\,000\,51 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$ (相対標準不確かさで $0.37 \times 10^{-6}$ 、水の三重点温度で約0.000 1 Kに相当)で、不確かさは水の三重点温度の実現不確かさに近づくことができた。この値からボルツマン定数の定義値を決めたのが前述のケルビンの定義に用いられている値、 $1.380\,649 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$ である。一方、ボルツマン定数が定義値になったかわりに、水の三重点温度の273.16 Kは定義値ではなくなり、約0.000 1 K(相対標準不確かさ $0.37 \times 10^{-6}$ )の不確かさを持つとともに、今後、新しい定義に基づいた熱力学温度測定により精密に求められるものとなった。

### 3. 一次温度計による熱力学温度の測定

前節で理想気体の状態方程式で記述される系を用いる温度計CVGTに言及した。この例のように、熱力学温度と他の独立した量の関係が、温度に依存する係数や不明な係数を含まない状態方程式で記述されるとき、この物理系を用いて他の量の測定から熱力学温度を求めることが可能となる。このような物理系に基づく温度計を一次温度計と呼ぶ<sup>30),31)</sup>。一次温度計でない温度計を二次温度計と呼ぶ。我々が日常使用している白金抵抗温度計、熱電対、サーミスタ、ガラス製温度計などは全て二次温度計である。一次温度計はケルビンの定義に基づき直接熱力学温度を測定できる半面、日常求められる温度測定を行うには再現性や使い勝手の面で適していない。これに対し、二次温度計は一般に使い易く、再現性に優れるものの、一次温度計もしくは一次温度計を用いて決定された温度参照点などで校正して初めて正確な温度測定が可能になる。

現在、主要国の標準研究機関では、先のCVGT以外にもいくつかの一次温度計の開発が進められている。その原理を下記にごく簡単に説明する。なお、より詳細は解説文献<sup>13), 32)</sup>などにあるので、興味のある方にはこちらを参照いただきたい。

#### 1) 音響気体温度計 (Acoustic Gas Thermometer, AGT)<sup>20),24)</sup>

理想気体中の音速の二乗は、下記(4)式で示すように気体を構成する分子の二乗平均速度、ひいては $kT$ に比例する。

$$w^2(T) = \frac{\gamma_0}{m_{\text{gas}}} kT \quad (4)$$

ここで、 $w(T)$ は熱力学温度 $T$ における音速、 $m_{\text{gas}}$ は気体の平均分子質量、 $\gamma_0$ は理想気体の比熱比である。

音速の測定には、多くの場合、金属製の疑球形音響共鳴器が用いられ、この中に測定試料気体のArまたはHeを入れ、マイクロ波共振周波数測定による共鳴器の精密な寸法計測と音響共鳴周波数測定による音速測定が行われる。疑球形を用いるのは、マイクロ波共振三重項ピークを分離し寸法測定精度を高めるためである。

室温付近で用いる一次温度計としては、現在では、AGTが最も高精度であり、ボルツマン定数の決定および室温を含む温度域の熱力学温度と国際温度目盛の差(次節で解説)の精密測定に向けた開発が精力的に行われている。詳細は、レビュー記事<sup>27)</sup>や三澤によるAGTの解説<sup>13)</sup>があるのでそちらを参照されたい。

#### 2) 誘電率気体温度計 (Dielectric Constant Gas Thermometer, DCGT)<sup>17),26)</sup>

定積気体温度計同様、理想気体の状態方程式に基づく温度計である。(3)式の状態方程式において数密度 $N/V$ を誘電率 $\epsilon$ との関係 $\epsilon = \epsilon_0 + \alpha_0 N/V$ を用いて置き換えれば、状態方程式は

$$p(T) = kT(\epsilon - \epsilon_0) / \alpha_0 \quad (5)$$

と書き換えられる。ここで、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率で、その値は真空の透磁率と空中の光速により決められるものであり、 $\alpha_0$ は用いた気体の分子分極率である。圧力変化による気体で満たしたキャパシタの静電容量の変化を測定する。<sup>4</sup>Heガスをを用いた場合、 $\alpha_0$ は第一原理計算により0.1 ppmの不確かさで求められている。したがって、圧力 $p(T)$ と誘電率 $\epsilon$ の測定から熱力学温度 $T$ を求めることができる。

#### 3) ジョンソンノイズ温度計 (Johnson Noise Thermometer, JNT)<sup>28), 29)</sup>

電子の熱運動に起因して抵抗体に生じる熱雑音(ジョンソンノイズ)の測定に基づく温度計である。周波数が十分低い領域では周波数に依存しないホワイトノイズとなり、二乗平均雑音電圧 $\langle U^2 \rangle$ はナイキストの定理に基づき

$$\langle U^2 \rangle(T) = 4kTR\Delta\nu \quad (6)$$

と表すことが出来る。ここで、 $\Delta\nu$ は測定周波数帯域幅、 $R$ は抵抗である。近年、ACジョセフソン接合を利用

した疑似ノイズ源を用い、この疑似ノイズと抵抗体の熱雑音を切り替えて比較測定する技術が開発されている<sup>28),29)</sup>。相関を持つ導線やアンプからの雑音の除去、装置のドリフトの影響排除が可能になるメリットがある。

#### 4) 絶対放射温度計 (Absolute Radiation Thermometer, ART)<sup>32)</sup>

ART は一般の放射温度計と同様に下記プランクの放射則に基づき分光放射輝度  $L_\lambda$  の測定を通じて温度  $T$  を測定する。

$$L_\lambda(T) = \frac{2c^2h}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{ch}{k\lambda T}\right) - 1} \quad (7)$$

ここで、 $c$  は真空中の光速、 $h$  はプランク定数、 $\lambda$  は波長を表す。波長  $\lambda$  は測定光学系で決まり、他は物理定数として与えられる。ただし、分光放射輝度  $L_\lambda$  の測定は容易ではなく、途中光路の損失や光学系の視野サイズ・視野角、さらには検出器の絶対応答特性が不明であり、このままでは可能ではない。このため、一般の放射温度計は既知の温度  $T_0$  での校正を経て測定を行う。すなわち、校正温度  $T_0$  の黒体の分光放射輝度を予め測定し、放射温度計の光検出器が捉える光量信号比から分光放射輝度比  $L_\lambda(T)/L_\lambda(T_0)$  を求める相対測定を行うことで、光路の損失や検出器の絶対応答特性などを相殺し温度  $T$  を求めている。

これに対し、 $L_\lambda(T_0)$  の情報を必要とせずに放射温度計の光検出器が捉える光量信号から  $L_\lambda(T)$  を絶対測定して  $T$  を求めるのが ART である。別途絶対分光放射輝度特性を精密評価した波長可変一様光源を用いて絶対校正する方法などが開発されている<sup>32),33)</sup>。

現状 ART は可視光あるいは近赤外光の波長域で実用化され、約 1000 °C 以上の高温域の熱力学温度測定に適用されている。ケルビンのボルツマン定数による新しい定義に移行するメリットの一つとして、特定の温度域を優遇しないことを挙げた。特に高温域では国際温度目盛を上回る精度が ART による熱力学温度測定で実現されている<sup>34)</sup>。この温度域では筆者らの提案した金属 - 炭素系高温定点群<sup>35)</sup>の開発が進み、2750 °C までの温度域に再現性が 0.2 °C を下回る温度定点が複数得られるようになってきている<sup>36)</sup>。メートル条約加盟主要国および欧州国立標準研究機関協会のワーキンググループ活動として行われた各国が協調して ART による温度値の決定に取り組んだ<sup>37)</sup>結果は 2016 年に公表され<sup>38),39)</sup>、その後、国際度量衡委員会の測温諮問委員会 (Consultative Committee for Thermometry, CCT) のドキュメントにも反映されている<sup>30),40)</sup>。

これら以外にも、気体の吸光スペクトルのドップ

ラーシフトがマックスウェル-ボルツマン分布に従うことを利用するドップラー幅温度計 (Doppler Broadening Thermometer, DBT)<sup>41)</sup>、DCGT と同様の原理に基づき、比誘電率をマイクロ波の屈折率 (すなわち伝搬速度) から求める屈折率気体温度計 (Refractive Index Gas Thermometer, RIGT)、Fermi 分布を利用する光電子分光温度計<sup>42)</sup>、気体の振動回転スペクトルを利用する回転状態分布温度計 (Rotational-state Distribution Thermometry, RDT)<sup>43)</sup> など、各種一次温度計の開発が進められている。

上記の方法により、技術的には熱力学温度の測定は可能であるが、その測定システムは大型であり、取り扱いも複雑である。また、高精度に熱力学温度を測定するためには、一つの温度点においても、一ヶ月を超えるような長期の測定が必要となることが多い。そのため、一つの国で、全ての温度領域において、途切れることなく熱力学温度を測定出来るようなシステムは未だ構築されていない。また、温度計測における再現性に関しては、白金抵抗温度計のような二次温度計の方が、現時点でも良いという現状がある。そのため、現場での温度計測のためには、より使い易く、かつ、再現性が良い、実用的な温度の標準が必要となっている。次節で紹介する国際温度目盛は、その実用的な温度標準であり、国際的に広く普及している。

## 4. 熱力学温度の近似：国際温度目盛

Ar や酸素などの三重点、各種純金属の凝固温度や He および H<sub>2</sub> の蒸気圧点などのような物質の相転移温度の高い再現性を利用した温度計校正用の参照点のことを温度標準の世界では「温度定点」と呼ぶ。

温度定点の熱力学温度は、前章で紹介した一次温度計で測定される。2章で述べたようにボルツマン定数の決定という目的のため各国標準研究機関が研究開発に注力した結果、水の三重点温度では 1ppm を下回る精度で熱力学温度の測定が可能になった。しかし、他の温度では一次温度計の測定精度は、例えば、Ar や酸素などの三重点などの再現性に未だ到達していない。熱力学温度により途切れのない温度目盛を一つの国で実現するのも、まだ出来ていない状況である。このため、前章で述べたとおり、現場での温度計測のためには、より使い易く、かつ、再現性が良い、実用的な温度の標準が必要である。

そこで、温度定点を活用し、白金抵抗温度計など再現性の優れている二次温度計を用いた国際温度目盛が、実用的な温度標準として、メートル条約の下で古くから国際協約として定められてきた<sup>44)</sup>。国際温度目盛は複数の温度定点を定義定点としその温度

値を不確かさを持たない定義値として与え、さらにこれら定点間を補間する温度計（補間計器）と補間式を定めることで途切れのない目盛を定義している。

現在用いられている 1990 年国際温度目盛 (ITS-90)<sup>3)</sup>、および、2000 年に行われた低温域拡張である暫定低温度目盛 (Provisional Low Temperature Scale (PLTS-2000 目盛)<sup>45)</sup> を合わせると、下限温度 0.9 mK から目盛が定義されている。高温側は放射温度計を計器とし、プランクの放射則に基づく定点からの補外で定義されており、上限はない。ITS-90 の定義に用いられる定点温度（概略値）と補間計器および定義の温度レンジ・サブレンジを模式的に図 4 に示す。

先に述べたように、国際温度目盛は約 20 年に一度、大幅に改訂されてきた。これまでの目盛改訂では、まず、既存の温度定点がより性能の優れたものと入れ替えられるとともに新しい温度定点が追加されてきた<sup>47)</sup>。例えば、1948 年の国際温度目盛の改訂では、温度定点として、氷点、氷点よりも 0.01°C 高い水の三重点に置き換えられた。1990 年の改訂では、金の凝固点（約 1064 °C）の約 20 °C 高温側に銅の凝固点（約 1085 °C）が追加されるなどした。時の経過とともに一次温度計の測定技術が向上し、データの蓄積も多くなり、国際温度目盛と熱力学温度の不一致が顕著になってくる。この不一致を解消するように、温度定点の定義値と、温度定点間を補間する補間計器・補間方法の改訂がおこなわれた。

ITS-90 が導入された際には、例えば金の凝固点温度が -0.25 °C 動くこととなった。熱力学温度の最良近似になるように補間方法も見直され、例えば、ITS-90 以前では、水の沸点が 100 °C であったが、ITS-90 の改訂で水の沸点は定義定点でなくなるとともに、その値は 99.974 °C と 0.026 °C 低くなった。また、ITS-90

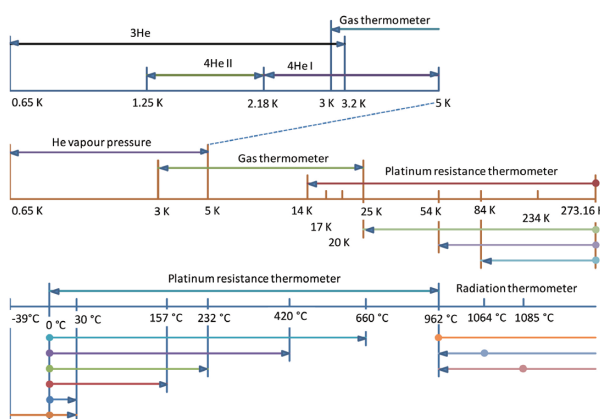


図 4 ITS-90 の構成 (BIPM の許可により転載)<sup>46)</sup>：定義定点および補間計器。補間計器のレンジの重複、サブレンジの選択肢を許すことで定義の柔軟性を持たせている。定点温度は概略値。

以前は高温域の補間計器として熱電対が用いられていたが、銀の凝固点 (961.78 °C (1234.93 K)) を境に白金抵抗温度計と放射温度計でカバーされる定義となり、熱電対は国際温度目盛の補間計器ではなくなった。

1990 年に改訂が行われてからは、約 30 年に亘って現在の国際温度目盛 ITS-90 が使われているが、ITS-90 ではその施行後の研究により、水の三重点、平衡水素の三重点、および、ネオンの三重点など、その定義定点の温度が同位体組成により影響を受けるといった問題があった<sup>9)</sup>。ITS-90 が定められてから約 20 年経過した頃、その問題を解決するように、まず、水の三重点と平衡水素の三重点を実現する同位体組成が定義された<sup>48)</sup>。その後、ネオンの三重点を実現する同位体組成が定義された<sup>49)</sup>。それらの同位体組成の定義は、最新の研究結果を基に CCT によりとりまとめられ、ITS-90 自身を改訂せずに、ITS-90 の技術附属書 (Technical Annex) として Web 上で公開され、必要に応じて更新がされている。現在の最新のものは 2017 年 6 月 28 日付けのものである<sup>50)</sup>。

この他にも、ITS-90 には様々な課題があることが指摘されている<sup>34), 46)</sup>。一つは、ITS-90 と 1 K 以下の暫定低温度目盛 PLTS-2000 を融合して一つの国際温度目盛にすることである。次に、ITS-90 の 0 °C 以下の温度目盛を実現するのに必須の温度定点である水銀の三重点 (-38.8344 °C (234.3156 K)) に課題がある。これは、水銀の水俣条約に伴い、水銀自体の取り扱いが国際的に難しくなっていることに関係している。また、白金抵抗温度計で定義されている Ag の凝固点 (660.323 °C (933.473 K)) から Ag の凝固点の温度域は高温に曝される温度計の安定性に課題がある<sup>51)</sup>。さらに、962 °C 以上の放射温度計で定義されている温度域では銅の凝固点 (1084.62 °C (1357.77 K)) から高温には温度定点が定義に用いられていないため、温度が高くなるにしたがって目盛実現精度が劣化するという課題がある。

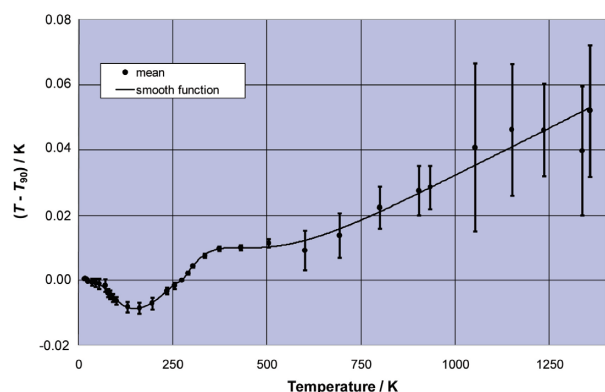
この他、ITS-90 の本質的な課題として、定義が唯一とまらない「ノンユニークネス」がある<sup>52)</sup>。ITS-90 は定義実現方法に柔軟性を持たせることを意図して同じ温度に対し複数の定義が重複して存在する構成を採用している (図 4 参照)。ノンユニークネスとは目盛定義そのもの持つ曖昧さであり、補間計器を用いた定義に基づく限り避けられない本質的な課題である。温度域によっては目盛実現技術の向上によりノンユニークネスの大きさが目盛の実現不確かさの支配的な要因となり、より高精度な温度計測を行うためには、ノンユニークネスの低減が求められる状況になりつつある。

国際温度目盛は熱力学温度の最良近似の温度目盛となるよう、最新の研究結果を基に改訂をしながら、再現性の良い温度定点と二次温度計により維持されてきた。一方、CCTでは各国標準研究機関による一次温度計を用いた熱力学温度とITS-90の差 ( $T - T_{90}$ ) の測定結果を集める作業を継続的に行っている。改訂から20年以上経過し、その間の測定結果をグラフ化したのが図5である<sup>53)</sup>。ITS-90と熱力学温度の差として、例えば室温近辺でITS-90は熱力学温度と約0.004 Kずれていることが明らかになってきた。

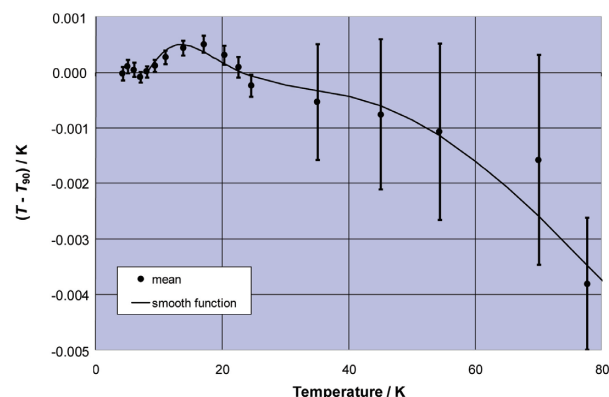
これらの課題を抱えるITS-90であるが、ケルビンの定義改定という重大な出来事が決着したことで、今後、上記ITS-90の課題の解決に向けた研究や、熱力学温度とITS-90の差の精密測定が進んでゆくと考える。

## 5. 今後の見通しと社会へのインパクト

先の章で説明したように、一般的に広く使われている温度計の温度目盛は、実用的な温度標準である



a) 全温度域の概観



b) 80 K 以下の拡大

**図5**  $T - T_{90}$  の推定値 (BIPM の許可により転載)<sup>53)</sup>: 黒丸は各温度における測定の平均、エラーバーは標準不確かさ。実線の平滑関数は黒丸をフィッティングして得られた。不確かさの範囲を超えたITS-90の熱力学温度からのかい離が明確になってきた。

国際温度目盛に従っており、その国際温度目盛は、これまで、熱力学の最良近似の温度目盛として定められている。現在使われている国際温度目盛ITS-90の実現方法は文書“*Mise en pratique for the definition of the kelvin*”に記載されていたが、今回のSI単位の定義改定に伴い、新しい定義に従って熱力学温度を実現するための方法が別途追記され、改訂版“*Mis-en-pratique for the definition of the kelvin in the SI*”が2019年5月20日に発行された<sup>30)</sup>。この改訂版には、ITS-90に関しては、下記のように明記されている<sup>30)</sup>。

「国際温度目盛で与えられた定点温度は、それぞれの温度値に関して厳密であり（不確かさはない）、固定値である（目盛が生存している間、値は変わらない）。結果として、ボルツマン定数によるケルビンの定義改定は、国際温度目盛の温度値または実現の不確かさに影響を与えない。」

すなわち、今回のSIにおけるケルビンの定義改定に関して、実用的な温度標準であるITS-90は影響されることはない。このため、ITS-90に基づく温度計を用いている一般ユーザにとっては、その測定結果は、定義改定によって直ちに影響を受けることはない。

一方、ITS-90において放射温度計では、銅の凝固点から高温側にはITS-90の温度定点がないため、温度が高くなるにしたがって目盛実現の精度が劣化するという課題があった。3章で述べたように、962 °C以上の高温域では既に一次温度計の精度がITS-90の精度を上回ってきているとともに、定義改定により、高温域では新しい定義に従った方法で熱力学温度に基づいた温度計測が行い易いというメリットがある。また、産総研が962 °C以上の高温域で開発してきた金属-炭素系高温定点群は、その熱力学温度値も公表されている<sup>40)</sup>。このため、962 °C以上の放射温度計の標準供給では、金属-炭素系高温定点群を使うことで、温度目盛の不確かさを低減出来るとともに、熱力学温度に基づいた温度目盛として、放射温度計の標準供給が可能となる技術が確立されている。従来のITS-90に基づく放射温度計による高温温度計測よりも、不確かさが低減出来るというインパクトは大きく、国際的にも、962 °C以上温度域の放射温度計の標準供給は、熱力学温度に基づく方法へと移行していく動きが既に始まっている。

この他、約20 Kよりも低い温度域では、第3章で紹介した、ジョンソンノイズ温度計の他にクーロンブロード温度計により、新定義に基づく温度計測が行いやすく、熱力学温度に基づいて、標準供給や温度計測が行われていく可能性が高いと考えられて



いる<sup>34)</sup>。近年、リニアモーターカーなどの超伝導利用や、新エネルギーとしての液体水素利用など、産業において低温度の温度計測は重要になってきており、その世界的な動向は注視しておく必要がある。

産業や一般生活で広く使われている 20 K から 1235 K (約 962 °C) の温度域においては、依然、熱力学温度の測定の不確かさは ITS-90 に比べると大きく、かつ、熱力学温度の実現には多大な労力が必要となっている。このため、短期的には、国際協約である ITS-90 に基づいて温度計測が継続されていくものと考えられる。

しかし、熱力学温度の測定技術は年々向上しており、熱力学温度と ITS-90 の差は、より明確になってくるものと考えられる。そのため、この温度域では、最新の研究に基づき、ITS-90 から熱力学温度への変換式の精度が向上していくものと期待される。通常の ITS-90 に基づく温度計測から、その変換式により高精度に熱力学温度を導くことが出来るようになれば、熱力学的な現象を元にした研究の発展に寄与するものと考えられる。

ITS-90 には、第 4 章に述べたような課題があり、その課題の解決を目指した研究が、世界各国で現在精力的に行われている。上述の熱力学温度と ITS-90 の差がより高精度に求められた場合には、ITS-90 のその他の課題を解決するのにあわせて、国際温度目盛がより熱力学温度に近づくように改訂される可能性は否定出来ない。しかし、ITS-90 は産業界に広く普及しており、その大幅改訂は、ユーザーへの負担も大きくなってしまいうため、改訂を行う際には、十分な議論と考察が必要と考えられている。

一方、長期的には、熱力学温度の測定技術が向上し、その不確かさが国際温度目盛の不確かさ以下にまで低減され、かつ、その測定技術が国際温度目盛よりも効率的になってきた場合には、20 K から 1235 K (約 962 °C) の温度域においも、熱力学温度に基づく直接的な標準供給が開始されることになる予想される。将来的には、第 3 章で紹介した AGT、JNT、DBT、RDT などの技術が発展することにより、SI の定義に基づいて直接的に熱力学温度により温度計測が出来るような技術が開発されるという可能性もある。新 SI における温度標準や温度計測としては、それが理想型である。その理想型に少しでも近づくべく、国際的な研究・協力が今後も進んでゆくものと期待される。

## 6. 終わりに

SI において、2019 年 5 月 20 日に改定された熱力学温度の単位ケルビンの定義に関して、その改定の背景と、改定に至るまでのボルツマン定数の測定に関

して概要を紹介した。また、熱力学温度の最良近似として国際協約により定められている温度の実用的な標準である、国際温度目盛に関して解説するとともに、その課題についても紹介した。今回の熱力学温度の単位ケルビンの定義改定は、国際温度目盛には影響しないため、一般ユーザーの温度計測へは直ちに影響を及ぼすことはない。

その一方で、20 K より低温域、および、1235 K (約 962 °C) よりも高温域では、今回の定義改定により、熱力学温度が活用しやすくなり、特に、高温域での放射温度計を用いた温度計測では、世界的に熱力学温度に基づくものへと移行が始まりつつあることを紹介した。温度計のユーザーが最も多い 20 K から 1235 K (約 962 °C) までの温度域においては、標準供給や温度計測を熱力学温度に基づいて行うという理想的な体系に、未だ到達していない。そのため、今回の定義改定は、より理想的な温度標準（次世代標準）や温度計測を目指した研究の幕開けとなっている。理想型に到達するには、長い道のりが必要であることは想像に難くないが、今後もより良い標準や計測技術を開発・維持・供給し、社会に貢献するために、努力を続ける必要があると考えている。

## 参考文献

- 1) The International System of Units (SI), <https://www.bipm.org/en/measurement-units/> (2019) (2019 年 5 月 20 日確認)
- 2) CCT: CCT:Recommendation to the CIPM T1 2014 On a new definition of the kelvin (2014) [https://www.bipm.org/cc/CCT/Allowed/Summary\\_reports\\_and\\_strategy/RECOMMENDATION\\_web\\_version.pdf](https://www.bipm.org/cc/CCT/Allowed/Summary_reports_and_strategy/RECOMMENDATION_web_version.pdf) (2019 年 12 月 11 日確認)
- 3) H. Preston-Thomas: The international temperature scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia*, **27**-1, 3/10 (1990) 1990 年国際温度目盛 (ITS-90) [日本語訳], 計量研究所報告, **40**, 60/69 (1991)
- 4) The International System of Units (SI), 9th edition, Bureau International des Poids et Mesures (2019), <https://www.bipm.org/utis/common/pdf/si-brochure/ SI-Brochure-9-EN.pdf> (2019 年 12 月 11 日確認)
- 5) The International System of Units, 8<sup>th</sup> edition, Bureau International des Poids et Mesures (2006)
- 6) M. Stock *et al.*: Final report on CCT-K7 key comparison of water triple point cells (2006) [https://www.bipm.org/utis/common/pdf/final\\_reports/T/K7/CCT-K7.pdf](https://www.bipm.org/utis/common/pdf/final_reports/T/K7/CCT-K7.pdf) (2019 年 12 月 6 日確認)
- 7) 1990 年国際温度目盛りに関する補足情報 [日本語訳], 計量研究所報告, **41**, 307/358 (1992)
- 8) J. V. Nicholas, T. D. Dransfield and D. R. White: Isotopic composition of water used for triple point of water cells: *Metrologia*, **33**, 265/267 (1996)
- 9) 中野 亨: 温度定点の同位体効果とその不確かさへの寄与に関する調査研究: 計量研究所報告 **49**, 183/195 (2000)
- 10) D. R. White, T. D. Drasfield, G. F. Strouse, W. L. Tew, R. L.

- Rusby and J. Gray: Effects of heavy hydrogen and oxygen on the triple-point temperature of water, in: *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, **7**, 221/226 (2003) and references therein
- 11) K. D. Hill: Is there a long-term drift in triple point of water cells?, *Metrologia*, **38**, 79/82 (2001)
  - 12) G. F. Strouse and M. Zhao: The impact of isotopic concentration, impurities, and cell aging on the water triple-point temperature: *Int. J. Thermophys.*, **28**, 1913/1922 (2007)
  - 13) 三澤哲郎：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，産総研計量標準報告，**9**，75/98 (2014)
  - 14) W. Cencek, M. Przybytek, J. Komasa, J. B. Mehl, B. Jeziorski and K. Szalewicz: Effects of adiabatic, relativistic, and quantum electrodynamics interactions on the pair potential and thermophysical properties of helium, *J. Chem. Phys.*, **136**, 2303 (2012)
  - 15) O. Tamura, S. Yakasu, T. Nakano and H. Sakurai: Constant-volume gas thermometry with different helium-3 gas densities at NMIJ/AIST, *Int. J. Thermophys.*, **32**, 1366/1377 (2011)
  - 16) T. Nakano, T. Shimazaki and O. Tamura: Reproducibility of the helium-3 constant-volume gas thermometry and new data down to 1.9 K at NMIJ/AIST, *Int. J. Thermophys.*, **38**, 105 (2017)
  - 17) J. Fischer *et al.*: The Boltzmann project, *Metrologia*, **55**, R1/R20 (2018)
  - 18) M. R. Moldover, R. M. Gavioso, J. B. Mehl, L. Pitre, M. de Podesta and J. T. Zhang: Acoustic gas thermometry, *Metrologia*, **51**, R1/R19 (2014)
  - 19) D. B. Newell *et al.*: The CODATA 2017 values of  $h$ ,  $e$ ,  $k$ , and  $N_A$  for the revision of the SI, *Metrologia*, **55**, L13/L16 (2018)
  - 20) M. R. Moldover, J. P. M. Trusler, T. J. Edwards, J. B. Mehl and R. S. Davis: Measurement of the universal gas constant  $R$  using a spherical acoustic resonator, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 249/252 (1988)
  - 21) L. Pitre *et al.*: New measurement of the Boltzmann constant  $k$  by acoustic thermometry of helium-4 gas, *Metrologia*, **54**, 856/873 (2017)
  - 22) M. de Podesta *et al.*: Re-estimation of argon isotope ratios leading to a revised estimate of the Boltzmann constant, *Metrologia*, **54**, 683/692 (2017)
  - 23) R. M. Gavioso, D. Ripa Madonna, P. P. M. Steur, C. Gaiser, D. Truong, C. Guianvarc'h, P. Tarizzo, F. M. Stuart and R. Dematteis: A determination of the molar gas constant  $R$  by acoustic thermometry in helium, *Metrologia*, **52**, S274/S304 (2015)
  - 24) X. J. Feng, J. T. Zhang, H. Lin, K. A. Gillis, J. B. Mehl, M. R. Moldover, K. Zhang and Y. N. Duan: Determination of the Boltzmann constant with cylindrical acoustic gas thermometry: new and previous results combined, *Metrologia*, **54**, 748/762 (2017)
  - 25) C. Gaiser, T. Zandt, B. Fellmuth, J. Fischer, O. Jusko and W. Sabuga: Improved determination of the Boltzmann constant by dielectric-constant gas thermometry, *Metrologia*, **50**, L7/L11 (2013)
  - 26) C. Gaiser, B. Fellmuth, N. Haft, A. Kuhn, B. Thiele-Krivoi, T. Zandt, J. Fischer, O. Jusko and W. Sabuga: Final determination of the Boltzmann constant by dielectric constant gas thermometry, *Metrologia*, **54**, 280/289 (2017)
  - 27) P. J. Mohr, D. B. Newell, B. N. Taylor and E. Tiesinga: Data and analysis for the CODATA 2017 special fundamental constants adjustment, *Metrologia*, **55**, 125/146 (2018)
  - 28) J. Qu *et al.*: An improved electronic determination of the Boltzmann constant by Johnson noise thermometry, *Metrologia*, **54**, 549/558 (2017)
  - 29) C. Urano, K. Yamazawa and N-H. Kaneko: Measurement of the Boltzmann constant by Johnson noise thermometry using a superconducting integrated circuit, *Metrologia*, **54**, 847/855 (2017)
  - 30) CCT: *Mise-en-pratique* for the realization of the kelvin in the SI  
<https://www.bipm.org/utils/en/pdf/si-mep/SI-App2-kelvin.pdf> (2019年12月6日確認)
  - 31) 計測自動学会温度計測部会編：温度計測 基礎と応用，コロナ社 (2018)
  - 32) 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**，423/440 (2013)
  - 33) Y. Yamaguchi, Y. Yamada and J. Ishii: Supercontinuum-source-based facility for absolute calibration of radiation thermometers, *Int. J. Thermophys.*, **36**, 1825/1833 (2015)
  - 34) G. Machin: The kelvin redefined, *Meas. Sci. Technol.*, **29**, 022001 (2018)
  - 35) 山田善郎：金属-炭素共晶を用いた高温度標準の動向，計測と制御，**42**，918/921 (2003)
  - 36) N. Sasajima *et al.*: Performance of WC-C peritectic and Ru-C eutectic fixed points, *Metrologia*, **56**, 055010 (2019)
  - 37) G. Machin *et al.*: A concerted international project to establish high-temperature fixed points for primary thermometry, *Int. J. Thermophys.*, **28**, 1976/1982 (2007)
  - 38) E. R. Woolliams *et al.*: Thermodynamic temperature assignment to the point of inflection of the melting curve of high-temperature fixed points, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **374**: 20150044 (2016)
  - 39) D. H. Lowe *et al.*: The equilibrium liquidus temperatures of rhenium-carbon, platinum-carbon and cobalt-carbon eutectic alloys, *Metrologia*, **54**, 390/398 (2017)
  - 40) CCT: Guide on Secondary Thermometry, Specialized Fixed Points above 0 °C,  
<https://www.bipm.org/utils/common/pdf/ITS-90/Specialized-FPs-above-0C.pdf> (2018)
  - 41) C. Lemarchand, S. Mejri, P. L. T. Sow, M. Triki, S. K. Tokunaga, S. Briauudeau, C. Chardonnet, B. Darquié and C. Daussy: A revised uncertainty budget for measuring the Boltzmann constant using the Doppler broadening technique on ammonia, *Metrologia*, **50**, 623/630 (2013)
  - 42) I. Kinoshita, E. Kobayashi and J. Ishii: Preliminary experiments of photoelectron thermometry, in *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, **8**, AIP Conf. Proc. 1552, (C. W. Meyer ed.) 915/919 (2013)
  - 43) Y. Shimizu, S. Okubo, A. Onae, K. M. T. Yamada and H. Inaba: Molecular gas thermometry on acetylene using dual-comb spectroscopy: analysis of rotational energy distribution, *Appl. Phys. B*, 124:71 (2018)
  - 44) 山田善郎：ケルビンのボルツマン定数に基づく定義もたらす未来の温度測定，計測と制御，**58**，349/354 (2019)

- 45) Procès-Verbaux du Comité International des Poids et Mesures, 89th meeting, 129/130 (2000)  
<http://www.bipm.org/utls/en/pdf/PLTS-2000.pdf>
- 46) Guide to the Realization of the ITS-90 1. Introduction  
[https://www.bipm.org/utls/common/pdf/ITS-90/Guide\\_ITS-90\\_1\\_Introduction\\_2018.pdf](https://www.bipm.org/utls/common/pdf/ITS-90/Guide_ITS-90_1_Introduction_2018.pdf)
- 47) 櫻井弘久：温度とは何か，コロナ社（1992）
- 48) B. Fellmuth, L. Wolber, Y. Hermier, F. Pavese, P. P. M. Steur, I. Peroni, A. Szmyrka-Grzebyk, L. Lipinski, W.L. Tew, T. Nakano, H. Sakurai, O. Tamura, D. Head, K. D. Hill and A. G. Steele: Isotopic and other influences on the realization of the triple point of hydrogen, *Metrologia*, **42**, 171/193 (2005)
- 49) F. Pavese, P. P. M. Steur, Y. Hermier, K. D. Hill, J. S.Kim, L. Lipinski, K. Nagao, T. Nakano, A. Peruzzi, F. Sparasci, A. Szmyrka-Grzebyk, O. Tamura, W. L. Tew, S. Valkiers and van Geel J. : Dependence of the triple point temperature of neon on isotopic composition and its implications for the ITS-90, In: *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, 192/197 (2013)
- 50) Technical Annex for the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)  
[https://www.bipm.org/utls/en/pdf/MeP\\_K\\_Technical\\_Annex.pdf](https://www.bipm.org/utls/en/pdf/MeP_K_Technical_Annex.pdf)
- 51) J. V. Widiatmo, K. Harada and K. Yamazawa: Characterization of high-temperature platinum resistance thermometers at silver point, *Int. J. Thermophys*, **38**, 43 (2017)
- 52) Guide to the Realization of the ITS-90 5. Platinum Resistance Thermometry  
[https://www.bipm.org/utls/common/pdf/ITS-90/Guide\\_ITS-90\\_5\\_SPRT\\_2018.pdf](https://www.bipm.org/utls/common/pdf/ITS-90/Guide_ITS-90_5_SPRT_2018.pdf)
- 53) Estimates of the Differences between Thermodynamic Temperature and the ITS-90 (2010)  
[https://www.bipm.org/utls/common/pdf/ITS-90/Estimates\\_Differences\\_T-T90\\_2010.pdf](https://www.bipm.org/utls/common/pdf/ITS-90/Estimates_Differences_T-T90_2010.pdf)